

**ΕΘΝΙΚΟ ΚΑΙ ΚΑΠΟΔΙΣΤΡΙΑΚΟ
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ
ΤΜΗΜΑ
ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑΣ, ΙΣΤΟΡΙΑΣ ΚΑΙ
ΘΕΩΡΙΑΣ ΤΗΣ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ**

**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΤΜΗΜΑ
ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΩΝ ΜΑΘΗΜΑΤΙΚΩΝ
ΚΑΙ ΦΥΣΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ Α.Κ.Ε.Δ.**

**ΔΙΑΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΑΚΟ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ
«Ιστορία και Φιλοσοφία των Επιστημών και της Τεχνολογίας»**

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

**ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΚΑΙ ΑΚΡΙΒΕΙΑ ΣΤΗ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΤΟΥ
19^{ΟΥ} ΑΙΩΝΑ: Η ΠΕΡΙΠΤΩΣΗ ΤΩΝ GEORGE DOWNING LIVEING
ΚΑΙ JAMES DEWAR**

ΚΟΛΛΙΑ ΓΕΩΡΓΙΑ

ΑΘΗΝΑ, 2013

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΣΥΜΒΟΥΛΕΥΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Γαβρόγλου Κ., καθηγητής Ε.Κ.Π.Α (Επιβλέπων Καθηγητής).

Αραμπατζής Θ., αναπληρωτής καθηγητής Ε.Κ.Π.Α.

Χριστιανίδης, Γ., αναπληρωτής καθηγητής Ε.Κ.Π.Α.

ΕΠΤΑΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Γαβρόγλου Κ., καθηγητής Ε.Κ.Π.Α.

Δημητρακόπουλος, Κ., καθηγητής Ε.Κ.Π.Α.

Αραμπατζής Θ., αναπληρωτής καθηγητής Ε.Κ.Π.Α.

Χριστιανίδης, Γ., αναπληρωτής καθηγητής Ε.Κ.Π.Α.

Τύμπας, Αρ., αναπληρωτής καθηγητής Ε.Κ.Π.Α.

Παпанελοπούλου, Φ., λέκτορας Ε.Κ.Π.Α.

Αραποστάθης, Σ., λέκτορας Ε.Κ.Π.Α.

Η έγκριση της παρούσας διατριβής από την Εξεταστική Επιτροπή και το τμήμα Μεθοδολογίας, Ιστορίας και Θεωρίας της Επιστήμης του Πανεπιστημίου Αθηνών δεν προϋποθέτει και την αποδοχή των απόψεων του συγγραφέα (Νόμος 5343/1932, Άρθρο 202, παρ. 2).

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Κόλλια Γεωργία: Μετρήσεις και ακρίβεια στη φασματοσκοπία του 19^{ου} αιώνα: η περίπτωση των George Downing Liveing και James Dewar.
(Με την επίβλεψη του κ. Γαβρόγλου Κώστα, Καθηγητή)

Η ακρίβεια υπήρξε μία από τις θεμελιώδεις αρχές πάνω στις οποίες συγκροτήθηκε η επιστήμη του 19^{ου} αιώνα· περίοδος κατά την οποία αναπτύχθηκε, επίσης, η φασματοσκοπία. Το θέμα της παρούσας διδακτορικής διατριβής αφορά στη σημασία της ακρίβειας των μετρήσεων στο φασματοσκοπικό έργο των χημικών George Downing Liveing και James Dewar. Η θέση που υποστηρίζουμε είναι πως οι Liveing και Dewar ως χημικοί ακολούθησαν μία περισσότερο ποιοτική, παρά ποσοτική, προσέγγιση στην έρευνα των φασμάτων, προσανατολισμένη στην εξυπηρέτηση των πρακτικών αναγκών του χημικού εργαστηρίου· δηλαδή, μία προσέγγιση που έδινε μεγαλύτερη έμφαση στην περιγραφή των μορφολογικών χαρακτηριστικών και την ταυτοποίηση των φασμάτων, παρά στον ακριβή προσδιορισμό των μηκών κύματος των φασματικών τους γραμμών, ο οποίος αποτελούσε κατεξοχήν δραστηριότητα των φυσικών.

Λέξεις – Κλειδιά: φάσμα, φασματοσκοπική ανάλυση, φασματικές γραμμές, φωτογραφία, πρίσματα, επιστημονικές κοινότητες, πειραματισμός.

ABSTRACT

Georgia Kollia: Measurements and precision in nineteenth-century spectroscopy:

George Downing Liveing and James Dewar; a case study.

(Under the supervision of Gavroglu Kostas, Professor)

Precision was a fundamental principle upon which nineteenth-century science was established; a period of time during which spectroscopy was also developed. The subject of this doctoral thesis is about the importance of accurate measurements in the spectroscopic work of the two Cambridge chemists, George Downing Liveing and James Dewar. The conclusion we have reached is that Liveing and Dewar's spectroscopic studies were of a qualitative, rather than a quantitative, nature intending mostly to meet the practical needs of the chemical laboratory; that is putting more emphasis on the description of the general appearance and the identification of spectral lines, rather than on taking exact measurements of their wavelengths, which was mostly a physicist's field of expertise.

Key – Words: spectrum, spectroscopic analysis, spectral lines, photography, prisms, scientific communities, experimentation.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Ευχαριστώ όλους, όσοι βοήθησαν στην ολοκλήρωση της παρούσας διδακτορικής διατριβής. Ιδιαίτερα, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή και την συμβουλευτική επιτροπή.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ	iii
ABSTRACT	iv
ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ	v
ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ	vi
ΕΙΣΑΓΩΓΗ	1
1.ΤΟ ΙΣΤΟΡΙΚΟ ΠΛΑΙΣΙΟ: Η ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΤΟΥ 19^{ΟΥ} ΑΙΩΝΑ	3
1.1 ΝΕΥΤΩΝ: «ΤΟ ΚΡΙΣΙΜΟ ΠΕΙΡΑΜΑ»	3
1.2 Η ΑΝΑΚΑΛΥΨΗ ΤΩΝ ΓΡΑΜΜΩΝ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ	5
1.3 Η ΑΝΑΚΑΛΥΨΗ ΤΟΥ ΑΟΡΑΤΟΥ ΦΑΣΜΑΤΟΣ: ΤΟ ΥΠΕΡΙΩΔΕΣ ΚΑΙ ΤΟ ΥΠΕΡΥΘΡΟ	29
1.4 ΟΙ ΕΡΜΗΝΕΙΕΣ ΤΗΣ ΦΥΣΗΣ ΤΩΝ ΦΑΣΜΑΤΩΝ	33
1.4.1 Η ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΘΕΩΡΙΑ ΤΩΝ ΑΕΡΙΩΝ	34
1.4.2 ΟΙ ΕΡΜΗΝΕΙΕΣ ΤΩΝ ΓΡΑΜΜΙΚΩΝ ΦΑΣΜΑΤΩΝ ΚΑΙ ΤΩΝ ΦΑΣΜΑΤΩΝ ΖΩΝΗΣ	37
1.5 Η ΑΝΑΚΑΛΥΨΗ ΤΩΝ ΦΑΣΜΑΤΙΚΩΝ ΣΕΙΡΩΝ	60
1.6 ΤΟ ΦΑΙΝΟΜΕΝΟ ΤΗΣ ΔΙΑΣΠΑΣΗΣ ΤΩΝ ΦΑΣΜΑΤΙΚΩΝ ΓΡΑΜΜΩΝ	90
2. Η ΣΗΜΑΣΙΑ ΤΗΣ ΑΚΡΙΒΕΙΑΣ	93
2.1 Η ΧΑΡΤΟΓΡΑΦΗΣΗ ΤΟΥ ΟΡΑΤΟΥ ΚΑΙ ΥΠΕΡΙΩΔΟΥΣ ΦΑΣΜΑΤΟΣ	94
2.2 Η ΦΩΤΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗ ΤΩΝ ΦΑΣΜΑΤΩΝ	109
2.3 Η ΣΗΜΑΣΙΑ ΤΗΣ ΑΚΡΙΒΕΙΑΣ ΤΩΝ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ ΓΙΑ ΤΟΥΣ ΦΥΣΙΚΟΥΣ ΚΑΙ ΤΟΥΣ ΧΗΜΙΚΟΥΣ ΤΟΥ 19 ^{ΟΥ} ΑΙΩΝΑ	124
2.3.1 Η ΠΕΡΙΠΤΩΣΗ ΤΩΝ LIVEING ΚΑΙ DEWAR	136

3. ΤΑ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΚΑ ΟΡΓΑΝΑ	142
3.1 ΤΟ ΠΡΙΣΜΑΤΙΚΟ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΟ	145
3.2 ΤΟ ΠΛΕΓΜΑ ΔΙΑΘΛΑΣΗΣ	146
3.3 ΤΑ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΚΑ ΟΡΓΑΝΑ ΤΩΝ LIVEING ΚΑΙ DEWAR	153
4. ΤΑ ΦΑΣΜΑΤΑ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ	164
4.1 ΤΑ ΦΑΣΜΑΤΑ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ ΤΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ	165
4.2 ΤΟ ΦΑΣΜΑ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ ΤΟΥ ΟΞΥΓΟΝΟΥ ΚΑΙ ΤΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ ΤΟΥ	181
4.3 ΤΑ ΦΑΣΜΑΤΑ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ ΤΩΝ ΑΛΑΤΩΝ	186
5. ΤΑ ΦΑΣΜΑΤΑ ΕΚΠΟΜΠΗΣ	194
5.1 ΤΟ ΦΑΣΜΑ ΤΟΥ ΦΘΟΡΙΟΥΧΟΥ ΑΣΒΕΣΤΙΟΥ	195
5.2 ΤΑ ΦΑΣΜΑΤΑ ΤΟΥ ΚΑΛΙΟΥ ΚΑΙ ΤΟΥ ΝΑΤΡΙΟΥ	196
5.3 ΤΟ ΦΑΣΜΑ ΤΟΥ ΜΑΓΝΗΣΙΟΥ	198
5.4 ΤΟ ΦΑΣΜΑ ΤΟΥ ΛΙΘΙΟΥ	214
5.5 ΤΟ ΦΑΣΜΑ ΤΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ ΚΑΙ ΤΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ ΤΟΥ	216
5.6 ΤΟ ΦΑΣΜΑ ΤΟΥ ΝΕΡΟΥ	235
5.7 ΤΟ ΦΑΣΜΑ ΤΟΥ ΟΞΥΓΟΝΟΥ	242
5.8 ΤΟ ΦΑΣΜΑ ΤΟΥ ΥΔΡΑΡΓΥΡΟΥ	243
5.9 ΦΑΣΜΑΤΑ ΑΠΟ ΕΚΡΗΞΕΙΣ ΑΕΡΙΩΝ	244
5.10 Η ΤΑΥΤΟΤΗΤΑ ΤΩΝ ΦΑΣΜΑΤΙΚΩΝ ΓΡΑΜΜΩΝ ΤΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ	249
5.11 ΤΑ ΥΠΕΡΙΩΔΗ ΦΑΣΜΑΤΑ ΤΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ	252
5.12 ΤΑ ΦΑΣΜΑΤΑ ΤΩΝ ΑΕΡΙΩΝ ΤΗΣ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑΣ	257
ΕΠΙΛΟΓΟΣ	264
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	265

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

«Τα φάσματα είναι οι γλώσσες των ατόμων. Το κάθε στοιχείο μιλάει πάντα τη χαρακτηριστική και αμετάβλητη γλώσσα του· την ίδια στη γη, όπως και στα πιο μακρινά άστρα. Είναι αυτός ο αμετάβλητος χαρακτήρας τους που μας επιτρέπει να καθορίσουμε τα μήκη κύματος των γραμμών με εξαιρετική ακρίβεια και που υπόσχεται μία μεγάλη βεβαιότητα και επιτυχία στη σύνθεση των αριθμητικών τιμών» (Παρατίθεται στο Leone και Robotti, 2000: 241-242), ανέφερε ο Rydberg το 1900 συνοψίζοντας τις εξελίξεις στο πεδίο της φασματοσκοπίας. Εκατό χρόνια νωρίτερα, ωστόσο, τα πράγματα ήταν πολύ διαφορετικά, καθώς η φασματοσκοπία δύσκολα θα μπορούσε να χαρακτηριστεί ένα συγκροτημένο γνωστικό αντικείμενο (βλ. Hentschel, 2002γ: 589-614). Οι πρώτες φασματοσκοπικές ανακαλύψεις έγιναν στις αρχές του 19^{ου} αιώνα με την παρατήρηση των φασματικών γραμμών από τους φυσικούς στο πλαίσιο των ευρύτερων οπτικών ερευνών τους. Η μελέτη των φασματικών γραμμών παρέμεινε στο πεδίο των φυσικών για περίπου μισό αιώνα κυρίως χάρις στη χρησιμότητά τους σε πρακτικό επίπεδο ως σημείων αναφοράς για την πραγματοποίηση οπτικών μετρήσεων. Η ανακάλυψη, ωστόσο, της φασματοσκοπικής ανάλυσης στα μέσα του αιώνα τράβηξε το έντονο ενδιαφέρον των χημικών, οι οποίοι είδαν στη φασματοσκοπία όχι μόνο μία μέθοδο εύκολης ανάλυσης των χημικών ουσιών μέσω της ταυτοποίησης των ήδη γνωστών χημικών στοιχείων, αλλά και μία μέθοδο ανακάλυψης νέων. Έτσι, οι φασματικές γραμμές άρχισαν να αποκτούν πληροφοριακό περιεχόμενο και να γίνονται, πλέον, οι ίδιες αντικείμενο επιστημονικής μελέτης τόσο από τους χημικούς, όσο και από τους φυσικούς (Gamble, 2002: 635). Η μορφή, το μέγεθος και η θέση τους - σχετική και απόλυτη - αποτελούσαν επιστημονικά δεδομένα, τα οποία μετέδιδαν πληροφορίες όχι μόνο για την ταυτότητα και την κατάσταση των χημικών στοιχείων, αλλά και την εσωτερική δομή των ατόμων που τα αποτελούσαν.

Η παρούσα διατριβή πραγματεύεται το θέμα της ακρίβειας των μετρήσεων στο φασματοσκοπικό έργο των χημικών George Downing Liveing και James Dewar. Η θέση την οποία υποστηρίζουμε είναι πως οι Liveing και Dewar ως χημικοί είχαν υιοθετήσει μία ποιοτική προσέγγιση των φασμάτων που ερευνούσαν, προσανατολισμένη στην εξυπηρέτηση των πρακτικών αναγκών του χημικού

εργαστηρίου. Σ' αυτό το πλαίσιο, η έμφαση δινόταν, κυρίως, στις ποιοτικές περιγραφές των φασμάτων και στους προσεγγιστικούς προσδιορισμούς των θέσεων των φασματικών γραμμών - οι οποίες για τους χημικούς δεν αποτελούσαν παρά ένα βολικό σύστημα αναφοράς και προσανατολισμού μέσα στο φάσμα - και όχι στις απολύτως ακριβείς μετρήσεις των μηκών κύματός τους, δραστηριότητα η οποία, άλλωστε, ανήκε περισσότερο στο πεδίο της φυσικής.

Στη θέση αυτή οδηγηθήκαμε μετά από μία διεξοδική μελέτη του φασματοσκοπικού έργου των Liveing και Dewar, ενταγμένη στο πλαίσιο των γενικότερων εξελίξεων γύρω από τη φασματοσκοπία κατά την περίοδο που οι Liveing και Dewar εκπόνησαν τις φασματοσκοπικές τους έρευνες. Στο πρώτο κεφάλαιο γίνεται μία σύντομη, αλλά περιεκτική επισκόπηση της ιστορίας της φασματοσκοπίας του 19^{ου} αιώνα. Το δεύτερο κεφάλαιο εστιάζει στο ζήτημα της σημασίας της ακριβούς μέτρησης γενικά στη φασματοσκοπία του 19^{ου} αιώνα και ειδικότερα στη στάση των Liveing και Dewar σχετικά με αυτό το θέμα. Το τρίτο κεφάλαιο είναι μία συνοπτική παρουσίαση της εξέλιξης των φασματοσκοπικών οργάνων κατά τον 19^ο αιώνα με έμφαση στις δυνατότητές τους για την πραγματοποίηση ακριβών μετρήσεων. Στο τέταρτο και πέμπτο κεφάλαιο γίνεται μία περιεκτική, θεματικά οργανωμένη, παρουσίαση του συνόλου των φασματοσκοπικών άρθρων των Liveing και Dewar, η οποία ακολουθεί ως αφηγηματικό νήμα την προσέγγισή τους πάνω στο θέμα των ακριβών μετρήσεων των φασματικών γραμμών κατά τη διεξαγωγή των φασματοσκοπικών τους πειραμάτων.

1. ΤΟ ΙΣΤΟΡΙΚΟ ΠΛΑΙΣΙΟ: Η ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΤΟΥ 19^{ΟΥ} ΑΙΩΝΑ

Η παρατήρηση του φωτός και των χρωμάτων ήταν αρκετά διαδεδομένη κατά την περίοδο των αρχαίων χρόνων. Σε πρακτικό επίπεδο η ανάπτυξη της τεχνικής της επεξεργασίας γυαλιού οδήγησε στην κατασκευή τόσο καθαρών φακών, ώστε να μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως πρίσματα για τη διάχυση του φωτός, γεγονός που επέτρεψε σε φιλοσόφους, όπως ο Σενέκας, να συγκρίνουν τα χρωματιστά φάσματα που παράγονταν από αυτά με τα χρώματα του ουρανού τόξου. Ήταν, όμως, μόλις το 15^ο αιώνα που για πρώτη φορά ο Leonardo da Vinci απεικόνισε το φάσμα σε χαρτί για να επεξηγήσει τις λεκτικές περιγραφές του των χρωμάτων του ουρανού τόξου. Ωστόσο, προς το τέλος μόνο του 17^{ου} αιώνα τα πρίσματα άρχισαν να αποκτούν υπόσταση επιστημονικών οργάνων,¹ όταν άρχισαν να χρησιμοποιούνται στα πειράματα φυσικών φιλοσόφων, όπως του René Descartes (1596-1650), για τον καθορισμό των δεικτών διάθλασης του γυαλιού² και του Νεύτωνα, την περίπτωση του οποίου θα εξετάσουμε αναλυτικότερα παρακάτω (Brand,1995:57. Hentschel, 2002_a: 20-21).

1.1 ΝΕΥΤΩΝ: «ΤΟ ΚΡΙΣΙΜΟ ΠΕΙΡΑΜΑ»

Ο Νεύτων (1642-1727) έδειξε έντονο ενδιαφέρον για τη μελέτη του φωτός και κυρίως για το φαινόμενο της διάθλασης. Το 1666 παρατηρώντας μέσω ενός απλού πρίσματος μία δίχρωμη κλωστή μπλε και κόκκινου χρώματος διαπίστωσε ότι οι

¹ Έως τον 17^ο αιώνα τα πρίσματα ή «ο παράδεισος του τρελού», όπως αλλιώς ονομάζονταν, λόγω του παιχνιδίσματος με το φως που δημιουργούσαν, θεωρούνταν απλώς παιχνίδια (Hentschel, 2002_a: 22).

² Τα εν λόγω πειράματα δημοσιεύτηκαν το 1637 στο έργο του με τίτλο *Dioptrique*. Το φαινόμενο της διάθλασης του φωτός, δηλαδή, της αλλαγής ταχύτητας και κατά συνέπεια κατεύθυνσης που υφίσταται το φως, όταν διέρχεται από ένα μέσο σε ένα άλλο, ανακαλύφθηκε για πρώτη φορά το 1621 από τον Snell, ο οποίος διατύπωσε μία σειρά από νόμους για να το περιγράψει. Ακολουθώντας τον Snell, ο Descartes – ο οποίος, όπως και ο Snell, αγνοούσε τότε την σύνθετη φύση του φωτός – επεξεργάστηκε περαιτέρω και δημοσίευσε αυτούς τους νόμους, οι οποίοι ίσχυαν για όλες τις περιπτώσεις διάθλασης και ήταν οι ακόλουθοι: «Η προσπίπτουσα και η διαθλώμενη ακτίνα βρίσκονται εκατέρωθεν της ευθείας γραμμής που διασχίζει κάθετα την επιφάνεια διάθλασης και την τέμνει στο σημείο επαφής» (1^{ος} νόμος) και «ο λόγος του ημίτονου της γωνίας πρόσπτωσης ως προς το ημίτονο της γωνίας διάθλασης είναι σταθερός, όταν η φύση των δύο μέσων είναι ίδια. Ο λόγος αυτός ονομάζεται δείκτης διάθλασης» (2^{ος} νόμος) (Baly, 1905: 2-4).

γραμμές μπλε χρώματος εστίαζαν σε διαφορετικό σημείο από τις κόκκινες. Προκειμένου να συλλέξει συστηματικότερες παρατηρήσεις επί του φαινομένου αυτού, ο Νεύτων διεξήγαγε ένα πείραμα γνωστό και ως «το κρίσιμο πείραμα». Σε ένα σκοτεινό δωμάτιο τοποθέτησε ένα τριγωνικό γυάλινο πρίσμα μέσα σε μια μικρή τρύπα που υπήρχε πάνω σε ένα παραθυρόφυλλο. Μία ακτίνα φωτός διαπερνώντας το παραθυρόφυλλο πέρασε μέσα από την τρύπα και έπεσε πάνω σε μία οθόνη σχηματίζοντας μία σειρά διατεταγμένων χρωματιστών ζωνών, την οποία ο Νεύτων ονόμασε «φάσμα» - *spectrum* από το λατινικό ρήμα *specto* που σημαίνει «βλέπω»³. Μετακινώντας την οθόνη σε διαφορετικές αποστάσεις απέδειξε κατ' αρχάς ότι οι ακτίνες του φωτός διαδίδονταν σε ευθεία γραμμή και όχι εκτελώντας κάποια σπειροειδή κίνηση, όπως υποστήριζε ο Descartes.⁴ Εν συνεχεία, τοποθέτησε ένα ανεστραμμένο πρίσμα ακριβώς δίπλα από το πρώτο με αποτέλεσμα να σχηματιστεί πάνω στην οθόνη η κυκλική τρύπα εισόδου της ακτίνας. Με αυτόν τον τρόπο ο Νεύτων απέδειξε ότι το φάσμα δεν ήταν προϊόν ατελειών του πρίσματος. Απομακρύνοντας το πρίσμα από την οθόνη κατά 22 πόδια το φάσμα επιμηκύνθηκε κατά 5 φορές σε σχέση με το πλάτος του, χωρίς, όμως, να εμφανιστούν άλλα χρώματα. Ο Νεύτων θεώρησε αυτά τα πειραματικά αποτελέσματα ως πειστικές αποδείξεις τόσο της σύνθετης φύσης του λευκού φωτός, όσο και της στοιχειώδους φύσης του χρωματιστού. Αυτή η τοποθέτηση ανέτρεπε ριζικά την καθιερωμένη τότε αντίληψη περί του αντιθέτου: ότι τα χρώματα ήταν παράγωγα του στοιχειώδους λευκού φωτός, όταν αυτό περνούσε μέσα από κάποιο πρίσμα (Hentschel, 2002_a: 25-27. Baly, 1995: 1-2).

Ο Νεύτων διαίρεσε αρχικά το φάσμα σε πέντε βασικά χρώματα (κόκκινο, κίτρινο, πράσινο, μπλε και ιώδες) στα οποία αργότερα πρόσθεσε ακόμη δύο: το πορτοκαλί και το ινδικό κυανούν, και προσπάθησε να θεμελιώσει μια αναλογία ανάμεσα στα χρώματα του φάσματος και την κλίμακα των ήχων στη μουσική. Το πρόβλημα με το οποίο ήρθε αντιμέτωπος ο Νεύτων αφορούσε στην εφαρμογή των

³ Σύμφωνα με μια άλλη εκδοχή ο όρος «φάσμα» προέρχεται από τον όρο *spectre* που χρησιμοποιείται για να δηλώσει πλάσματα της φαντασίας ή της σκέψης μας που δεν αντιστοιχούν σε πραγματικά αντικείμενα, όπως για παράδειγμα τα φαντάσματα (Hentschel, 2002_a: 26).

⁴ Ο Νεύτων ήταν οπαδός ενός ατομιστικού-μηχανιστικού μοντέλου εξήγησης της ύλης και κατ' επέκταση του φωτός. Σύμφωνα με αυτό το λευκό φως ήταν αποτέλεσμα ενός μίγματος ετερογενών σφαιριδίων φωτός διαφορετικού χρώματος. Όταν μια ακτίνα φωτός περνούσε μέσα από ένα πρίσμα αυτό λειτουργούσε ως διαχωριστής αυτών των χρωμάτων, ενώ όταν περνούσε μέσα από χρωματιστά γυαλιά αυτά λειτουργούσαν ως φίλτρα, τα οποία άφηναν να περάσουν από μέσα τους μόνο ορισμένα σφαιρίδια φωτός, εμποδίζοντας παράλληλα την είσοδο στα υπόλοιπα (Hentschel, 2002_a: 25-26).

νόμων διάθλασης του Snell⁵, τους οποίους δεν μπορούσαν να ικανοποιήσουν όλες αυτές οι χρωματιστές ακτίνες δεδομένου ενός κοινού μέσου και του ίδιου δείκτη διάθλασης. Έτσι, ο Νεύτων επέκτεινε την δυνατότητα εφαρμογής των νόμων αυτών ισχυριζόμενος ότι οι νόμοι του Snell ίσχυαν για κάθε χρώμα ξεχωριστά με την προϋπόθεση ότι, δεδομένου του ίδιου μέσου, ο δείκτης διάθλασης θα έπρεπε να είναι διαφορετικός για κάθε χρώμα (Hentschel, *ό.π.*: 28-29).

Η απεικόνιση του φάσματος που πήρε ο Νεύτων ήταν μία τακτική σειρά από συγκεχυμένες χρωματιστές ζώνες με στρογγυλεμένα άκρα που επικάλυπταν μερικώς η μία την άλλη, εξαιτίας της κυκλικής πηγής φωτός που χρησιμοποίησε. Απέμεινε στον άγγλο γιατρό William Hyde Wollaston να διαπιστώσει την αναγκαιότητα για βελτίωση της ποιότητας του φάσματος, η οποία θα μπορούσε να επιτευχθεί με τη χρήση μιας στενής σχισμής ως πηγής φωτισμού (Baly, *ό.π.*: 10-11).

1.2 Η ΑΝΑΚΑΛΥΨΗ ΤΩΝ ΓΡΑΜΜΩΝ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ

Το ενδιαφέρον σχετικά με το ζήτημα του αριθμού των πρωταρχικών χρωμάτων αναβίωσε έντονα στις αρχές του 18^{ου} αιώνα, οπότε και η νευτώνεια υπόθεση των επτά χρωμάτων άρχισε να αμφισβητείται από τους υποστηρικτές της θεωρίας των τριών χρωμάτων (Hentschel, *ό.π.*: 31). Η σημαντικότερη, ωστόσο, συνέπεια αυτής της διαμάχης ήταν ότι οδήγησε στην ανακάλυψη των μαύρων γραμμών του ηλιακού φάσματος.

Πιο συγκεκριμένα ήταν ο William Hyde Wollaston (1766-1828) αυτός που είδε για πρώτη φορά αυτές τις γραμμές το 1802. Παρατηρώντας μέσα σε ένα σκοτεινό δωμάτιο μία ακτίνα φωτός που περνούσε από μία στενή σχισμή μέσα από ένα πρίσμα διαπίστωσε την ύπαρξη τεσσάρων χρωμάτων (κόκκινο, κιτρινοπράσινο, μπλε και ιώδες), τα οποία χωρίζονταν από λεπτές μαύρες γραμμές. Ο Wollaston, ο οποίος ενδιαφερόταν περισσότερο για τις χρωματιστές φασματικές ζώνες παρά για τις μαύρες γραμμές, τις ερμήνευσε απλώς ως όρια των χρωμάτων, για τον προσδιορισμό των οποίων, μάλιστα, χρησιμοποίησε ένα αλφαβητικό σύστημα συμβολισμού. Έτσι, οι δύο γραμμές που καθόριζαν την αρχή και το τέλος του κόκκινου συμβολίστηκαν

⁵ Βλ. υποσημείωση 2 σελ. 3 της παρούσας διατριβής.

με A και B αντίστοιχα. Ομοίως, το B και το C οριοθετούσαν την κιτρινοπράσινη περιοχή, το C και το D την μπλε και τέλος, από το D έως το E εκτεινόταν τα όρια της ιώδους περιοχής (McGucken, 1969: 1-2. Hentschel, *ό.π.*: 31-33. Brand, 1995: 58).

Η καινοτόμος ιδέα της χρήσης στενής σχισμής επέτρεψε για πρώτη φορά την παρατήρηση της εσωτερικής δομής του φάσματος. Εκτός, όμως, από τις γραμμές που αναφέραμε πιο πάνω, ο Wollaston παρατήρησε δυο επιπλέον γραμμές κοντά στο C, οι οποίες δεν φαίνονταν να παίζουν το ρόλο ορίων, όπως οι παραπάνω, γι' αυτό και τις συμβόλισε με τα μικρά γράμματα f και g, χωρίς, όμως, να επιχειρήσει να δώσει κάποια περαιτέρω εξήγηση γι' αυτές (Hentschel, *ό.π.*: 33).

Χρειάστηκε να περάσει τουλάχιστον μία δεκαετία προτού οι μαύρες ηλιακές γραμμές ξαναγίνουν το 1814 αντικείμενο έρευνας, αυτή τη φορά από τον γερμανό οπτικό Joseph von Fraunhofer (1787-1826), κυρίως, λόγω της χρησιμότητάς τους στην πρακτική οπτική.

Ο Fraunhofer, ο οποίος το 1802 εργαζόταν σε μία εταιρία κατασκευής οπτικών οργάνων στο Μόναχο, ειδικευόταν στην κατασκευή γυαλιών. Πιο συγκεκριμένα το ενδιαφέρον των οπτικών ερευνών του επικεντρωνόταν στην εξάλειψη του φαινομένου της «χρωματικής εκτροπής»⁶ από τον αντικείμενο φακό του τηλεσκοπίου. Η κατασκευή ενός τέτοιου, αχρωματικού, φακού απαιτούσε ο αντικείμενος φακός να αποτελείται από δύο ξεχωριστούς φακούς κατασκευασμένους από διαφορετικό τύπο γυαλιού και με συμπληρωματικούς δείκτες διάθλασης. Για να το πετύχει αυτό έπρεπε πρώτα να καθορίσει τους δείκτες διάθλασης των γυαλιών από τα οποία ήταν φτιαγμένος ο φακός, καθώς και το λόγο της διάχυσης του φωτός για συγκεκριμένα τμήματα του φάσματος ανάμεσα στους φακούς. Βασική προϋπόθεση, όμως, για να γίνουν αυτοί οι υπολογισμοί ήταν τόσο το γυαλί από το οποίο θα κατασκευάζονταν οι φακοί, όσο και το φως το οποίο θα χρησιμοποιούσε να είναι όσο το δυνατόν πιο ομοιογενή (Frank, 1985β: 54 - 55).

Στην προσπάθειά του να βρει ομοιογενές φως κατέφυγε, χωρίς, όμως, αποτέλεσμα, στη χρήση χρωματιστών γυαλιών και υγρών, τα οποία λειτουργούσαν ως φίλτρα φωτός. Σε όλες τις περιπτώσεις το λευκό φως εξακολουθούσε να αναλύεται σε όλα τα χρώματα του φάσματος, με μόνη διαφορά ότι το χρώμα που

⁶ Το φαινόμενο της «χρωματικής εκτροπής», όπως ονομάζεται σήμερα, είχε απασχολήσει, όπως είδαμε, και τον Νεύτωνα. Ήταν, μάλιστα, αυτό το φαινόμενο που του κέντρισε το ενδιαφέρον για την οπτική γενικότερα. Πρόκειται για την αδυναμία που παρουσιάζουν και οι καλύτεροι ακόμα φακοί να εστιάσουν όλα τα χρώματα μιας ακτίνας φωτός στο ίδιο σημείο, με αποτέλεσμα τη σημαντική μείωση της ευκρίνειας της εικόνας που παράγεται από τα διαθλαστικά τηλεσκόπια (Hentschel, 2002α: 25).

αποτελούσε και το χρώμα του φίλτρου εμφανιζόταν πιο φωτεινό. Γι' αυτό και στράφηκε στην μελέτη φλογών που παράγονταν από διάφορα υλικά, όπως το θείο και η αλκοόλη. Αν και σε αυτήν την περίπτωση δεν κατάφερε να βρει αυτό που ήθελε, παρατήρησε, ωστόσο, ότι σε όλα τα φάσματα φλόγας εμφανιζόταν ανάμεσα στην κόκκινη και κίτρινη περιοχή του φάσματος και πάντα στην ίδια θέση μία «ξεκάθαρη και καλά σχηματισμένη», όπως την περιέγραψε, γραμμή. Ο Fraunhofer απέδωσε το γεγονός ότι η εν λόγω γραμμή δεν μπορούσε να αναλυθεί περαιτέρω από το πρίσμα στο γεγονός ότι σχηματιζόταν από ομοιογενείς ακτίνες φωτός (Frank, 1985β: 54-55).

Αυτό που ο Fraunhofer περιέγραψε ως ξεκάθαρη και καλοσχηματισμένη πορτοκαλί, όπως τότε νόμιζε, γραμμή δεν ήταν άλλο από την γραμμή του φάσματος εκπομπής του νατρίου, την οποία αργότερα θα συμβόλιζε με το γράμμα R. Παράλληλα, αν και το γεγονός ότι ο Fraunhofer ανακάλυψε μία ομοιογενή πηγή αποδείχτηκε πολύ χρήσιμο, δεν ήταν, ωστόσο, αρκετό. Ήταν απαραίτητο, για τον σκοπό του, να βρει ομοιογενές φως για όλα τα χρώματα. Έτσι, επινόησε και εκτέλεσε το ακόλουθο πείραμα. Πάνω σε ένα τραπέζι τοποθέτησε έξι φλόγες το φως των οποίων περνούσε μέσα από τις έξι σχισμές ενός πρίσματος και έπειτα μέσα από τη σχισμή ενός άλλου πρίσματος τοποθετημένου λίγο μακρύτερα. Σε απόσταση 692 ποδών και μπροστά από το τηλεσκόπιο ενός θεοδόλιχου είχε τοποθετηθεί ένα ακόμη πρίσμα. Η εικόνα που παρατήρησε κοιτώντας με το τηλεσκόπιο ήταν μία ομάδα από έξι χρωματιστά φωτεινά σημεία. Επειδή, όμως, η μεγάλη απόσταση που χώριζε τις φλόγες από τα πρίσματα μείωνε σημαντικά την ένταση της φωτεινότητάς τους και κατ' επέκταση δυσκόλευε την παρατήρησή τους, ο Fraunhofer αποφάσισε να αντικαταστήσει την πηγή φωτός με μία εντονότερη. Η μόνη τέτοια πηγή ήταν ο ήλιος. Έτσι, λοιπόν, άφησε το ηλιακό φως να περάσει μέσα από μία σχισμή και εν συνεχεία μέσα από ένα πρίσμα. Παρατηρώντας την εικόνα μέσα από το τηλεσκόπιο του θεοδόλιχου είδε έξι χρωματιστά φωτεινά σημεία, όπως, επίσης, και ένα πλήθος από σκούρες, σχεδόν μαύρες, κάθετες γραμμές διαφορετικού πάχους. Επίσης, διαπίστωσε ότι η γραμμή R, που πλέον είχε αντιληφθεί ότι ήταν κίτρινη και όχι πορτοκαλί, είχε ακριβώς τον ίδιο δείκτη διάθλασης με τη σκούρα γραμμή D του ηλιακού φάσματος (McGucken, 1969: 3. Frank, 1985α: 2. Frank, *ό.π.*: 54-58. Baly, 1905: 11-12).

Ο ίδιος ο Fraunhofer περιέγραψε τόσο τον σκοπό της έρευνάς του, όσο και τις παρατηρήσεις που αποκόμισε από αυτήν με τα εξής λόγια:

«Ήθελα να δω, εάν στη χρωματιστή εικόνα από το φως του ηλίου υπήρχε μία φωτεινή ζώνη όμοια με εκείνη που παρατηρήθηκε στη χρωματιστή εικόνα του φωτός της λάμπας. Όμως, αντί γι' αυτό είδα με το τηλεσκόπιο ένα σχεδόν αμέτρητο αριθμό από έντονες και ασθενείς κάθετες γραμμές, οι οποίες είναι, ωστόσο, πιο σκούρες από τις υπόλοιπες της χρωματιστής εικόνας· κάποιες εμφανίστηκαν να είναι σχεδόν απόλυτα μαύρες» (Παρατίθεται στο McGucken, 1969: 3)

Τέλος και μετά από προσεκτική παρατήρηση, ο Fraunhofer διαπίστωσε ότι οι σκούρες γραμμές «οφείλονταν στη φύση του ηλιακού φωτός» και όχι σε διάθλαση ή αυταπάτη. Ανακάλυψε, επίσης, ότι τόσο η γραμμή D, όσο και η γραμμή R δεν ήταν μονές γραμμές, όπως πίστευε αρχικά, αλλά ότι στην πραγματικότητα ήταν δύο γραμμές τοποθετημένες πολύ κοντά η μία στην άλλη (McGucken, *ό.π.*: 3. Frank, 1985β: 58).

Ο Fraunhofer κατέγραψε συνολικά 574 σκούρες ηλιακές γραμμές, από τις οποίες αναπαρέστησε σε χάρτη μόνο 350. Από αυτές τις γραμμές τις πιο έντονες και βασικές τις συμβόλισε, ακολουθώντας στο σημείο αυτό τον Wollaston, με τα κεφαλαία γράμματα της λατινικής αλφαβήτου, ξεκινώντας με το γράμμα A για το κόκκινο και τελειώνοντας με το γράμμα H για το ιώδες. Ανάμεσα στα κεφαλαία γράμματα απαντώνται και μερικά πεζά, όπως το a (μετά το A και πριν το B) και το b (μετά το E και πριν το G). Αν και ο ίδιος ο Fraunhofer δεν έδωσε σαφή εξήγηση της χρήσης των μαύρων γραμμών, μία εξέταση, εντούτοις, του χάρτη του τού ηλιακού φάσματος δείχνει ότι τα πεζά γράμματα κατά πάσα πιθανότητα συμβόλιζαν ομάδες 3 ή 4 γραμμών. Από την αναπαράσταση των γραμμών στο χάρτη φαίνεται ότι ο Fraunhofer δεν ενδιαφερόταν μόνο για τον ακριβέστερο δυνατό προσδιορισμό των σχετικών θέσεων των γραμμών του φάσματος, αλλά, επίσης, και για τα ποιοτικά χαρακτηριστικά τους, όπως η εσωτερική τους δομή και η σχετική τους ένταση. Ως προς αυτό το τελευταίο, μάλιστα, συνόδευσε το χάρτη του με μία καμπύλη που αναπαριστούσε τις εντάσεις των διαφόρων χρωμάτων (Baly, 1905: 11-12. McGucken, 1969: 4. Frank, 1985β: 54-58. Hentschel, 2002α: 34).

Η δουλειά του Fraunhofer είχε επιπτώσεις σε τρία βασικά πεδία. Πρώτον, έδινε τη δυνατότητα πραγματοποίησης μετρήσεων του δείκτη διάθλασης των διαφόρων ουσιών. Δεύτερον, και ως συνέπεια αυτής της δυνατότητας, μπόρεσε να κατασκευάσει φακούς διαθλαστικών τηλεσκοπίων, όπως εκείνα που χρησιμοποιούνταν για την παρατήρηση του φαινομένου της αστρικής παράλαξης από

τους αστρονόμους, καθώς, επίσης, και στην κατασκευή του πρώτου φράγματος περίθλασης. Τέλος, στο σταθερό χαρακτήρα των μαύρων φασματικών γραμμών του ηλιακού φάσματος διαφαινόταν η δυνατότητα για όσο το δυνατόν ακριβέστερες μετρήσεις του μήκους κύματος του φωτός· κάτι το οποίο σε πρακτικό επίπεδο κατέστη εφικτό μέσω του φράγματος περίθλασης. Με ένα τέτοιο φράγμα, μάλιστα, ο ίδιος ο Fraunhofer κατάφερε μετά από επανειλημμένες προσπάθειες να μετρήσει με αρκετά μεγάλη ακρίβεια το μήκος κύματος της γραμμής D. Η σημαντικότερη, ωστόσο, συνέπεια της δουλειάς του Fraunhofer ήταν ότι έστρεψε το ενδιαφέρον στις γραμμές απορρόφησης, οι οποίες, αφού ανακαλύφθηκαν, έπρεπε να εξηγηθούν (Bally, 1905: 11-12,25. Frank, 1985_β: 54-59. Frank, 1985_α: 2. McGucken, 1969: 4).

Μία πρώτη ανολοκλήρωτη απόπειρα εξήγησης αυτών των γραμμών επιχειρήθηκε από τον σκοτσέζο φυσικό Sir David Brewster (1781-1868). Το 1842 και ενώ εξέταζε το φάσμα φλόγας του νιτρικού καλίου διαπίστωσε την ύπαρξη μίας αντιστοιχίας ανάμεσα στις χαρακτηριστικές κόκκινες γραμμές του καλίου και τις μαυρες γραμμές του φάσματος του Fraunhofer. Επιπλέον, παρατήρησε ότι αυτού του είδους η αντιστοιχία ανάμεσα στο φωτεινό φάσμα φλόγας μίας ουσίας και το φάσμα του Fraunhofer ίσχυε σχεδόν για όλα τα φάσματα φλόγας, τα οποία είχε εξετάσει (McGucken, 1969: 10).

Παρά τη διαπίστωση του αυτή, όμως, ο Brewster δεν προχώρησε περαιτέρω στη διατύπωση μίας ολοκληρωμένης εξήγησης για την προέλευση των μαύρων γραμμών. Όπως και στην περίπτωση του Fraunhofer, η ενασχόλησή του με τις γραμμές απορρόφησης ήταν αποτέλεσμα της προσπάθειάς του να επιλύσει το πρακτικό πρόβλημα της χρωματικής εκτροπής των μικροσκοπίων. Ο Brewster προσπάθησε να το επιλύσει κάνοντας χρήση ομοιογενούς φωτός. Αρχικά, προσπάθησε ανεπιτυχώς να παράγει ομοιογενές φως αφήνοντας κοινό φως να περάσει μέσα από διάφορα χρωματιστά μέσα, κυρίως γυαλιά. Εν συνεχεία, και αφού διαπίστωσε ότι το φως που παρήχθη κατ' αυτόν τον τρόπο ήταν τελικώς μίγμα πολλών χρωμάτων, στράφηκε στη συστηματική διερεύνηση μιας παρατήρησης του Thomas Melvill το 1752 σχετικά με τη δυνατότητα παραγωγής κίτρινου ομοιογενούς φωτός από την καύση αλατιού. Μετά από πολλά πειράματα ο Brewster διαπίστωσε ότι, όταν τα προϊόντα της ατελούς καύσης ουσιών, όπως το χαρτί και το βαμβάκι, αναμιγνύονταν με νερό έδιναν ένα φωτεινό ομοιογενές κίτρινο φως που διαρκούσε για ένα ικανοποιητικό χρονικό διάστημα (Frank, 1985_α: 2. Frank, 1985_β: 59-60).

Η περιγραφή αυτής της πηγής συνεχούς μονοχρωματικού φωτός δημοσιεύτηκε από τον Brewster το 1822. Εκτός από την διαπίστωση ότι η έρευνα του Brewster απέβλεπε σε αμιγώς πρακτικούς σκοπούς, το συγκεκριμένο άρθρο παρουσιάζει ενδιαφέρον και για έναν ακόμη λόγο: η περιγραφή των φασμάτων γίνεται αποκλειστικά με ποιοτικούς όρους. Έτσι για παράδειγμα, ο Brewster περιέγραψε το εν λόγω φάσμα ως ένα «εξαιρετικά ομοιογενές κίτρινο, το οποίο, όταν αναλύεται από το πρίσμα δείχνει αμυδρά ίχνη του πράσινου και του μπλε, αλλά ούτε μία ακτίνα κόκκινου ή πορτοκαλί χρώματος». (Παρατίθεται στο Hentschel, 2002_α: 36-37). Η έλλειψη ενδιαφέροντος από τη μεριά του Brewster για την μελέτη του φάσματος αυτού καθ' εαυτού φαίνεται και από το γεγονός ότι σε μία επαναδημοσίευση του συγκεκριμένου άρθρου την ίδια χρονιά στα *Transactions of the Royal Society of Edinburgh* απέφυγε να κάνει την οποιαδήποτε αναφορά ακόμη και στα ποιοτικά χαρακτηριστικά τόσο των έγχρωμων, όσο και των σκουρόχρωμων φασματικών γραμμών, παρά το γεγονός ότι στην συγκεκριμένη έκδοση η λεκτική περιγραφή του φάσματος συνοδευόταν από ένα πολύ γενικό σχέδιο του ζωγραφισμένου στο χέρι (ό.π.).

Μια πρώτη διαπίστωση της στενής σχέσης ανάμεσα στα φάσματα εκπομπής και απορρόφησης έγινε για πρώτη φορά από τον Herschel. Η ενασχόληση του Herschel με τα φάσματα απορρόφησης, όπως και στην περίπτωση των Brewster και Fraunhofer, ήταν αμιγώς πρακτικού χαρακτήρα και συγκεκριμένα αποσκοπούσε στην ανακάλυψη πηγών μονοχρωματικού φωτός στο πλαίσιο της έρευνας του σχετικά με την επίδραση διαφόρων κρυστάλλων πάνω στα χρώματα. Όπως και ο Brewster, ο Herschel μελέτησε αρχικά το φως που περνούσε μέσα από διάφορα χρωματιστά υλικά, κυρίως χρωματιστό γυαλί. Η καταγραφή των αποτελεσμάτων των πειραμάτων του με τη μορφή γραφήματος που απεικόνιζε την ένταση του φωτός της κάθε ουσίας κατά μήκος του φάσματος τον οδήγησε στην διαπίστωση ότι οι διαφορές που παρατηρούσε ανάμεσα στα φάσματα απορρόφησης οφείλονταν στη χημική σύσταση του εκάστοτε φίλτρου. Συνειδητοποίησε, επίσης, ότι δεν θα μπορούσε να αποκτήσει μονοχρωματικό φως χρησιμοποιώντας κοινό φως που περνούσε μέσα από χρωματιστά γυαλιά, γι' αυτό και στράφηκε και αυτός στη χρήση φασμάτων φλόγας διαφόρων ουσιών μόνων τους ή σε συνδυασμό με διάφορα χρωματιστά φίλτρα (Frank, 1985_β: 59-61. Frank, 1985_α: 2).

Αν και στις αρχές της δεκαετίας του 1820 το κίνητρο του Herschel για την ενασχόληση του με τις γραμμές απορρόφησης ήταν καθαρά πρακτικό, στο δοκίμιο

του *Essay on Light* του 1827 επικεντρώθηκε για πρώτη φορά στο ζήτημα της φύσης τους αποτολμώντας μια εξήγηση εμπνευσμένη από τη δική του ηλιακή θεωρία. Σύμφωνα με αυτήν ο ήλιος ήταν ένα θερμό και φωτεινό σώμα στο κέντρο μιας ακόμη πιο θερμής ατμόσφαιρας. Οι ηλιακές κηλίδες δεν ήταν παρά χάσματα πάνω σε αυτήν την ηλιακή ατμόσφαιρα, τα οποία, επειδή ήταν πιο ψυχρά, εμφανίζονταν μαύρα σε σχέση με την υπόλοιπη ηλιακή ατμόσφαιρα. Έτσι, λοιπόν, και οι σκούρες γραμμές απορρόφησης δεν ήταν παρά «προβληματικές» φωτεινές ακτίνες, οι οποίες δεν κατάφεραν να εκδηλωθούν, εξαιτίας μιας έντονης απορροφητικής δύναμης που ενυπήρχε στο ίδιο το μόριο που τις εξέπεμπε και ασκούνταν πάνω τους «καταπνίγοντας» τες (Frank, 1985β: 63).

Μία συνέπεια της διαπίστωσης της στενής σχέσης ανάμεσα στα δύο φαινόμενα του φωτός, την εκπομπή και την απορρόφηση, ήταν ότι η εξήγηση του ενός φαινομένου, της εκπομπής του φωτός, θα μπορούσε να γίνει μέσω της εξήγησης ενός άλλου φαινομένου, αυτού της απορρόφησης. Τον Herschel, όμως, όπως ήδη αναφέραμε, δεν τον ενδιέφερε τόσο ο στοχασμός πάνω στη φύση των γραμμών απορρόφησης, ούτε, όμως, και οι ακριβείς μετρήσεις, γι' αυτό και δεν επεχείρησε να ερμηνεύσει περαιτέρω τη φύση των γραμμών αυτών στο πλαίσιο είτε της σωματιδιακής, είτε της κυματικής θεωρίας, ούτε και χρησιμοποίησε περίπλοκες πειραματικές συσκευές για την απομόνωση ομοιογενούς φωτός (ό.π.: 64, 66). Είχε, ωστόσο, αντιληφθεί, αν και, όπως δήλωνε, δεν ήταν κάτι που τον απασχολούσε, τη δυνατότητα χρήσης των γραμμών αυτών στο πλαίσιο της χημικής ανάλυσης. Στο *Essay on Light* ανέφερε χαρακτηριστικά: «...το φάσμα του κάθε άστρου και της κάθε φλόγας έχει ένα σύστημα ζωνών αποκλειστικά δικό του και χαρακτηριστικό του φωτός του ...» και πως «τα χρώματα που με αυτόν τον τρόπο μεταδίδονται από τις διάφορες βάσεις στη φλόγα παρέχουν σε πολλές περιπτώσεις ένα εύκολο και ξεκάθαρο τρόπο ανίχνευσης εξαιρετικά μικρών ποσοτήτων τους. *Αλλά αυτό αφορά περισσότερο στη χημεία παρά στο θέμα που μας απασχολεί*» (Παρατίθεται στο Sutton, 1976: 16· η έμφαση δική μου).

Ένα χρόνο νωρίτερα, ωστόσο, ο William Henry Fox Talbot (1800-1877) εστίασε το ενδιαφέρον του ακριβώς πάνω σε αυτήν την προοπτική της χρήσης των γραμμών απορρόφησης στη χημική ανάλυση. Σε ένα άρθρο του του 1826 πάνω στο θέμα ανέφερε πως κίνητρό του για την ενασχόλησή του με τα φάσματα απορρόφησης ήταν «με μία ματιά στο πρισματικό φάσμα φλόγας να μπορεί να δείξει ότι περιέχει ουσίες που κατά τα άλλα θα απαιτούσαν μία κοπιώδη χημική ανάλυση για να

ανιχνευτούν» (Παρατίθεται στο Frank, 1985_β: 61). Είναι, επομένως, εμφανές ότι ο σκοπός και του Talbot ήταν καθαρά πρακτικός: η ανακάλυψη μίας εύκολης και γρήγορης μεθόδου χημικής ανάλυσης που θα βασιζόταν στην εξέταση των ποιοτικών χαρακτηριστικών των φασμάτων σε περιπτώσεις που για πρακτικούς λόγους θα κρινόταν περιττή η χρήση χρονοβόρων ποσοτικών τεχνικών (ό.π.: 61-62. Frank, 1985_α: 2-3).

Στο άρθρο του 1826 ο Talbot παρουσίασε τα αποτελέσματα μιας σειράς πειραμάτων που διεξήγαγε χρησιμοποιώντας διάφορα άλατα. Παρατηρώντας τη φλόγα του νατρίου διαπίστωσε ότι σε όλες τις περιπτώσεις εμφανιζόταν μία ομοιογενής κίτρινη γραμμή, γεγονός που τον οδήγησε στο συμπέρασμα ότι η παρουσία της σε ένα φάσμα σήμαινε ταυτόχρονα και την παρουσία του νατρίου μέσα στη φλόγα. Η εμφάνιση, όμως, της ίδιας γραμμής και σε περιπτώσεις ουσιών που, κατά τον ίδιο, δεν περιείχαν καθόλου νάτριο, τον οδήγησε στο συμπέρασμα ότι η αιτία της εμφάνισής της ήταν το νερό. Η απουσία της, όμως, από το φάσμα του καλίου στη θέση της οποίας εμφανιζόταν μία κόκκινη γραμμή και η παρουσία της στο φάσμα του θείου, η οποία ερχόταν σε αντίθεση με την υπόθεσή του, τον οδήγησαν μέσα από ένα τρόπο σκέψης που δεν είναι εντελώς ξεκάθαρος και μετά από μια σειρά υποθέσεων που εγκαταλείφθηκαν στην πορεία, στη διαπίστωση ότι αιτία της κίτρινης γραμμής ήταν το νάτριο (Frank, 1985_β: 61-62). Έτσι, κατέληξε στο συμπέρασμα ότι «όποτε το πρίσμα δείχνει μία *ομοιογενή* ακτίνα οποιουδήποτε χρώματος να υπάρχει σε μία φλόγα, αυτή η ακτίνα δείχνει το σχηματισμό ή την παρουσία μίας *συγκεκριμένης χημικής ένωσης*» (Παρατίθεται στο Mc Gucken, 1969: 59^{*} η έμφαση στο πρωτότυπο).

Τα συμπεράσματα πάντως του Talbot βασιζόνταν σε πολύ λίγα πειραματικά δεδομένα, γι' αυτό και ήταν μικρής πρακτικής αξίας. Το σημαντικό είναι, όμως, ότι επιστούσαν την προσοχή στη δυνατότητα χρήσης των φασμάτων για την ανίχνευση της παρουσίας διαφόρων ουσιών στις φλόγες (ό.π.: 7). Ο ίδιος ο Talbot δήλωσε το 1834 ότι «δεν μου αρέσει που δεν μπορώ να πω ότι η οπτική ανάλυση μας δίνει τη δυνατότητα να διακρίνουμε τις ελάχιστες ποσότητες ... ανάμεσα σε δύο ουσίες με την ίδια, αν όχι μεγαλύτερη, βεβαιότητα από κάθε άλλη γνωστή μέθοδο» (Παρατίθεται στο Brand, 1995: 59). Ενώ, δύο χρόνια αργότερα έκανε λόγο για την ανάγκη να γίνει « ... μία εκτεταμένη σειρά πειραμάτων πάνω στα φάσματα των χημικών φλογών που να συνοδεύεται από ακριβείς μετρήσεις των σχετικών θέσεων των φωτεινών και σκούρων γραμμών ... Οι συγκεκριμένες ακτίνες που εκπέμπονται

από κάποιες ουσίες, όπως για παράδειγμα οι γραμμές των αλάτων του νατρίου, κατέχουν ένα σταθερό και απαραβίαστο χαρακτήρα, ο οποίος είναι ανάλογος σε ένα βαθμό με τη σταθερή αναλογία στην οποία όλα τα σώματα ενώνονται σύμφωνα με την ατομική θεωρία» (Παρατίθεται στο Mc Gucken, 1969 :8)⁷. Την ίδια περίοδο, το 1834, ο καθηγητής φυσικής Charles Wheatstone (1802-1875) ήταν αυτός που εισήγαγε τη χρήση ηλεκτρομαγνητικών και βολταϊκών μεθόδων στη φασματική ανάλυση. Παρατηρώντας τα διαφορετικά φάσματα που προέκυπταν από τα διάφορα μέταλλα από τα οποία ήταν φτιαγμένα τα ηλεκτρόδια που χρησιμοποιούσε, κατέληξε στη διαπίστωση ότι το κάθε μέταλλο είχε το δικό του χαρακτηριστικό φάσμα, το οποίο το ξεχώριζε από όλα τα άλλα. Οι διαφορές αυτές αφορούσαν στο πλήθος, τη θέση, αλλά και το χρώμα των φασματικών τους γραμμών (McGucken, 1969: 60).

Το γεγονός ότι το κάθε μέταλλο είχε το δικό του ξεχωριστό φάσμα επιβεβαίωσε και ο καθηγητής επιστημών του πανεπιστημίου του Παρισιού Antoine Masson. Ο Masson, όμως, προχώρησε ένα βήμα παρά πέρα επισημαίνοντας την ύπαρξη κοινών γραμμών σε όλα τα μεταλλικά φάσματα, οι οποίες εμφανίζονταν στην ίδια θέση, αλλά με διαφορετική ένταση από μέταλλο σε μέταλλο. Ο Masson, όμως, δεν περιορίστηκε μόνο στην παρατήρηση αυτών των κοινών γραμμών, αλλά χρησιμοποίησε στα σχέδιά του έναν αλφαβητικό συμβολισμό για να αναφέρεται σε αυτές. Έτσι, οι κοινές γραμμές στο κόκκινο, πορτοκαλί, κίτρινο και πράσινο των φασμάτων του σιδήρου, χαλκού, κασσίτερου, μόλυβδου, αντιμονίου, βισμούθιου,

⁷ Το αίτημα για περαιτέρω διερεύνηση των φασματικών γραμμών με απώτερο σκοπό την ανάπτυξη μιας οπτικής μεθόδου χημικής ανάλυσης που θα βασιζόταν στα ποιοτικά χαρακτηριστικά των ουσιών παρέμεινε επίκαιρο μέχρι και το τέλος της δεκαετίας του 1850, όταν όλο και περισσότεροι χημικοί και φυσικοί άρχισαν να εκδηλώνουν την δυσαρέσκειά τους για την πολυπλοκότητα των μεθόδων που χρησιμοποιούνταν έως τότε. Χαρακτηριστικά είναι όσα είπε το 1858 ο John Hall Gladstone σχετικά με το θέμα: «Οι συνηθισμένες μέθοδοι ποιοτικής ανάλυσης εξαρτώνται από ένα σύστημα αποκλεισμού. Πρώτα καθορίζουμε ότι η ουσία που αναλύουμε δεν περιέχει κανένα μέλος από κάποια μεγάλη ομάδα, αλλά αποτελείται από ένα ή περισσότερα μέλη ορισμένων άλλων ομάδων. Αυτά τα υποδιαιρούμε αποκλείοντας τη μία διαίρεση μετά την άλλη, ώστε να φτάσουμε στο ατομικό μέλος ή μέλη, τα οποία αναγνωρίζονται ξεχωριστά, τελικά, από ειδικά χαρακτηριστικά ή από ειδικά τεστ» (Παρατίθεται στο Frank, 1983: 30). Ταυτόχρονα, εξέφραζε την εμπιστοσύνη του στη χρησιμότητα της φασματικής ανάλυσης δηλώνοντας ότι: «τα χρωματικά φαινόμενα μπορούν να βασιστούν στην [χημική] ανάλυση σε ένα βαθμό που νομίζω ότι ελάχιστα έχει γίνει αντιληπτός, αν έχει γίνει καθόλου» (Παρατίθεται στο *ό.π.*). Είχε, ωστόσο, επίγνωση και των περιορισμών αυτής της μεθόδου : «αυτό το είδος διαδικασίας [εν. η χημική χρήση φασμάτων φλόγας] αν και αναμφίβολα ήταν πολύ ακριβές σε ορισμένες περιπτώσεις, είναι, όμως, περιορισμένης εφαρμογής» (Παρατίθεται στο *ό.π.*: 32). Παρόλα αυτά, ο Gladstone διατύπωσε το γενικό κανόνα ότι «όλες οι ενώσεις μίας συγκεκριμένης βάσης ή οξέως έχουν την ίδια επίδραση πάνω στις ακτίνες του φωτός (Παρατίθεται στο *ό.π.*). Η δυσκολία στην προκειμένη περίπτωση ήταν ότι καθώς η φασματική ανάλυση γινόταν σε επίπεδο χημικών ενώσεων και όχι στοιχείων, απαιτούνταν μία εξίσου χρονοβόρος και κοπιώδης διαδικασία, αφού για να ταυτοποιηθούν τα φάσματα της εκάστοτε ουσίας, θα έπρεπε να συγκριθούν με τα φάσματα ενός τεράστιου αριθμού ενώσεων (*ό.π.*).

ψευδαργύρου, καδμίου και άνθρακα συμβολίστηκαν με τα γράμματα α, β, γ και δ αντίστοιχα (McGucken, 1969: 12).

Ήταν δύο δεκαετίες αργότερα, το 1853, όταν διαπιστώθηκε ότι αυτό που οι φυσικοί παρατηρούσαν στο ηλεκτρικό φάσμα του μετάλλου ήταν στην πραγματικότητα η ταυτόχρονη απεικόνιση δύο φασμάτων: του μετάλλου αυτού καθ' εαυτού και του αερίου μέρα στο οποίο γινόταν η ηλεκτρική εκκένωση. Η σημασία της ανακάλυψης αυτής που αποδίδεται στον σουηδό φυσικό και αστρονόμο Anders Jonas Ångström (1814-1874), ήταν πολύ μεγάλη, καθώς αποδείκνυε ότι τα αέρια, όπως και τα μέταλλα, είχαν, εκτός από φάσματα απορρόφησης, τα οποία ήταν ήδη γνωστά, και φάσματα εκπομπής, κάτι που μέχρι τότε δεν ήταν γνωστό (Maier, 1980: 166. McGucken, 1969: 13).

Ο Ångström, λοιπόν, επιβεβαίωσε, όπως και ο Masson πριν από αυτόν, ότι τα μεταλλικά φάσματα αποτελούνταν αφ' ενός από μία ομάδα κοινών φωτεινών γραμμών όμοιων σε πλήθος και θέση με τις γραμμές του ηλιακού φάσματος του Fraunhofer και αφ' ετέρου από κάποιες γραμμές, χαρακτηριστικές του κάθε φάσματος, οι οποίες ήταν πολύ πιο φωτεινές από τις πρώτες. Ο Ångström απέδωσε την προέλευση των κοινών γραμμών στη «ζυγίσιμη υλη»⁸ μέσα από την οποία υποτίθεται ότι περνούσε ο ηλεκτρικός σπινθήρας και τις χαρακτηριστικές γραμμές του κάθε μεταλλικού φάσματος στις ταλαντώσεις του μετάλλου, όταν αυτό περιερχόταν σε αέρια κατάσταση (McGucken, 1969: 13-14).

Σκοπός του Ångström, για τον οποίο η μελέτη της φασματοσκοπίας ήταν ένα από τα τρία βασικά ερευνητικά του ενδιαφέροντα⁹, ήταν να δώσει μία ικανοποιητική εξήγηση των φαινομένων της εκπομπής και της απορρόφησης του φωτός, μέσω της ταύτισης των γραμμών του φάσματος ηλεκτρικής εκκένωσης και του ηλιακού φάσματος. Παρά το γεγονός ότι τα αποτελέσματα των πειραμάτων που διεξήγαγε γι' αυτόν το σκοπό δεν ήταν τα αναμενόμενα – εξ' αιτίας, κυρίως, του εξοπλισμού που χρησιμοποιούσε – επέμενε ότι από τις συγκρίσεις των βασικών χαρακτηριστικών των ηλιακών φασμάτων με εκείνα της ηλεκτρικής εκκένωσης φαινόταν ότι το ένα αποτελούσε συμπλήρωμα του άλλου: «Αν τις δούμε στο σύνολο δίνουν την εντύπωση ότι η μία από αυτές είναι η αντίστροφη της άλλης. Είμαι, επομένως, πεπεισμένος ότι

⁸ Ο Ångström, όπως και άλλοι φυσικοί της εποχής του, πίστευε ότι ο ηλεκτρικός σπινθήρας ήταν το αποτέλεσμα ηλεκτρικού ρεύματος, το οποίο περνούσε μέσα από ένα υλικό μέσο, κατά τον ίδιο τρόπο που το ηλεκτρικό ρεύμα περνά μέσα από ένα μεταλλικό σύρμα, το οποίο θερμαίνεται (McGucken, 1969: 14).

⁹ Τα άλλα δυο αφορούσαν στον γήινο μαγνητισμό και την αγωγή της θερμότητας (Maier, 1980: 166).

η εξήγηση των σκούρων γραμμών στο ηλιακό φάσμα περιλαμβάνει αυτή των φωτεινών γραμμών στο ηλεκτρικό φάσμα» (Παρατίθεται στο Brand, 1995: 62). Και κατέληγε στο συμπέρασμα ότι: « Το ίδιο το σώμα, όταν θερμαίνεται, ώστε να γίνει φωτεινό, πρέπει να εκπέμπει τις ακριβείς ακτίνες, οι οποίες απορροφώνται, όταν αυτό βρίσκεται στη συνηθισμένη του θερμοκρασία (Παρατίθεται στο *ό.π.*).

Η ιδέα μίας αντιστοιχίας ανάμεσα στις φωτεινές και σκούρες φασματικές γραμμές τραβούσε την προσοχή όλο και περισσότερων φυσικών. Ένας από αυτούς ήταν ο William Thomson, ο οποίος το 1854 ρωτούσε σε μία επιστολή του προς το φίλο του καθηγητή μαθηματικών στο Cambridge, George Gabriel Stokes αν «υπάρχει καμία ουσία εκτός από το άλας νατρίου που να συνδέεται με τις [ηλιακές γραμμές] D; Υπάρχουν φωτεινές γραμμές που να αντιστοιχούν σε αυτό και να εμφανίζονται, όταν το άλας νατρίου δεν υπάρχει;» (Παρατίθεται στο *ό.π.*: 61). Ο Stokes, αφού παραδέχτηκε ότι τα αποτελέσματα μίας τέτοιας έρευνας θα ήταν πολύ ενδιαφέροντα, ανέφερε πως στην αντίληψή του είχε υποπέσει μόνο η ανακάλυψη ορισμένων συμπτώσεων φωτεινών και σκούρων γραμμών από τον Brewster και κατέληγε λέγοντας πως κατά τη γνώμη του δύσκολα θα μπορούσε να αποδειχτεί ότι η γραμμή D δεν ανήκε στο νάτριο (McGucken, 1969: 22). Την άποψη του Stokes υιοθέτησε και ο Thomson, ο οποίος, επιπλέον, προχώρησε στο συμπέρασμα ότι, αν διαπιστωνόταν ότι κάθε γραμμή μπορούσε να αντιστοιχεί σε μία συγκεκριμένη ουσία, τότε θα μπορούσε να επιτευχθεί μία ποιοτική ανάλυση της ηλιακής ατμόσφαιρας. Βασική προϋπόθεση, όμως, για να συμβεί αυτό θα ήταν να αποδειχθεί με κάθε βεβαιότητα η σύμπτωση γραμμών απορρόφησης και εκπομπής (McGucken, 1969: 22-23. Brand, 1995: 61).

Ένα χρόνο αργότερα, ωστόσο, το 1855, ο Stokes έμαθε τυχαία για την ύπαρξη μίας πειραματικής επιβεβαίωσης της εξήγησης του της διπλής γραμμής D που είχε γίνει έξι χρόνια πριν, τον Ιανουάριο του 1849, από τον γάλλο φυσικό Léon Foucault (1819-1868)¹⁰. Για να διαπιστώσει, επομένως, ο Foucault αν, όντως, υπήρχε ταύτιση

¹⁰ Ήταν ο ίδιος ο Foucault, ο οποίος πληροφόρησε τον Stokes για το πείραμά του κατά τη διάρκεια της συνάντησης τους στο πλαίσιο της βράβευσης του Foucault με το μετάλλιο Copley από τη Royal Society για τις έρευνές του πάνω στη ταχύτητα του φωτός. Το γεγονός ότι ο Stokes αγνοούσε το εν λόγω πείραμα οφείλεται σε μεγάλο βαθμό στον ίδιο το Foucault, ο οποίος δεν επεδίωξε ιδιαίτερα να γνωστοποιήσει την ανακάλυψή του. Είναι ενδεικτικό ότι ο Foucault αφηγούμενος στη *Journal des Débats* το χρονικό που οδήγησε στην ανακάλυψη των Kirchhoff και Bunsen παρέλειψε να αναφέρει το δικό του πείραμα του 1849, γεγονός που, μάλλον, οφείλεται στον χαμηλών τόνων χαρακτήρα του (McGucken, 1969: 23. Brand, 1995: 61. Aubin, 2002: 623). Χαρακτηριστικό δείγμα της μετριοφροσύνης του είναι τα όσα δήλωνε το 1858 για τον εαυτό του: «Δεν έχω καμία φιλοδοξία να

ανάμεσα στη διπλή γραμμή D του ηλιακού φάσματος και στη διπλή κίτρινη γραμμή του φάσματος τόξου, σύγκρινε το ηλιακό φάσμα με εκείνο που προέκυψε, όταν ηλιακό φως πέρασε μέσα από ένα ηλεκτρικό τόξο, το οποίο λειτουργούσε με ηλεκτρόδια άνθρακα εμποτισμένα με νάτριο. Αντιπαραβάλλοντας, λοιπόν, τα δύο φάσματα και ελλείπει μετρήσεων των μηκών κύματος των γραμμών, ο Foucault διαπίστωσε ότι οι γραμμές έφεταν ακριβώς η μία πάνω στην άλλη (McGucken, 1969: 23. Brand, 1995: 60-61. Aubin, 2002: 623). Όμως, ο Foucault παρατήρησε και κάτι άλλο: οι γραμμές D του ηλιακού φωτός που περνούσαν μέσα από το τόξο ήταν πιο σκούρες απ' ότι εκείνες στο απλό ηλιακό φάσμα, γεγονός που τον οδήγησε στο συμπέρασμα ότι το τόξο ασκούσε ταυτόχρονα διπλή επίδραση πάνω στις ακτίνες D, λειτουργώντας αφ' ενός ως μέσο εκπομπής και αφ' ετέρου ως μέσο απορρόφησής τους, όταν αυτές εκπέμπονταν από κάποια άλλη πηγή (McGucken, *ό.π.*).

Τη σημασία της ανακάλυψης αυτής αναγνώρισε και ο William Swan, καθηγητής στη Σκοτσέζικη Ναυτική και Στρατιωτική Ακαδημία του Εδιμβούργου, ο οποίος το 1857 δήλωνε σχετικά με το θέμα: «την πολύ γνωστή σύμπτωση που ανακάλυψε ο Fraunhofer ότι υπάρχει ανάμεσα στη γραμμή R του φάσματος μίας λάμπας και την D του ηλιακού φάσματος, εάν την εξετάσουμε σε συνδυασμό με παρόμοια φαινόμενα, τα οποία έχουν παρατηρηθεί έκτοτε [αναφέρεται στις συμπτώσεις φασματικών γραμμών που παρατηρήθηκαν από τον Brewster] μπορούμε να βγάλουμε το συμπέρασμα, ως γενικό νόμο των φασμάτων των φλογών, ότι οι φωτεινές τους γραμμές πάντα συμπίπτουν με σκούρες γραμμές του ηλιακού φάσματος» (Παρατίθεται στο McGucken, 1969: 30· η έμφαση δική μου).

Η σημαντικότερη συμβολή του Swan, ωστόσο, στην φασματοσκοπία έγκειτο στο ότι αντιλήφθηκε πως η διαδικασία της φασματοσκοπικής ανάλυσης ήταν μία διαδικασία αρκετά ευαίσθητη, γεγονός που καθιστούσε επιτακτική ανάγκη τη διασφάλιση της διεξαγωγής των πειραμάτων σε συνθήκες υψηλής καθαρότητας, κάτι το οποίο, τότε, δεν αποτελούσε ζήτημα άμεσης προτεραιότητας για τους φυσικούς, όπως ο Ångström (*ό.π.*:26. Brand, 1995: 60).

Μέχρι τα τέλη της δεκαετίας του 1850 η φασματοσκοπική ανάλυση είχε φτάσει σε αδιέξοδο. Η μεγάλη ευαισθησία της φασματοσκοπικής τεχνικής σε συνδυασμό με την απουσία του κατάλληλου εξοπλισμού αποτέλεσαν βασικούς παράγοντες που οδήγησαν σε αυτήν την κατάσταση. Οι τεχνικές ελλείψεις

πάρω μία εξέχουσα θέση, το μόνο που επιθυμώ είναι να διατηρήσω τη δυνατότητα να δουλεύω και ταπεινά να εκπληρώνω το καθήκον μου» (Παρατίθεται στο Aubin, 2002: 623).

αφορούσαν, κυρίως, σε πρίσματα απαλλαγμένα από κατασκευαστικές ατέλειες που οδηγούσαν σε παραμορφώσεις των φασμάτων, αλλά και στη χρήση αποτελεσματικότερων πηγών φωτός απ' ό τι οι λάμπες πετρελαίου που χρησιμοποιούνταν έως τότε. Από την άλλη μεριά, ωστόσο, ανακαλύψεις, όπως αυτή των χαρακτηριστικών φασμάτων των μετάλλων, αποτέλεσαν σημαντική συμβολή στην ανάπτυξη της φασματοσκοπικής ανάλυσης (McGucken, 1969: 9, 11. Brand, 1995: 59).

Με τέτοιου είδους πρακτικά προβλήματα ήρθε αντιμέτωπος ο Robert Wilhelm Bunsen (1811-1899), καθηγητής χημείας στο πανεπιστήμιο της Χαϊδελβέργης, όταν άρχισε να μελετά τα φαινόμενα του φωτός για τις ανάγκες της χημικής ανάλυσης. Μία σημαντική καινοτομία στην περίπτωση του Bunsen ήταν ότι για τις ανάγκες των πειραμάτων του αντικατέστησε τη λάμπα αλκοόλης με μια άλλη πηγή φωτός και συγκεκριμένα με ένα καυστήρα Bunsen, ο οποίος, αν και δεν έδινε τόσο έντονη φλόγα, έδινε, όμως, πιο καθαρά φάσματα. Ο Bunsen ανέθεσε αρχικά στο βρετανό μαθητή του Rowlandson Cartmell την έρευνα των διαφόρων χρωμάτων που παράγονταν από ένα καυστήρα Bunsen, όταν αυτός τροφοδοτούνταν με διαφορετικές χημικές ουσίες. Τα αποτελέσματα της έρευνας του παρουσιάστηκαν στο άρθρο που δημοσίευσε το 1858 στο οποίο, αφού επιβεβαίωσε και αυτός τη γενική διαπίστωση ότι κάθε ουσία που καιγόταν εξέπεμπε ένα χαρακτηριστικό χρώμα, επικέντρωσε το ενδιαφέρον του στο μέγιστο δυνατό αποκλεισμό των ακαθαρσιών. Για να το πετύχει αυτό επινόησε μία μέθοδο σύμφωνα με την οποία χρησιμοποιώντας το κατάλληλο κάθε φορά φίλτρο κατάφερνε να σκουραίνει το χαρακτηριστικό χρώμα της εκάστοτε ουσίας με αποτέλεσμα να παραμένουν φωτεινά τα χρώματα όλων των υπολοίπων ουσιών που τύχαινε να είναι παρόντα στη φλόγα. Με τη χρήση, λοιπόν, των κατάλληλων φίλτρων μπορούσε κάποιος να εξαλείψει το φως των ακαθαρσιών απομονώνοντας κατά συνέπεια εκείνο των υπό μελέτη ουσιών (Frank, 1983: 32-33. Sutton, 1976: 17-18).

Η μεγάλη δυσκολία της μεθόδου αυτής ήταν ότι η απομόνωση κάθε χημικού στοιχείου προϋπέθετε την ανακάλυψη του κατάλληλου φίλτρου, γεγονός που περιέπλεκε τα πράγματα αρκετά στην περίπτωση της ταυτοποίησης άγνωστων ουσιών, οπότε και απαιτούνταν μία μακρά σειρά από φασματικές συγκρίσεις και

αποκλεισμούς.¹¹ Τους περιορισμούς που συνεπαγόταν αυτή η μέθοδος τους είχε συνειδητοποιήσει και ο ίδιος ο Cartmell, ο οποίος δεν μπόρεσε να επεκτείνει την εφαρμογή της και σε άλλα μέταλλα πέραν των αλκαλίων, όπως είχε δηλώσει ότι επιθυμούσε να κάνει (Frank, *ό.π.*: 33-34).

Όταν το 1859 ο Bunsen συνέχισε τη δουλειά του Cartmell πάνω στην ανάπτυξη μίας οπτικής μεθόδου χημικής ανάλυσης, μία από τις καινοτομίες που επέφερε ήταν η αντικατάσταση των φίλτρων φωτός με κούφια πρίσματα γεμάτα με ένα διάλυμα από λουλάκι. Πίστευε πως οι διάφορες ουσίες θα ήταν πολύ πιο εύκολο να εντοπιστούν, αν αντικαθιστούσε τη στατική παρατήρηση των χρωμάτων των φλογών με την παρατήρηση της διαδοχικής εναλλαγής των χρωμάτων που έπαιρνε η φλόγα από την καύση των διαφόρων ουσιών (*ό.π.*: 34). Εστιάζοντας, επομένως, τις παρατηρήσεις του στις αλλαγές που υφίστατο το χρώμα της φλόγας, τόσο από την απορρόφηση του φωτός από το διάλυμα, του οποίου η πυκνότητα αύξανε διαδοχικά, όσο και από τη διάθλασή του από το πρίσμα, καθώς αυτό το τελευταίο μετακινούνταν μπροστά από τη φλόγα, κατάφερε να παρατηρήσει τα χρώματα φλόγας ουσιών, όπως το ασβέστιο, το νάτριο, το κάλιο και το λίθιο, θεωρώντας ότι αυτά χαρακτήριζαν κατά μοναδικό τρόπο την κάθε ουσία, σηματοδοτώντας την παρουσία ή την απουσία της. Η μέθοδος, όμως, του Bunsen, όπως και αυτή του Cartmell, γινόταν τόσο περίπλοκη και χρονοβόρα, όσο και οι παραδοσιακές μέθοδοι χημικής ανάλυσης, τις οποίες προορίζονταν να αντικαταστήσουν, αφού η πρακτική εφαρμογή τους προϋπέθετε τη σύνταξη αναλυτικών και όσο το δυνατόν πληρέστερων λιστών με τα χαρακτηριστικά του κάθε χημικού στοιχείου, όταν αυτό περνούσε μέσα από διάφορα φίλτρα. Γι' αυτόν το λόγο ο Bunsen, όπως άλλωστε και ο Cartmell, πίστευε ότι η μέθοδός του ήταν περιορισμένης εφαρμογής και ως εκ τούτου δεν θα μπορούσε να αποκτήσει το κύρος μίας γενικής μεθόδου χημικής ανάλυσης (Frank, 1983:33-35. Sutton, 1976: 17-18).

Έτσι, ο Bunsen στράφηκε για βοήθεια στο συνάδελφό του, καθηγητή φυσικής στο πανεπιστήμιο της Χαϊδελβέργης, Gustav Robert Kirchhoff (1824-1887), ο οποίος αξιοποιώντας την ιδέα που είχε πειραματικά ανακαλύψει ο Bunsen, όπως και άλλοι πριν από αυτόν, ότι η κάθε χημική ουσία, όταν καιγόταν εξέπεμπε ένα χαρακτηριστικό φως, πρότεινε στον Bunsen τη χρήση γραμμικών φασμάτων για την

¹¹ Τις αναγκαίες γι' αυτό το σκοπό μετρήσεις των δεικτών διάθλασης των ακτινών που απορροφούνταν από κάθε ένα από αυτά τα φίλτρα, ο Cartmell τις ανέθεσε στο γερμανό φυσικό και μετέπειτα βασικό συνεργάτη του καθηγητή του, Gustav Kirchhoff (Frank, 1983: 33).

ανάπτυξη μίας μεθόδου χημικής ανάλυσης με το σκεπτικό ότι, όπως το χρώμα της φλόγας χαρακτήριζε κατά μοναδικό τρόπο μία ουσία, έτσι και το γραμμικό φάσμα, το οποίο θα προέκυπτε από τη πρισματική ανάλυση αυτού του φωτός, θα ήταν χαρακτηριστικό αυτής της ουσίας. Αυτό, όμως, έπρεπε να αποδειχτεί και πειραματικά. Έτσι, λοιπόν, ξεκίνησαν από την ταυτοποίηση του φάσματος φλόγας των μετάλλων, αντιπαραβάλλοντας τα με το ηλιακό φάσμα, το οποίο και χρησιμοποίησαν ως σημείο αναφοράς για τον καθορισμό της θέσης των γραμμών πάνω στο φάσμα. Παρά το γεγονός ότι οι Bunsen και Kirchhoff γνώριζαν πως ο Fraunhofer είχε ταυτίσει τη διπλή κίτρινη γραμμή R του νατρίου με τη διπλή σκούρα γραμμή D του ηλιακού φάσματος, επιδόθηκαν στη πειραματική απόδειξη αυτής της διαπίστωσης, έτσι ώστε να αποδείξουν την εγκυρότητά της πέρα από κάθε αμφιβολία. Χρησιμοποιώντας, λοιπόν, δύο σταυρωτά πρίσματα Nicol, τα οποία τους επέτρεπαν να ελέγξουν με ευκολία την ένταση του ηλιακού φωτός, και αφού πρώτα πέρασαν τις ηλιακές ακτίνες μέσα από μία φλόγα άλατος σχημάτισαν μία εικόνα του με τη μέθοδο της προβολής. Μειώνοντας αρκετά την ένταση του ηλιακού φωτός κατάφεραν να παρατηρήσουν στη θέση των σκούρων ηλιακών γραμμών D δύο φωτεινές γραμμές. Η μείωση της έντασης του ηλιακού φωτός ήταν απαραίτητη, γιατί σε αντίθετη περίπτωση η φωτεινότητά του ήταν τόσο μεγάλη, ώστε υπερκάλυπτε το ασθενές φως της φλόγας νατρίου. Εν συνεχεία, ο Kirchhoff ακολούθησε την αντίστροφη διαδικασία και αυξάνοντας την ένταση του ηλιακού φωτός διαπίστωσε πως, όταν αυτή έφτανε στο σημείο να γίνει ίση με εκείνη της φλόγας νατρίου, οι κίτρινες γραμμές εκπομπής του νατρίου μετατρέπονταν στις σκούρες γραμμές D. Επίσης, παρατήρησε ότι οι γραμμές D εμφανίζονταν εντονότερες απ' ότι στο ηλιακό φάσμα, όταν αυτό δεν περνούσε μέσα από τη φλόγα νατρίου. Προκειμένου να αποκλείσει το ενδεχόμενο αυτή η διαπίστωση να οφειλόταν σε ένα τυχαίο γεγονός, ο Kirchhoff απομάκρυνε και ξανατοποθέτησε τη φλόγα στη θέση της αλλεπάλληλες φορές παρατηρώντας πάντα το ίδιο φαινόμενο: την ελάττωση και την αύξηση της έντασης των γραμμών D. Το επόμενο στάδιο του πειράματός του ήταν να αναπαράγει το ίδιο φαινόμενο εργαστηριακά. Παρατηρώντας με ένα φασματοσκόπιο το φως μίας δυνατής λάμπας Drummond, η οποία δεν εξέπεμπε τις γραμμές νατρίου, αλλά είχε προηγουμένως περάσει μέσα από μία φλόγα νατρίου, διαπίστωσε ακριβώς την ίδια μετατροπή των φωτεινών γραμμών R στις σκούρες γραμμές D. Ο Kirchhoff ονόμασε το φαινόμενο που είχε παρατηρήσει «αντιστροφή των φωτεινών γραμμών» ενός φάσματος. Όταν αντικατέστησε στην πειραματική διάταξη τη φλόγα νατρίου με μία

φλόγα λιθίου, οδηγήθηκε σε μία ακόμη πιο αναπάντεχη διαπίστωση. Παρατήρησε την εμφάνιση μίας σκούρας γραμμής πάνω στο ηλιακό φάσμα, η οποία δεν είχε ποτέ ως τότε παρατηρηθεί και εμφανιζόταν στην ίδια θέση με τη φωτεινή γραμμή του λιθίου (McGucken, 1969: 29-31. Frank, 1983: 35-37).

Βασική προϋπόθεση για τη δημιουργία μιας σκούρας γραμμής στο φάσμα εκπομπής μιας ουσίας, της οποίας το φως περνούσε μέσα από μία δεύτερη πηγή φωτός, ήταν αυτή η τελευταία να έχει χαμηλότερη θερμοκρασία από την πρώτη. Αυτό το φαινόμενο προσπάθησε να εξηγήσει ο Kirchhoff βασιζόμενος σε δυο γενικώς αποδεκτές παραδοχές ανάμεσα στους φυσικούς του 1850: στην αντίληψη ότι η θερμική ακτινοβολία αποτελούσε μία άλλη εκδήλωση της φωτεινής ακτινοβολίας, αλλά στην ουσία ήταν η ίδια οντότητα· και στο νόμο σύμφωνα με τον οποίο δεδομένης μίας θερμοκρασίας ο λόγος της απορροφητικής δύναμης μιας ακτίνας προς τη δύναμη εκπομπής της είναι ο ίδιος για όλα τα σώματα.¹² Αφού, λοιπόν, η δύναμη απορρόφησης μίας ουσίας ήταν συνάρτηση του μήκους κύματος, τότε τόσο οι ασυνέχειες, όσο και οι χαρακτηριστικές γραμμές της θα εμφανίζονταν στο ίδιο μήκος κύματος στο φάσμα εκπομπής, όπως και στο φάσμα απορρόφησης (McGucken, 1969: 31-32). Έτσι, όσον αφορά στη χαρακτηριστική κόκκινη γραμμή του φάσματος εκπομπής του χλωριούχου λιθίου «για κύματα αυτού του μήκους η δύναμη εκπομπής της φλόγας είναι πολύ σημαντική, ενώ για κύματα που αντιστοιχούν στα άλλα ορατά χρώματα είναι αδιόρατη. Αντίστοιχα, η δύναμη απορρόφησης της φλόγας λιθίου πρέπει να είναι μεγάλη για κύματα αυτού του μήκους, αλλά πολύ μικρή για εκείνα που αποτελούν τις άλλες ορατές ακτίνες. Εάν, επομένως, ένα συνεχές φάσμα σχηματιστεί με τα κατάλληλα μέσα και μία φλόγα λιθίου τοποθετηθεί ανάμεσα στην πηγή φωτός και την σχισμή του φασματοσκοπίου, το φάσμα επηρεάζεται μονάχα στο μέρος της γραμμής του λιθίου, καθώς η φωτεινότητά του αυξάνει σ' αυτό το σημείο από την ακτινοβολία της φλόγας· ενώ, απ' την άλλη μεριά, μειώνεται από τη δύναμη της απορρόφησης της για κύματα αυτού του συγκεκριμένου μήκους» (Παρατίθεται στο *ό.π.*).

Ο Kirchhoff έπρεπε, επίσης, να εξηγήσει γιατί η φλόγα μίας ουσίας που καιγόταν φαινόταν να απορροφά περισσότερο φως απ' αυτό που εξέπεμπε προκαλώντας κατ' αυτόν τον τρόπο την εμφάνιση μίας σκούρας γραμμής. Ο

¹² Ο νόμος αυτός είχε πειραματικά αποδειχτεί ότι ίσχυε για ομοιογενείς ακτινοβολίες. Τη δεκαετία, όμως, του 1850 ήταν ήδη γνωστό ότι ένα σώμα που θερμαινόταν εξέπεμπε ετερογενή ακτινοβολία. Ο Kirchhoff ήταν αυτός που ισχυρίστηκε ότι ο ίδιος νόμος ίσχυε για κάθε ακτίνα (McGucken, 1969: 31-32).

Kirchhoff το εξήγησε λέγοντας πως, αν η φλόγα για παράδειγμα του λιθίου απορροφούσε τόσο φως, όσο το φως που εκπεμπούσαν από μία οποιαδήποτε άλλη πηγή, τότε το φάσμα που θα προέκυπτε από μία δεύτερη πηγή φωτός δεν θα υφίστατο καμία επίδραση. Ομοίως, αν αυτή η πηγή φωτός ήταν φωτεινότερη από τη φλόγα, ο συνδυασμός και των δύο θα οδηγούσε στην εμφάνιση μίας θολής γραμμής πάνω σε ένα φωτεινό υπόβαθρο. Κατά συνέπεια, αν ήταν λιγότερο φωτεινή από τη φλόγα θα παρατηρούσαμε μία φωτεινή γραμμή πάνω σε ένα θαμπό υπόβαθρο (ό.π.).

Όσον αφορά στο φαινόμενο της αντιστροφής των γραμμών, ο Kirchhoff παίρνοντας ως παράδειγμα τις γραμμές του νατρίου ισχυρίστηκε ότι η αντιστροφή ήταν το αποτέλεσμα της απορρόφησης από την φλόγα του νατρίου των γραμμών που είχαν τον ίδιο δείκτη διάθλασης με εκείνες που εξέπεμπε. Αν για παράδειγμα παρατηρήσουμε το φως ενός διάπυρου σύρματος πλατίνας μέσα από μία φλόγα νατρίου, έλεγε, θα δούμε ότι οι μόνες γραμμές που επηρεάζονται είναι αυτές του νατρίου, επειδή η φλόγα νατρίου ασκεί μία απορροφητική δύναμη στο φως που εκπέμπεται από το σύρμα πλατίνας, ενώ ταυτόχρονα το φως που εκπέμπει η φλόγα νατρίου προστίθεται σ' αυτό του διάπυρου σύρματος (McGucken, 1969: 33). Επομένως, «είναι σαφές ότι, εάν το σύρμα πλατίνας εκπέμπει μία επαρκή ποσότητα φωτός, η απώλεια φωτός που προκαλείται από την απορρόφηση στη φλόγα πρέπει να είναι μεγαλύτερη απ' ότι η προσθήκη φωτός από τη φωτεινότητα της φλόγας. Οι γραμμές του νατρίου πρέπει να εμφανίζονται πιο σκούρες απ' ότι τα τριγύρω τμήματα και σε αντίθεση με τα γειτονικά τμήματα, ίσως, φαίνονται να είναι σχεδόν μαύρες, αν και ο βαθμός φωτεινότητάς τους είναι απαραίτητα μεγαλύτερος απ' ότι αυτός που η φλόγα νατρίου θα είχε παράγει από μόνη της» (Παρατίθεται στο ό.π.).

Μία σημαντική συνέπεια της εξήγησης που πρότεινε ο Kirchhoff της αντιστροφής ήταν η πειραματική απόδειξη της φυσικής σύνδεσης των φασμάτων απορρόφησης με τα φάσματα των μετάλλων (ό.π.).¹³

¹³ Αυτή η εξήγηση του Kirchhoff οδήγησε στην ανάπτυξη αυτού που αργότερα ονομάστηκε ο νόμος εκπομπής του Kirchhoff, ο οποίος συνοψίζεται στις ακόλουθες τρεις βασικές προτάσεις: πρώτον, μία ουσία εβρισκόμενη σε κατάσταση διέγερσης εκπέμπει ακτίνες ενός ορισμένου μήκους κύματος, το οποίο είναι συνάρτηση της φύσης της ουσίας και της θερμοκρασίας στην οποία βρίσκεται. Δεύτερον, η κάθε ουσία ασκεί, επίσης, μία απορροφητική δύναμη, η οποία είναι μέγιστη για τις ακτίνες που εκπέμπει και τρίτον, ο λόγος της δύναμης εκπομπής προς τη δύναμη απορρόφησης μιας ουσίας είναι σταθερός για όλες τις ουσίες, όταν βρίσκονται στην ίδια θερμοκρασία. Η τρίτη πρόταση συνεπάγεται ότι η διαφάνεια ενός σώματος είναι αντιστρόφως ανάλογη της πληρότητας του φάσματός του: όσο πιο μεγάλη η αδιαφάνεια μιας ουσίας, τόσο πιο πλήρες το φάσμα της και, αντίθετα, όσο πιο μεγάλη η διαφάνεια της ουσίας, τόσο λιγότερο πλήρες το φάσμα της (Baly, 1905: 26-27. Frank, 1985a: 9-η έκδοση δική μου).

Ο Kirchhoff, όπως και ο Ångström πριν από αυτόν, διαπίστωσε ότι μία ουσία για να δώσει το πραγματικό της φάσμα εκπομπής, θα έπρεπε να είναι σε αέρια κατάσταση. Βάσει αυτής της διαπίστωσης ο Kirchhoff ανέπτυξε μία θεωρία για την φύση της ηλιακής ατμόσφαιρας σύμφωνα με την οποία ο ήλιος περιβαλλόταν από ένα στρώμα αέρα, το οποίο στην πραγματικότητα ήταν ένα μίγμα διαφόρων ουσιών σε αέρια κατάσταση που λειτουργούσε ως φίλτρο για το λευκό φως του ηλίου απορροφώντας εκείνες τις ακτίνες του ηλιακού φωτός που αντιστοιχούσαν στα μήκη κύματος των ουσιών που απάρτιζαν την ηλιακή ατμόσφαιρα. Αυτό το στρώμα αέρα ο Kirchhoff το ονόμασε στρώμα αντιστροφής. Για να αποδείξει την ορθότητα της εξήγησής του για τις αντιστροφές των γραμμών, ο Kirchhoff έπρεπε να επαληθεύσει τις διαπιστώσεις του με εργαστηριακά δεδομένα αυτή τη φορά. Αυτά τα δεδομένα ο Kirchhoff τα άντλησε από τα πειράματά που είχε κάνει με τη λάμπα Drummond, στην οποία απέδωσε το ρόλο του ηλίου, ενώ το ρόλο της ηλιακής ατμόσφαιρας έπαιξε η φλόγα νατρίου (Baly, 1995: 27. Frank, 1983: 37-38). Σύμφωνα με τις παρατηρήσεις του, η αντιστροφή των γραμμών του ηλιακού φάσματος γινόταν στην ηλιακή ατμόσφαιρα. «Οι χρωματιστές φλόγες στα φάσματα των οποίων εμφανίζονται ευδιάκριτες φωτεινές γραμμές, κάνουν τις ακτίνες που έχουν το χρώμα αυτών των γραμμών να εξασθενούν με τέτοιο τρόπο, όταν αυτές περνούν μέσα από τις φλόγες, ώστε μόλις τοποθετήσουμε μία πηγή φωτός επαρκούς εντάσεως πίσω από τη φλόγα, εμφανίζονται σκούρες γραμμές στο φάσμα από το οποίο σε άλλες περιπτώσεις θα έλλειπαν» (Παρατίθεται στο Frank, 1983: 38).

Σύμφωνα με τα παραπάνω, η εμφάνιση των γραμμών απορρόφησης (εκλαμβανομένων πλέον ως αντιστροφών των γραμμών εκπομπής) κατά τη καύση μίας ουσίας θα έπρεπε να συνιστά ένδειξη της παρουσίας στην εν λόγω ουσία του χημικού στοιχείου στο οποίο αντιστοιχούσαν οι γραμμές απορρόφησης. Κατά συνέπεια, ο Kirchhoff συμπέρανε ότι το νάτριο και το κάλιο, των οποίων οι γραμμές εμφανίζονταν στο ηλιακό φάσμα, αποτελούσαν δύο από τα συστατικά στοιχεία της ηλιακής ατμόσφαιρας, εν αντιθέσει με το λίθιο του οποίου καμία χαρακτηριστική γραμμή δεν εμφανιζόταν σε αυτό. Ομοίως, αντιπαραβάλλοντας το φάσμα εκπομπής του σιδήρου με το ηλιακό διαπίστωσε ότι οι γραμμές E και κάποιες από τις τρεις γραμμές b ανήκαν στο σίδηρο, γεγονός που τον οδήγησε στο συμπέρασμα ότι ο

σίδηρος ήταν ένα ακόμη από τα συστατικά στοιχεία της ηλιακής ατμόσφαιρας (ό.π.)¹⁴.

Η συνειδητοποίηση του καθοριστικού ρόλου που θα μπορούσαν να παίξουν οι γραμμές απορρόφησης στην ανάλυση της σύστασης της ηλιακής ατμόσφαιρας, οδήγησε στην συνακόλουθη διαπίστωση ότι κατ' αυτόν τον τρόπο θα μπορούσε να αναπτυχθεί μία γενική μέθοδος ανάλυσης, το οποίο ήταν και το αρχικό κίνητρο που ώθησε τους Bunsen και Kirchhoff στην ενασχόληση τους με τις γραμμές απορρόφησης (Frank, 1985_a: 9. Frank, 1983: 38-39. McGucken, 1969: 33).

Έτσι, λοιπόν, το επόμενο βήμα για τους Bunsen και Kirchhoff ήταν η πληρέστερη δυνατή καταγραφή των χαρακτηριστικών γραμμών των φασμάτων εκπομπής των χημικών ουσιών. Μία ευθύνη την οποία επωμίστηκε ως επί το πλείστον ο χημικός Bunsen, καθώς ο Kirchhoff συνέχισε τις έρευνές του πάνω στην κατανόηση του φαινομένου της αντιστροφής. Ο Bunsen γνώριζε καλά ότι βασική προϋπόθεση για την επιτυχία του εγχειρήματός του ήταν η υψηλή καθαρότητα των υπό εξέταση δειγμάτων, γι' αυτό και επέδειξε μεγάλη επιμέλεια στις διαδικασίες καθαρισμού, όσο χρονοβόρες και αν ήταν. Ήταν αυτή του η επιμέλεια που τον οδήγησε, σε συνδυασμό με το αποτέλεσμα της καταγραφής των φασμάτων εκπομπής, σε δύο αναπάντεχες ανακαλύψεις. Μελετώντας διάφορα μεταλλικά νερά από πηγές της Γερμανίας, των οποίων η χημική σύσταση τού ήταν γνωστή, διαπίστωσε ότι κάποια στοιχεία, όπως το στρόντιο και το λίθιο, που έως τότε θεωρούνταν σπάνια, στην πραγματικότητα ήταν πολύ κοινά στη φύση. Αυτό με τη σειρά του τον οδήγησε στη σκέψη ότι θα μπορούσε μέσω της φασματοσκοπικής μελέτης να ανακαλύψει νέα στοιχεία τα οποία ήταν έως τότε άγνωστα λόγω της σπανιότητάς τους. Έτσι, η παρατήρηση ότι ανάμεσα στις γραμμές των φασμάτων, τις οποίες ταυτοποίησε, υπήρχε και μία μπλε γραμμή, η οποία δεν ανήκε σε κανένα γνωστό στοιχείο, τον οδήγησε στο συμπέρασμα ότι είχε ανακαλύψει ένα άγνωστο έως τότε στοιχείο. Σε επιστολή του προς τον άγγλο χημικό Roscoe ανέφερε σχετικά με το θέμα αυτό ότι: «είμαι απολύτως βέβαιος, μέσω της φασματικής ανάλυσης, ότι εκτός από το K_a, το Na και το Li πρέπει να υπάρχει ένα τέταρτο αλκάλιο και όλος μου ο χρόνος έχει αφιερωθεί στην προσπάθεια να απομονώσω κάποιες ενώσεις των νέων ουσιών» (Παρατίθεται στο Frank, 1983: 42-43). Το γεγονός ότι το στοιχείο αυτό παρουσίαζε

¹⁴ Με αυτή του την ανακάλυψη ο Kirchhoff επιβεβαίωσε μία υπόθεση που ήταν κοινή στις πιο σημαντικές ηλιακές θεωρίες της δεκαετίας του 1850, όπως αυτές των Helmholtz και Thomson, σύμφωνα με τις οποίες ο σίδηρος θα έπρεπε να είναι ένα από τα σημαντικά συστατικά του ηλίου (Frank, 1983: 38).

χημικές ιδιότητες διαφορετικές από εκείνες των άλλων αλκαλίων, ενίσχυσε την πεποίθηση του Bunsen ότι επρόκειτο για ένα πραγματικά νέο στοιχείο, στο οποίο, μάλιστα, έδωσε το όνομα καίσιο. Το μόνο πρόβλημα που υπήρχε με αυτό ήταν ότι υπήρχε στη φύση σε τόσο μικρές ποσότητες, ώστε ο Bunsen χρειάστηκε να διυλίσει μία εξαιρετικά μεγάλη ποσότητα μεταλλικού νερού για να πάρει μία επαρκή ποσότητα καισίου για τα πειράματά του. Η επιμονή που επέδειξε, όμως, στη διύλιση μιας τόσο μεγάλης ποσότητας τον οδήγησε στην ανακάλυψη ακόμη δύο άγνωστων έως τότε γραμμών στο κόκκινο τμήμα του φάσματος. Όπως και στην περίπτωση του καισίου, ο Bunsen, ο οποίος τότε είχε αποκτήσει μεγάλη εξοικείωση με τα φάσματα, ήταν πεπεισμένος ότι είχε ανακαλύψει ένα νέο στοιχείο, το οποίο ονόμασε ρουβίδιο (Frank, 1988: 187-188. Frank, 1983: 42-44. Brand, 1995: 63).

Οι Bunsen και Kirchhoff δημοσίευσαν τα αποτελέσματα των ερευνών τους σε ένα κοινό άρθρο με τίτλο *Χημική Ανάλυση Μέσω Φασματικών Παρατηρήσεων* τον Απρίλιο του 1860. Οι ανακαλύψεις τους έγιναν γρήγορα αποδεκτές τόσο από τους χημικούς, όσο και από τους φυσικούς της εποχής τους, οι οποίοι σύντομα άρχισαν να χρησιμοποιούν αυτή τη μέθοδο ανάλυσης στα εργαστήριά τους. Το βασικότερο πλεονέκτημα της ήταν η μεγάλη ευαισθησία των φασματικών αντιδράσεων και η δυνατότητα που έδινε για ανίχνευση νέων στοιχείων. Ο άγγλος χημικός Crookes, όταν έμαθε για την ανακάλυψη καινούργιων στοιχείων από τον Bunsen, έγραψε το 1860 στο περιοδικό *Chemical News*, το οποίο ο ίδιος είχε ιδρύσει ένα χρόνο πριν:

«Με μία τόσο εκλεπτυσμένη αντίδραση, όπως αυτή που μόλις περιγράψαμε, η οποία χαρακτηρίζεται από μία απίστευτη ευαισθησία και μπορεί να εφαρμοστεί σε όλα τα μέταλλα, μπορούμε να καταστήσουμε ορατή την παρουσία στοιχείων που υπάρχουν σε τόσο μικρές ποσότητες, ώστε να διαφεύγουν παντελώς της συνηθισμένης ανάλυσης» (Παρατίθεται στο Frank, 1988: 188).

Η εμπιστοσύνη του Crookes στις δυνατότητες της νέας μεθόδου ήταν τόσο μεγάλη, ώστε ένα χρόνο αργότερα το 1861 εξέφρασε στο φίλο και συνεργάτη του χημικό C.H.Grenville Williams την επιθυμία να αρχίσει «την κοινή μας εργασία [sic] πάνω σε ένα νέο στοιχείο. Φαίνεται πως υπάρχουν πολλά από αυτά που περιμένουν να τα ανακαλύψουμε. Έχω δει αρκετά ύποπτα φάσματα» (Παρατίθεται στο Frank, 1983:43· η έμφαση στο πρωτότυπο). Ενώ, ένα μήνα αργότερα σε άλλη επιστολή του

ανακαλώντας τη δική του φασματική δουλειά της δεκαετίας του 1850 ανέφερε ότι από τότε κιόλας είχε και ο ίδιος παρατηρήσει «άλλες άγνωστες γραμμές· ώστε υπάρχουν νέα στοιχεία που μας περιμένουν» (Παρατίθεται στο *ό.π.*· η έμφαση στο πρωτότυπο). Η στάση του Crookes ήταν αντιπροσωπευτική μίας αντιμετώπισης των γραμμικών φασμάτων καθ' όλη τη διάρκεια του 1861, αφού μόλις τους τρεις πρώτους μήνες αυτής της χρονιάς τέσσερα νέα χημικά στοιχεία είχαν ανακαλυφθεί με τη νέα φασματική μέθοδο. Επειδή, όμως, ελάχιστοι είχαν την εμπειρία του Bunsen πάνω στα φάσματα, οι περισσότεροι χρησιμοποιούσαν ως σημεία αναφοράς για τις έρευνές τους τους χάρτες που είχαν δημοσιεύσει οι Bunsen και Kirchhoff στο άρθρο του 1860. Ο τρόπος σκέψης, όμως, που είχε αποδειχτεί στην περίπτωση του Bunsen τόσο παραγωγικός, δεν άργησε να παραπλανήσει λιγότερο έμπειρους χημικούς, καταδεικνύοντας, έτσι τη μεγάλη προσοχή που έπρεπε να επιδεικνύουν όλοι, όσοι δούλευαν με φάσματα. Ενδεικτική είναι η περίπτωση των γάλλων χημικών F.W. και A. Dupré, οι οποίοι τον Ιανουάριο του 1861 ανακάλυψαν μία μπλε γραμμή, η οποία σύμφωνα με τους φασματικούς χάρτες των Bunsen και Kirchhoff δεν ανήκε σε κανένα γνωστό στοιχείο. Έτσι, λοιπόν, θεώρησαν ότι είχαν ανακαλύψει ένα νέο στοιχείο, το οποίο εικάζαν ότι ανήκε στην οικογένεια των μετάλλων του ασβεστίου. Αυτή η ανακάλυψη δεν άργησε να διαψευστεί, όταν μόλις δύο μήνες αργότερα ο Crookes διαπίστωσε πειραματικά ότι η εν λόγω γραμμή στην πραγματικότητα ανήκε στο ίδιο το ασβέστιο. Το γεγονός, όμως, ότι η μπλε γραμμή δεν περιλαμβάνονταν στους φασματικούς χάρτες των Bunsen και Kirchhoff οδήγησε τον Crookes να επισημάνει την ανεπάρκειά τους. Όμως, και ο ίδιος ο Crookes είχε πέσει θύμα πλάνης. Έτσι, ενώ πίστευε ότι είχε ανακαλύψει ένα νέο στοιχείο, διαπίστωσε ότι είχε πέσει θύμα οφθαλμαπάτης, αφού οι γραμμές που υποτίθεται ότι είχε παρατηρήσει στην πραγματικότητα ήταν αντανakλάσεις από την επιφάνεια των φακών. Στάθηκε, ωστόσο, τυχερός σε άλλες περιπτώσεις, όταν για παράδειγμα το 1861 και το 1863 ανακάλυψε μαζί με τον συνάδελφό του χημικό Lamy ακόμη δύο αλκάλια (Frank, 1988: 187-188. Frank, 1983: 43-44. Brand, 1995: 63).

Το σημαντικό στην περίπτωση αυτών των «αποτυχιών» της φασματοσκοπικής μεθόδου ανάλυσης ήταν ότι δεν κλόνισαν την εμπιστοσύνη των χημικών και φυσικών στην αποτελεσματικότητα και τη χρησιμότητά της, γεγονός που δείχνει ότι μέχρι το 1861 είχε ήδη καθιερωθεί στις συνειδήσεις τους ως μία έγκυρη τεχνική χημικής ανάλυσης (Frank, 1983: 44-45).

Αν η φασματοσκοπική ανάλυση είχε καθιερωθεί ως μία γενική μέθοδος ανάλυσης, οι Bunsen και Kirchhoff θεωρούνταν οι αδιαμφισβήτητοι εφευρέτες της. Και αυτό ήταν κάτι που δεν τους το αναγνώριζαν μόνο οι σύγχρονοι συνάδελφοί τους, αλλά και οι ίδιοι είχαν επίγνωση του επιτεύγματός τους. Παρά το γεγονός ότι πολλοί πριν τους Bunsen και Kirchhoff είχαν μελετήσει τα φάσματα των ουσιών και είχαν διαπιστώσει την εμφάνιση των κίτρινων γραμμών παρουσία του νατρίου, ήταν ο Kirchhoff αυτός που πραγματικά πίστεψε και δήλωνε βέβαιος ότι οι κίτρινες γραμμές ανήκαν στο νάτριο. Και παρά το γεγονός ότι η ιδέα ενός κοινού μηχανισμού που προκαλεί τα φαινόμενα της εκπομπής και της απορρόφησης φωτός κυκλοφορούσε ευρέως στους κύκλους των άγγλων, κυρίως, φυσικών, ήταν ο Kirchhoff αυτός που απέδειξε πειραματικά ότι στην πραγματικότητα το ένα φαινόμενο ήταν το αντίστροφο του άλλου, ονομάζοντας, μάλιστα, αυτή τη διαδικασία «αντιστροφή γραμμών». Οι Bunsen και Kirchhoff ήταν, επίσης, εκείνοι που συνειδητοποίησαν τη σημασία του κατάλληλου εξοπλισμού στην ανάπτυξη μίας γενικής μεθόδου φασματικής ανάλυσης, χρησιμοποιώντας καυστήρες αερίων Bunsen και παρατηρώντας τις φλόγες μέσω πρισματικών φασματόμετρων. Ο Bunsen, μάλιστα, είχε εκτιμήσει σε τέτοιο βαθμό τη σημασία του κατάλληλου εξοπλισμού, ώστε ένα από τα πράγματα που ζήτησε, όταν ανέλαβε τη θέση στη Χαϊδελβέργη, ήταν καινούργιες εργαστηριακές εγκαταστάσεις. Αναφέρεται, μάλιστα, ότι το εργαστήριό του ήταν από τα πιο εντυπωσιακά της εποχής του, με το οποίο ελάχιστα μπορούσαν να συγκριθούν. Το κυριότερο, όμως, στην περίπτωση των Bunsen και Kirchhoff ήταν ο τρόπος με τον οποίο σχεδίασαν και εκτέλεσαν τα πειράματά τους και χειρίστηκαν τις παρατηρήσεις τους (Rae, 1997: 131, 135. McGucken, 1969: 30. Brand, 1995: 63. Aubin, 2002: 619-620).

Ενδεικτικές του τρόπου με τον οποίο αντιμετώπιζαν οι ίδιοι οι Bunsen και Kirchhoff την ανακάλυψή τους είναι οι δικές τους αφηγήσεις για τα γεγονότα που τους οδήγησαν σ' αυτήν. Έτσι, ο Bunsen σε μία επιστολή του προς τον άγγλο χημικό Henry Roscoe το 1859 έγραφε:

«Προς το παρόν έχω ξεκινήσει μαζί με τον Kirchhoff μία έρευνα που μας κρατάει άυπνους. Ο Kirchhoff έκανε την πιο όμορφη και πιο αναπάντεχη ανακάλυψη: ανακάλυψε την αιτία των σκούρων γραμμών στο ηλιακό φάσμα, και ήταν σε θέση τόσο να κάνει αυτές τις γραμμές πιο έντονες τεχνητά στο ηλιακό φάσμα, όσο και να τις εμφανίσει στο συνεχές φάσμα μίας φλόγας στις ίδιες θέσεις με εκείνες των

γραμμών Fraunhofer. Έτσι, *άνοιξε ο δρόμος* μέσω του οποίου η υλική σύσταση του ηλίου και των απλανών αστερών μπορεί να εξακριβωθεί με τον ίδιο βαθμό βεβαιότητας που μπορούμε να εξακριβώσουμε μέσω αντιδραστηρίων την παρουσία SO₃ και Cl. *Με αυτή τη μέθοδο, επίσης, μπορεί να εξακριβωθεί η σύσταση της γήινης ύλης και να διαχωριστούν τα συστατικά μέρη με τόση άνεση και λεπτομέρεια, όπως στην περίπτωση της ύλης που υπάρχει στον ήλιο...Για την ανίχνευση πολλών ουσιών αυτή η μέθοδος θα έπρεπε να προτιμάται έναντι οποιασδήποτε άλλης γνωστής διαδικασίας* (Παρατίθεται στο Sutton, 1976: 18· η έμφαση δική μου).

Επίσης, λίγο πριν το θάνατο του Kirchhoff εμφανίστηκε σε κάποια εφημερίδα της Νέας Υόρκης μία περιγραφή, βασισμένη σε δική του αφήγηση, των γεγονότων που τον οδήγησαν στην συνεργασία του με τον Bunsen και στην ανακάλυψή τους. Το άρθρο ανέφερε τα εξής:

«Σε έναν από τους καθημερινούς τους περιπάτους ο Bunsen παρατήρησε: ‘Kirchhoff πρέπει να ανακαλύψουμε κάτι το οποίο θα είναι πολύ απλό για να είναι αληθινό’. Επέστρεψαν και πήγαν για δουλειά. Αλλά πέρασαν χρόνια προτού η ανακάλυψη πραγματοποιηθεί. Πειραματιζόμενος μία μέρα στο εργαστήριό του, ο Kirchhoff έτυχε να τοποθετήσει μία λάμπα που έκαιγε στις ακτίνες του ηλίου. Ένα σκούρο σημείο εμφανίστηκε αμέσως. Νομίζοντας ότι ήταν μία ‘οφθαλμαπάτη’ επανέλαβε την πράξη μόνο και μόνο για να δει τη σκούρα ακτίνα να επανεμφανίζεται και να δίνει τη θέση της στην κανονική ακτίνα, όταν η λάμπα απομακρύνθηκε. Φώναξε τον Bunsen. Το πείραμα επαναλήφθηκε πολλές φορές και πάντα με το ίδιο αποτέλεσμα. Δεν μπορούσαν να το εξηγήσουν. Τελικά, ο Bunsen πρότεινε να πάνε σπίτι και να ‘σκεφτούν άλλα πράγματα’ για λίγο· πιθανόν κάποια εξήγηση να είχε επιτευχθεί. Περνούσαν την ώρα τους στις αναπαυτικές πολυθρόνες τους, καπνίζοντας τις μακριές φοιτητικές τους πίπες, μιλώντας για τις ημέρες της νιότης τους και κουτσομπολεύοντας. Το απόγευμα είχε σχεδόν περάσει, όταν ο Bunsen αναπήδησε αναφωνώντας «Εύρηκα! Η φλόγα της λάμπας τρέφεται από το ίδιο υλικό που καίει στον ήλιο!». Πήγαν γρήγορα πίσω στο εργαστήριο, έκαναν μία σειρά από πειράματα και η μεγάλη ανακάλυψη έγινε. Εκείνη τη νύχτα υπήρχε μία χαρά στα εργένικα διαμερίσματα του ταπεινού ξενοδοχείου (το Reichenstein). Λίγες εβδομάδες αργότερα όλος ο κόσμος ήξερε την ανακάλυψη και οι Kirchhoff και Bunsen καταγράφηκαν ανάμεσα στους αθάνατους επιστήμονες» (Παρατίθεται στο Rae, 1997:131).

Το έργο, όμως, των Bunsen και Kirchhoff έτυχε της ενθουσιώδους και ευρείας αποδοχής και των συγχρόνων τους. Ιδιαίτερα ενθουσιώδης υπήρξε η αποδοχή της δουλειάς τους στη Γαλλία. Έτσι, όταν το 1862 οι Bunsen και Kirchhoff παρευρέθησαν σε μία διάλεξη της Παρισινής Ακαδημίας Επιστημών το έργο τους χαιρέτιστηκε ως η «πιο αξιοθαύμαστη επιστημονική ανακάλυψη της χρονιάς 1861»

(Παρατίθεται στο Aubin, 2002: 613), ενώ ο Dumas έγραφε στο *Moniteur*: «σήμερα το φως...γίνεται ένα παγκόσμιο όργανο ανάλυσης με άπειρη ευαισθησία που αποκαλύπτει την ύπαρξη νέων στοιχείων» (Παρατίθεται στο *ό.π.*). Επισημαίνοντας ότι «κανένα στοιχείο είτε γνωστό, είτε άγνωστο δεν θα μπορεί να διαφύγει της χημικής έρευνας. Τα κενά που παραμένουν ακόμη στη λίστα των απλών στοιχείων που εμποδίζουν την ολοκλήρωση της ταξινόμησης τους θα συμπληρωθούν» (Παρατίθεται στο *ό.π.*). Δεν παρέλειψε, μάλιστα, να επισημάνει τη δυνατότητα επέκτασής της στο πεδίο της αστρονομικής έρευνας, λέγοντας ότι «δεν είναι πλέον απαραίτητο να αγγίζεις ένα σώμα για να προσδιορίσεις τη χημική του φύση: αρκεί να το δεις»¹⁵ (Παρατίθεται στο *ό.π.*).

Οι Bunsen και Kirchhoff είχαν επίγνωση όχι μόνο της σπουδαιότητας της δουλειάς τους, αλλά και του γεγονότος ότι η δουλειά τους συνιστούσε ρήξη με την αντίστοιχη φασματοσκοπική δουλειά των προγενεστέρων τους στην οποία έβλεπαν ελάχιστα κοινά σημεία με τη δική τους. Αυτό φαίνεται ξεκάθαρα στα λεγόμενα του Kirchhoff για τη φασματοσκοπική δουλειά του Swan:

«Ο Swan...συνέβαλε σημαντικά στην επίλυση της ερώτησης που είχε τεθεί σχετικά με το εάν οι φωτεινές γραμμές ενός αερίου που λάμπει εξαρτώνται μόνο από τα χημικά συστατικά τους, όμως δεν το απάντησε θετικά ή στην πιο γενική του μορφή... Κανένας απ' ότι φαίνεται δεν είχε θέσει ξεκάθαρα αυτό το ερώτημα πριν τον Bunsen και εμένα και ο βασικός σκοπός της κοινής μας έρευνας ήταν να δώσουμε μία απάντηση σ' αυτό το ζήτημα. Τα πειράματα που ήταν πολύ διαφορετικά μεταξύ τους και ήταν, κυρίως, καινούργια μας οδήγησαν στο συμπέρασμα πάνω στο οποίο βρίσκονται τώρα τα θεμέλια της 'χημικής ανάλυσης'» (Παρατίθεται στο Frank, 1985_a:10-11· η έμφαση δική μου).

Το σημείο στο οποίο διέφερε η φασματική δουλειά των Bunsen και Kirchhoff από εκείνη των υπολοίπων είναι ότι οι Bunsen και Kirchhoff ενδιαφέρονταν για τη φασματική ανάλυση αυτή καθ' εαυτή και επιδόθηκαν συνειδητά στην ανάπτυξη μίας γενικής μεθόδου που θα εξυπηρετούσε αμιγώς πρακτικούς σκοπούς στο πλαίσιο της χημικής έρευνας. Δεν είδαν την ενασχόλησή τους με τα φάσματα, όπως οι

¹⁵ Τη μεγάλη σημασία της ανακάλυψης των Bunsen και Kirchhoff φανερώνουν, επίσης, οι διαμάχες περί προτεραιότητας της ανακάλυψης της φασματοσκοπικής ανάλυσης που ξέσπασαν την εποχή εκείνη, κυρίως, στην Αγγλία. Το γεγονός ότι αυτή η διαμάχη ξέσπασε με αφορμή τη δουλειά των Bunsen και Kirchhoff υπογραμμίζει εμμέσως και την πρωτοτυπία της (Aubin, 2002: 622. Frank, 1983: 45. Frank, 1985_a: 11).

περισσότεροι φυσικοί της εποχής τους, ως μία επιμέρους ενασχόληση στο πλαίσιο μίας ευρύτερης έρευνας πάνω σε φυσικά ζητήματα, όπως για παράδειγμα η διατύπωση μιας ηλιακής θεωρίας ή μιας θεωρίας για τη φύση των γραμμών απορρόφησης ή του ηλεκτρικού σπινθήρα (Frank, 1985_a:10-11. Frank, 1983: 9).

1.3 Η ΑΝΑΚΑΛΥΨΗ ΤΟΥ ΑΟΡΑΤΟΥ ΦΑΣΜΑΤΟΣ: ΤΟ ΥΠΕΡΙΩΔΕΣ ΚΑΙ ΤΟ ΥΠΕΡΥΘΡΟ

Η ανακάλυψη του υπεριώδους φάσματος έγινε στις αρχές του 19^{ου} αιώνα και προέκυψε ως συνέπεια της ανακάλυψης του υπέρυθρου φάσματος από τον William Herschel (1738-1822) την ίδια περίοδο. Αν και η ιδέα της ύπαρξης ενός είδους ακτινοβολίας που ευθυνόταν για την παραγωγή θερμότητας και το οποίο εκτεινόταν πέρα από το ορατό φάσμα ως προέκταση του κόκκινου άκρου του ήταν διαδεδομένη ανάμεσα σε κάποιους φυσικούς φιλοσόφους του 18^{ου} αιώνα, ήταν ο Herschel αυτός που το 1800 απέδειξε πειραματικά την ύπαρξή του (Brand, 1995: 19-20).

Ο Herschel στην προσπάθειά του να βρει το κατάλληλο χρώμα φακού για το τηλεσκόπιο που θα χρησιμοποιούσε για την παρατήρηση του ηλίου διαπίστωσε ότι ορισμένα χρωματιστά γυαλιά, αν και εμπόδιζαν τη διέλευση του ηλιακού φωτός, άφηναν τη θερμότητα να περνάει ανεμπόδιστα, εν αντιθέσει με άλλα για τα οποία ίσχυε το αντίθετο. Αυτή η παρατήρηση τον οδήγησε στη σκέψη ότι οι διάφορες χρωματιστές ακτίνες δεν εξέπεμπαν την ίδια ποσότητα θερμότητας και φωτός. Ο Herschel χρησιμοποιώντας ένα πρίσμα προέβαλε το ηλιακό φάσμα πάνω σ' ένα φύλλο χαρτιού, στην επιφάνεια του οποίου είχε χαράξει μία σειρά από κάθετες και οριζόντιες γραμμές. Έπειτα, χρησιμοποιώντας θερμόμετρα που είχε τοποθετήσει στα σημεία τομής των γραμμών μέτρησε τη θερμοκρασία και διαπίστωσε ότι η αύξηση της θερμοκρασίας δεν ήταν ανάλογη της αύξησης της φωτεινότητας, αφού το μέγιστο σημείο θερμότητας, όχι μόνο δεν συνέπιπτε με το μέγιστο σημείο του κόκκινου, αλλά βρισκόταν και πέραν του ορατού φάσματος. Έτσι, ο Herschel ανακάλυψε την υπέρυθη ακτινοβολία για την οποία αρχικά πίστευε ότι ήταν της ίδιας φύσης με την ορατή, αν και αργότερα άλλαξε γνώμη θεωρώντας ότι επρόκειτο για ένα εντελώς

διαφορετικό είδος ακτινοβολίας (Brand, 1995: 19-22. Hentschel, 2002_a: 61-64. Baly, 1905: 30-31).

Η ανακάλυψη του υπέρυθρου φάσματος έκανε κάποιους φυσικούς φιλοσόφους της εποχής, οι οποίοι εμπορούνταν από τις αρχές της διαδεδομένης, τότε, ρομαντικής φυσικής φιλοσοφίας, σύμφωνα με την οποία η αρχή της πολικότητας διείπε όλα τα φυσικά φαινόμενα, να πιστέψουν στην ύπαρξη ενός ακόμη αόρατου φάσματος στο αντίθετο άκρο του ορατού φάσματος, το οποίο, μάλιστα, είκαζαν ότι θα έπρεπε να είχε και αντίθετες ιδιότητες από αυτές του υπέρυθρου. Έτσι, λοιπόν, μόλις ο Herschel ανακοίνωσε την ανακάλυψη της θερμικής ακτινοβολίας στην προέκταση του κόκκινου άκρου του ορατού φάσματος, φυσικοί φιλόσοφοι, όπως ο Johann Wilhelm Ritter (1776-1810), άρχισαν να αναζητούν ένα αντίστοιχο αόρατο τμήμα στο αντίθετο άκρο του φάσματος ως προέκταση του ιώδους. Ο Ritter απέδειξε την ύπαρξη του υπεριώδους δείχνοντας ότι χαρτί μουσκεμένο σε χλωριούχο άργυρο γινόταν μαύρο στην περιοχή που εκτεινόταν πέρα από το ιώδες. Εκτός από τον Ritter και ο William Hyde Wollaston (1766-1828) εκτέλεσε το ίδιο πείραμα και χρησιμοποιώντας ένα πρίσμα παρατήρησε ότι, όχι μόνο η περιοχή πέρα από το ιώδες μαύριζε, αλλά, επίσης, εκτεινόταν σε τόση απόσταση, όση ήταν και το ορατό φάσμα (Baly, 1905: 32. Brand, 1995: 24. Hentschel, 2002_a: 60-61, 64).

Υπό το φως αυτών των τελευταίων ανακαλύψεων ο Wollaston οδηγήθηκε στο συμπέρασμα ότι «από τη μία πλευρά [της ορατής περιοχής] υπάρχουν αόρατες ακτίνες που προκαλούν θερμότητα, οι οποίες είναι λιγότερο διαθλαστές από το κόκκινο φως· και από την άλλη ... αόρατες ακτίνες ενός άλλου είδους, οι οποίες είναι πιο διαθλαστές από το ιώδες» (Παρατίθεται στο Brand, 1995: 24· η έμφαση στο πρωτότυπο).

Το 1804 ο Young μελετώντας την πρόσφατα ανακαλυφθείσα υπεριώδη ακτινοβολία διαπίστωσε ότι οι δακτύλιοι που σχηματίζονταν από ένα λεπτό στρώμα αέρα πάνω σε ένα φύλλο χαρτί που προηγουμένως το είχε μουσκέψει μέσα σε νιτρικό άργυρο, ήταν μικρότεροι στο υπεριώδες από τους αντίστοιχους στο ιώδες. Η ανακάλυψη αυτής της αναλογίας ανάμεσα στις αόρατες και τις ορατές γραμμές εκλήφθηκε από τον Young ως ένδειξη της όμοιας φύσης μεταξύ της ορατής και της υπεριώδους ακτινοβολίας, των οποίων η μόνη διαφορά έγκειτο μόνο στο μήκος κύματος. Ο Young επεξέτεινε το επιχείρημά του αυτό και στο άλλο άκρο του φάσματος θεωρώντας ότι η θερμική ακτινοβολία ήταν του ίδιου είδους με τη φωτεινή (Brand, 1995: 31-32). Χαρακτηριστικά δήλωνε ότι «... αυτά τα φαινόμενα ξεκινούν

από τις αόρατες ακτίνες που μαυρίζουν, είναι λίγο πιο ορατές στο ιώδες ... · οι κιτρινοπράσινες δίνουν το περισσότερο φώς, το κόκκινο δίνει το λιγότερο φως, αλλά πολύ περισσότερη θερμότητα, ενώ οι ακόμη μεγαλύτερες και λιγότερο συχνές ταλαντώσεις, οι οποίες δεν έχουν καμία επίδραση πάνω στην αίσθηση της όρασης μπορούν να θεωρηθούν ότι προκαλούν τις λιγότερο διαθλαστές ακτίνες και ότι αποτελούν την αόρατη θερμότητα» (Παρατίθεται στο *ό.π.*).

Η έρευνα πάνω στο αόρατο τμήμα του φάσματος γνώρισε περαιτέρω άνθιση κατά τη δεκαετία του 1840, κυρίως, ως αποτέλεσμα των νέων τεχνικών απεικόνισης της αόρατης ακτινοβολίας που είχαν εν τω μεταξύ αναπτυχθεί. Ο John William Frederic Herschel, γιός του William Herschel, εκτός του ότι κατάφερε να επιβεβαιώσει την ύπαρξη του υπεριώδους φάσματος, πέτυχε να δείξει και την ύπαρξη γραμμών Fraunhofer σ' αυτό με το να τις καταστήσει ορατές χρησιμοποιώντας μία δική του τεχνική. Τοποθετώντας ένα λεπτό φύλλο από τσιγαρόχαρτο πάνω από ένα κεριό μαύρισε τη μία πλευρά και στη συνέχεια το μούσκεψε με αλκοόλη. Στη συνέχεια εξέθεσε την λευκή πλευρά του χαρτιού στην ηλιακή ακτινοβολία υποθέτοντας ότι, αν το υπεριώδες φάσμα πραγματικά υπήρχε, θα έπρεπε η συγκέντρωση θερμικής ακτινοβολίας στο υπεριώδες τμήμα να επιφέρει την εξάτμιση της αλκοόλης αφήνοντας το αποτύπωμα μίας στεγνής λωρίδας στο συγκεκριμένο σημείο. Αν και στην πραγματικότητα αντί για μία συνεχή ζώνη εμφανίστηκαν τρεις με τέσσερις μικρότερες - κάποιες «κηλίδες θερμότητας», όπως τις αποκάλεσε ο ίδιος - αποτέλεσαν, εν τούτοις, την απόδειξη της συνέχειας του φάσματος και πέραν του ορατού τμήματος. Ο Herschel διαπίστωσε, επίσης, ότι στην υπεριώδη περιοχή εμφανίζονταν και πάρα πολλές από τις γραμμές απορρόφησης του Fraunhofer. Το 1842 ο αμερικανός χημικός John William Draper χρησιμοποιώντας την δαγεροτυπία¹⁶ παρατήρησε την εμφάνιση τριών σκούρων ζωνών στο υπεριώδες τμήμα του φάσματος, τις οποίες συμβόλισε με τα γράμματα α, β και γ αντίστοιχα, θεωρώντας ότι η τελευταία αποτελούσε και το έσχατο όριο κάθε ακτινοβολίας (Baly, 1905: 31. Hentschel, 2002_α: 64-67).

Μεγάλη συμβολή για τη μελέτη του υπεριώδους φάσματος αποτέλεσε η χρήση της φωτογραφίας στο πεδίο της φασματοσκοπίας κατά τη δεκαετία του 1840. Έτσι, το 1842 ο E. Becquerel κατάφερε να αποδείξει την ύπαρξη γραμμών απορρόφησης Fraunhofer στο υπεριώδες τμήμα του φάσματος προβάλλοντάς το πάνω

¹⁶ Η δαγεροτυπία ήταν μία πρώιμη μέθοδος φωτογραφικής απεικόνισης. Για μία εκτενέστερη περιγραφή της μεθόδου βλ. κεφάλαιο 2, ενότητα 2.2, σελ. 110.

σε ένα χαρτί μουσκεμένο με γλωριούχο άργυρο και φωτογραφίζοντάς το. Οι φωτογραφίες που έβγαλε φανέρωσαν την ύπαρξη μίας εκτεταμένης υπεριώδους περιοχής γεμάτης από ένα πλήθος γραμμών Fraunhofer, τις οποίες συμβόλισε, ακολουθώντας το σύστημα συμβολισμού του Fraunhofer, με τα κεφαλαία γράμματα I έως P, τα οποία οριοθετούσαν την περιοχή του υπεριώδους φάσματος. Είκοσι χρόνια αργότερα ο Stokes χρησιμοποιώντας ένα πρίσμα και ένα φακό από χαλαζία χαρτογράφησε τα υπεριώδη φάσματα εκπομπής και απορρόφησης των μετάλλων. Σ' αυτό το εγχείρημα είχε, επίσης, επιδοθεί την ίδια χρονιά, το 1862, και ο William Allen Miller, ο οποίος, όμως, αντίθετα με τον Stokes, προτίμησε να τα φωτογραφίσει αντικαθιστώντας στην πειραματική διάταξη του Stokes το τηλεσκόπιο με μία φωτογραφική μηχανή. Ο Miller χαρτογράφησε τα υπεριώδη φάσματα τριάντα περίπου μετάλλων παραδεχόμενος ότι η φωτογραφία έπαιξε πολύ μεγάλο ρόλο στην επίτευξη μίας όσο το δυνατόν μεγαλύτερης πληρότητας στην καταγραφή του φάσματός τους, λέγοντας ότι:

«Οι γραμμές του κάθε φάσματος είναι τόσο πολυπληθείς και τόσο κοντά η μία στην άλλη, ώστε θα ήταν αδύνατο, χωρίς να θυσιάσει κανείς χρόνο ... να αποκτήσει ακριβείς μετρήσεις τους σχεδιάζοντάς τες με το μάτι. Πράγματι, εκτός από τη μέθοδο της φωτογραφίας, αυτές οι γραμμές μπορούν να γίνουν ορατές μόνο με τη βοήθεια μία φθορίζουσας οθόνης. Υπό αυτές όμως τις συνθήκες, οι πολύ μικρές λεπτομέρειες σχεδόν αναγκαστικά δεν μπορούν να γίνουν αντιληπτές ακόμη και από τον πιο προσεκτικό παρατηρητή» (Παρατίθεται στο Mc Gucken, 1969: 116).

Ο Miller δίνοντας μία ποιοτική περιγραφή των υπεριωδών φασμάτων που μελέτησε παρατήρησε ότι το υπεριώδες φάσμα είχε πενταπλάσια ή ακόμη και εξαπλάσια έκταση σε σχέση με το ορατό. Ταυτόχρονα, οι γραμμές του έτειναν να γίνονται πιο διάχυτες, όσο αυξανόταν ο δείκτης διάθλασης τους. Επιπλέον, επεσήμανε ότι τα υπεριώδη φάσματα συγγενικών μετάλλων παρουσίαζαν κάποια ομοιότητα μεταξύ τους. Μία περισσότερο ποσοτική προσέγγιση στην μελέτη του υπεριώδους φάσματος επιχειρήθηκε από τον Mascart το 1867, όταν, εκτός της φωτογράφισης των υπεριωδών γραμμών, επιδόθηκε και στην ακριβή μέτρηση των μηκών κύματός τους ακολουθώντας τα βήματα του Kirchhoff, ο οποίος είχε κάνει το ίδιο για το ορατό φάσμα (McGucken, 1969: 116-118. Baly, 1905: 32. Hentschel, 2002_a: 70).

Όπως και στην περίπτωση του William Herschel στις αρχές του αιώνα, η ερμηνεία των γραμμών του μη ορατού φάσματος προβλημάτισε και δίχασε τους ερευνητές, οι οποίοι αμφιταλαντεύονταν ανάμεσα σε δύο εκδοχές σχετικά με τη φύση τους. Έτσι, ενώ κάποιοι από αυτούς, όπως ο W. Herschel και ο J.W. Draper, είχαν υποθέσει αρχικά ότι το μη ορατό φάσμα δεν ήταν τίποτε περισσότερο από την φυσική προέκταση του ορατού και προς τις δύο κατευθύνσεις, γρήγορα, ωστόσο, άλλαξαν γνώμη και ακολουθώντας την ερμηνεία που ευνοούσαν οι περισσότεροι από τους ερευνητές της φασματοσκοπίας, θεώρησαν ότι η ακτινοβολία, είτε ηλιακή, είτε προερχόμενη από γήινες φωτεινές πηγές, ήταν στην πραγματικότητα ένα μίγμα από τρία διαφορετικά είδη ακτίνων: τις ορατές, τις ακτινικές και τις θερμικές. Κάθε ένα από αυτά τα είδη ακτινοβολίας προκαλούσε και από ένα ξεχωριστό είδος φάσματος: το ορατό, το ακτινικό ή χημικό, το οποίο εκτεινόταν μετά το ιώδες και το θερμικό, το οποίο εκτεινόταν μετά το κόκκινο. Σύμφωνα με αυτήν την ερμηνεία, ο συνδυασμός των τριών αυτών φασμάτων έδινε την συνολική εικόνα του φάσματος, όπως αυτή προέκυπτε από ένα πρίσμα ή ένα φράγμα περίθλασης (Hentschel, 2002_a: 60-61, 65-67).

1.4 ΟΙ ΕΡΜΗΝΕΙΕΣ ΤΗΣ ΦΥΣΗΣ ΤΩΝ ΦΑΣΜΑΤΩΝ

Παράλληλα με την ανάπτυξη της φασματοσκοπίας κατά τον 19^ο αιώνα στο επίκεντρο του ενδιαφέροντος των φυσικών και χημικών της εποχής ήταν η μελέτη των αερίων. Αν και στις αρχές του αιώνα ήταν οι χημικοί που ασχολήθηκαν, κυρίως, με αυτό το ζήτημα, από τα μέσα του αιώνα και έπειτα το ενδιαφέρον στράφηκε, κυρίως, στη συζήτηση φυσικών ερωτημάτων που αφορούσαν στα αέρια, όπως για παράδειγμα η σύσταση τους, αλλά και οι φυσικές ιδιότητες των συστατικών τους στοιχείων. Αποτέλεσμα αυτής της συζήτησης ήταν η αμφισβήτηση της έως τότε επικρατούσας θερμιδικής θεωρίας και η αντικατάστασή της από την αναδυόμενη κινητική θεωρία των αερίων. Επειδή, λοιπόν, προϋπόθεση της φασματικής ανάλυσης μίας ουσίας ήταν αυτή να βρίσκεται σε αέρια κατάσταση ήταν φυσικό επακόλουθο οι εξηγήσεις για τη φύση των αερίων να αφορούν, αλλά και να επηρεάζουν άμεσα τις εξηγήσεις για τη φύση των φασματικών γραμμών (McGucken, 1969: 35-36).

1.4.1 Η ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΘΕΩΡΙΑ ΤΩΝ ΑΕΡΙΩΝ

Η κινητική θεωρία των αερίων προτάθηκε από τον Rudolf Clausius σε δύο άρθρα που δημοσίευσε το 1857 και το 1859. Στο πρώτο άρθρο του με τίτλο *The Nature of the Motion We Call Heat* ο Clausius εισήγαγε την ιδέα ότι τα αέρια αποτελούνταν από «μόρια», τα οποία, εκτός της μεταφορικής κίνησης, ήταν σε θέση να περιστρέφονται, αλλά και να ταλαντεύονται εσωτερικά. Αυτή η ταλάντωση ήταν το αποτέλεσμα της κίνησης που εκτελούσαν τα άτομα¹⁷ από τα οποία αποτελούνταν

¹⁷ «Μπορούμε να θέσουμε το γενικό ερώτημα με δύο μορφές: είναι τα στοιχεία ενώσεις με διαφορετικές αναλογίες λίγων απλών σωμάτων ή είναι τα στοιχεία ενώσεις με διαφορετικές αναλογίες μίας πρωταρχικής μορφής ύλης;» (Παρατίθεται στο Leone και Robotti, 2003: 363· η έμφαση στο πρωτότυπο). Το ερώτημα αυτό, όπως τέθηκε από τον Pattison Muir το 1878, συνοψίζει τη βασική προβληματική γύρω από την οποία περιστράφηκε η συζήτηση για τη δομή του ατόμου κατά τη διάρκεια του 19^{ου} αιώνα.

Στις αρχές του 19^{ου} αιώνα δύο ήταν οι κυρίαρχες ατομικές θεωρίες. Η επικρατέστερη ανάμεσα στους χημικούς της εποχής ήταν η θεωρία του Dalton, ο οποίος είχε υιοθετήσει μία λίγο-πολύ νευτώνεια άποψη για το άτομο θεωρώντας το ως ένα στέρεο, ογκώδες, σκληρό, αδιαπέραστο υλικό σημείο, το οποίο, όμως, ήταν φθαρτό και μπορούσε να διασπαστεί. Απ' την άλλη μεριά, η ατομική θεωρία του Boscovich εκλάμβανε το άτομο ως το άυλο κέντρο ενός πολύπλοκου πεδίου δυνάμεων, γεγονός που επέτρεπε την εύκολη μετατροπή του ενός στοιχείου σε κάποιο άλλο (Farrar, 1965: 297-298).

Το 1816 ο άγγλος γιατρός William Prout (1785-185) δημοσίευσε ένα άρθρο στο οποίο ανέφερε αυτό που επικράτησε να αποκαλείται η «Υπόθεση του Prout», ότι, δηλαδή, όλα τα χημικά στοιχεία αποτελούνται από την ίδια πρωταρχική ύλη σε διαφορετικές, όμως, αναλογίες ανάλογα με τα ατομικά τους βάρη, διευκρινίζοντας ταυτόχρονα ότι «εάν οι απόψεις που έχουμε τολμήσει να διατυπώσουμε είναι σωστές, μπορούμε σχεδόν να θεωρήσουμε ότι η πρώτη ύλη των αρχαίων είναι το υδρογόνο, μία άποψη, παρεμπιπτόντως, όχι εντελώς καινούργια» (Παρατίθεται στο ό.π.:298· η έμφαση στο πρωτότυπο). Η υπόθεση του Prout έγινε δεκτή με ενθουσιασμό από τους συμπατριώτες του βρετανούς χημικούς, εν αντιθέσει με τους χημικούς της ηπειρωτικής Ευρώπης που πήραν το μέρος του Berzelius, ο οποίος είχε ξεκάθαρα ταχθεί υπέρ της ατομικής θεωρίας του Dalton και ενάντια στην υπόθεση του Prout βασιζόμενος στο επιχειρήμα ότι αλλαγές στα ισοδύναμα ατομικά βάρη των στοιχείων θα γίνονταν δεκτές μόνο ως αποτελέσματα πειραμάτων (Farrar, 1965: 298-300 . Leone και Robotti, 2003: 361).

Δύο, ωστόσο, ανακαλύψεις που έγιναν στο δεύτερο μισό του 19^{ου} αιώνα φάνηκαν να ενισχύουν την άποψη περί μιας επαναλαμβανόμενης υποατομικής μονάδας. Η πρώτη αφορούσε στις «ριζικές ενώσεις» (compound radicals). Επρόκειτο για ομάδες ατόμων σταθερά ενωμένων μεταξύ τους, οι οποίες παρέμειναν αμετάβλητες από όποιες χημικές αλλαγές κι αν περνούσαν. Οι ενώσεις αυτές μπορούσαν, ωστόσο, να αποσυντεθούν κάτω από δριμυείς συνθήκες, γεγονός που γέννησε την ιδέα ότι και τα στοιχεία με τα οποία έμοιαζαν πολύ θα μπορούσαν να διασπαστούν κάτω από συνθήκες που έως τότε δεν είχαν ανακαλυφθεί. Η δεύτερη ανακάλυψη αφορούσε στις ομόλογες σειρές. Μία σειρά δηλαδή, από ενώσεις της ίδιας ομάδας, όπως για παράδειγμα τα λιπαρά οξέα, των οποίων η διαφορά έγκειτο στον αριθμό των υδρογονανθράκων που περιέχονταν στη σύνθεσή τους (Farrar, ό.π.:303-304).

Η υπόθεση της ύπαρξης μίας επαναλαμβανόμενης υποατομικής μονάδας εκφράστηκε για πρώτη φορά από τον χημικό Pectenkofer, ο οποίος, αφού επεσήμανε την ομοιότητα ανάμεσα στα ανόργανα στοιχεία που σχηματίζουν ενώσεις της ίδιας φυσικής ομάδας και τις οργανικές ριζικές ενώσεις, θεώρησε ότι τα ανόργανα στοιχεία δεν πρέπει να είναι κάτι το διαφορετικό από τις οργανικές ριζικές ενώσεις. Την ίδια γραμμή σκέψης υιοθέτησε και ο Dumas, ο οποίος έβλεπε στην υπόθεση της επαναλαμβανόμενης μονάδας την δυνατότητα εσωτερικής μετατροπής του ενός στοιχείου σε ένα άλλο, η οποία θα μπορούσε να αποτελέσει τη λύση στο πρόβλημα της υπερβολικής αύξησης του αριθμού των στοιχείων (ό.π.: 304-306).

Όμως και η φασματική ανάλυση ορισμένων ουσιών φαινόταν να επιβεβαιώνει την ιδέα ότι τα στοιχεία ήταν μίγματα υποατομικών σωματιδίων, κυρίως, εξαιτίας του ιδιαίτερα πολύπλοκου χαρακτήρα του φάσματος ορισμένων στοιχείων, όπως ο σίδηρος. Ενδεικτικά είναι τα όσα αναφέρει ο

τα εν λόγω «μόρια». Αυτά τα κινούμενα άτομα, σύμφωνα με τον Clausius, πιθανότατα ήταν αδιάρρηκτα ενωμένα με μία ποσότητα «λεπτότερης ύλης», η οποία δεν ήταν άλλη από τον φωτοφόρο αιθέρα, ο οποίος είχε, επίσης, την ιδιότητα να κινείται: «Τέτοιες ταλαντώσεις γίνονται αντιληπτές με πολλούς τρόπους. Ακόμη και αν περιοριστούμε στη θεώρηση των ατομικών μαζών και μόνο και τις θεωρήσουμε ως απολύτως άκαμπτες είναι δυνατό ένα μόριο που αποτελείται από αρκετά άτομα να μην αποτελεί μόνο μία απολύτως άκαμπτη μάζα, αλλά μέσα σε αυτή τα αρκετά άτομα είναι σε ένα βαθμό κινούμενα και, έτσι, ικανά να ταλαντεύονται το ένα σε σχέση με το άλλο» (Παρατίθεται στο *ό.π.*: 37). Στο δεύτερο άρθρο του ολοκλήρωσε τη θεωρία του εισάγοντας την έννοια της μέσης ελεύθερης διαδρομής ℓ , της μέσης, δηλαδή, απόστασης που διανύει ένα μόριο ανάμεσα σε δύο συγκρούσεις, την οποία περιέγραψε με την εξίσωση $1/\ell = 4/3 \pi S^2 N$, όπου S είναι η ακτίνα της «σφαίρας δράσης» ενός «μορίου» και N ο αριθμός των «μορίων» ανά μονάδα όγκου (*ό.π.*: 37. Brand, 1995: 4).

Σχολιάζοντας αυτήν την εξίσωση ο James Clerk Maxwell ανέφερε σε μία επιστολή του το 1859 στον George Gabriel Stokes: «Καθώς δεν ξέρουμε τίποτα ούτε για το ‘S’, ούτε για το ‘N’ σκέφτηκα ότι, ίσως, να αξίζει τον κόπο να εξετάσουμε την υπόθεση των ελεύθερων σωματιδίων που ενεργούν με τη σύγκρουση και να τη συγκρίνουμε με τα φαινόμενα που φαίνονται να εξαρτώνται από αυτήν τη ‘μέση διαδρομή’. Ξεκίνησα, λοιπόν, από την αρχή και διατύπωσα την θεωρία των κινήσεων και συγκρούσεων των *ελεύθερων σωματιδίων* που ενεργούν μόνο από τη σύγκρουση και την εφάρμοσα στην εσωτερική τριβή των αερίων, τη διάχυση των αερίων και τη διάδοση της θερμότητας μέσω ενός αερίου (χωρίς ακτινοβολία)» (Παρατίθεται στο *ό.π.*: 37· η έμφαση δική μου).

Από το παραπάνω απόσπασμα καθίσταται εμφανές ότι ο Maxwell σε αντίθεση με τον Clausius δεν ήταν ακόμη πεπεισμένος για την ύπαρξη των «μορίων» ως

G.D. Liveing, καθηγητής χημείας στο Cambridge, σχετικά με αυτό: «Το φάσμα του σιδήρου ... παρουσιάζει χιλιάδες γραμμές που κατανέμονται ατάκτως σε όλο το μήκος, όχι μόνο της ορατής, αλλά και της υπεριώδους περιοχής. Λάβετε όσο θέλετε υπόψη σας τις άγνωστες αρμονικές σχέσεις και για τις γραμμές που δεν αντιστρέφονται και, ίσως, δεν οφείλονται απ’ ευθείας στις ταλαντώσεις των μορίων, εξακολουθούμε να έχουμε έναν αριθμό ταλαντώσεων τόσο τεράστιο, ώστε να μπορούμε με δυσκολία να συλλάβουμε ότι το οποιοδήποτε μεμονωμένο μόριο είναι σε θέση να τις κάνει όλες αυτές και οδηγούμαστε σχεδόν στο να τις αποδώσουμε σε ένα μίγμα από διαφορετικά μόρια, αν και ως τώρα δεν έχουμε ανεξάρτητη απόδειξη αυτού» (Παρατίθεται στο *ό.π.*: 318-319).

Επίσης, ο Stokes στα μέσα της δεκαετίας του 1850 έγραφε σε μία επιστολή του στον William Thomson (Kelvin) σχετικά με τις γραμμές νατρίου: «Είναι αρκετά κατανοητό ότι [άλλα] χημικά καθαρά μέταλλα θα πρέπει να συμφωνούν με τις ενώσεις του νατρίου στο ότι δίνουν τη φωτεινή γραμμή D. Εάν αυτό γίνει κατανοητό θα έλεγα ότι αυτά τα μέταλλα ... και το νάτριο είναι ενώσεις μίας ουσίας ακόμη πιο στοιχειώδους» (Παρατίθεται στο Brand, 1995: 59-60).

συστατικών στοιχείων των αερίων, γι' αυτό και, επιμελώς, απέφυγε την χρήση του όρου προτιμώντας, αντ' αυτού, τον πιο γενικό όρο «σωματίδιο». Επίσης, ένα δεύτερο σημείο στο οποίο διαφοροποιήθηκε από τον Clausius ήταν ότι δεν δεχόταν την κίνηση ταλάντωσης των σωματιδίων εννοουμένων, είτε ως ελαστικών σφαιρών, είτε ως κέντρων δύναμης (ό.π.: 37-38). Τα αποτελέσματα των πειραμάτων του τα δημοσίευσε ένα χρόνο αργότερα το 1860 στο *Philosophical Magazine* και παρά το γεγονός ότι εκπεφρασμένος σκοπός του άρθρου αυτού ήταν η απόδειξη των νόμων της κίνησης ενός «άπειρου αριθμού από μικρές, σκληρές και απολύτως ελαστικές σφαίρες που επιδρούν η μία στην άλλη κατά τη σύγκρουση» (Παρατίθεται στο ό.π.: 38), δεν παρέλειψε να εισάγει την ιδέα του σωματιδίου του αερίου ως κέντρου δύναμης: «Αντί να πούμε ότι τα σωματίδια είναι σκληρά, σφαιρικά και ελαστικά, μπορούμε, αν θέλουμε, να πούμε ότι τα σωματίδια είναι κέντρα δύναμης, των οποίων η δράση είναι ασύλληπτη, εκτός από μία συγκεκριμένη μικρή απόσταση, όταν ξαφνικά εμφανίζεται ως μία δύναμη απώθησης πολύ μεγάλης έντασης. Είναι προφανές ότι και οι δύο υποθέσεις θα οδηγήσουν στα ίδια αποτελέσματα» (Παρατίθεται στο ό.π.: 38· η έμφαση δική μου).

Στο συγκεκριμένο άρθρο ο Maxwell εισήγαγε για πρώτη φορά την αρχή της ισοκατανομής σύμφωνα με την οποία η μέση *vis viva* της μεταφορικής κίνησης οποιουδήποτε συστήματος κινούμενων σωμάτων κατά μήκος καθενός από τους τρεις άξονες ήταν ίση με τη μέση *vis viva* της περιστροφής του γύρω από τον καθένα από αυτούς τους άξονες. Επίσης, σε κάθε σύστημα η συνολική *vis viva* της μεταφορικής κίνησης που προέκυπτε από το άθροισμα των *vires vivae* του κάθε άξονα ήταν ίση με τη συνολική *vis viva* της περιστροφής και το ίδιο ίσχυε για κάθε δυνατό σύστημα σωματιδίων (ό.π.: 38).

Έως το 1866, οπότε και δημοσίευσε το δεύτερο άρθρο του, ο Maxwell είχε αναθεωρήσει δύο βασικές παραμέτρους της θεωρίας του. Είχε, πλέον, αποδεχτεί πρώτον, την ύπαρξη των «μορίων» ως συστατικών στοιχείων των αερίων και δεύτερον, τη δυνατότητά τους να ταλαντεύονται: «τα 'μόρια' ενός αερίου σ' αυτήν τη θεωρία είναι αυτά τα τμήματά του, τα οποία κινούνται τριγύρω ως ένα και μοναδικό σώμα. Αυτά τα 'μόρια' μπορεί να είναι απλά σημεία ή απλά κέντρα δύναμης προικισμένα με αδράνεια ή [με] την ικανότητα να εκτελούν έργο, ενώ χάνουν ταχύτητα. Ίσως να είναι συστήματα από αρκετά τέτοια κέντρα δύναμης δεμένα μεταξύ τους με τις αμοιβαίες δράσεις και σ' αυτήν την περίπτωση τα διαφορετικά κέντρα μπορεί να είναι είτε χωριστά, ώστε να σχηματίζουν μία ομάδα σημείων, ή

μπορεί στην πραγματικότητα να συμπίπτουν, ώστε να σχηματίσουν ένα σημείο» (Παρατίθεται στο *ό.π.*: 39).

Ο Maxwell στο παραπάνω απόσπασμα εισήγαγε δύο ρηξικέλευθα στοιχεία: την ιδέα ότι τα ‘μόρια’ ήταν προικισμένα με αδράνεια και την ιδέα ότι πολλά σημεία μαζεύονταν για να σχηματίσουν ένα σημείο, την οποία υποστήριξε λέγοντας ότι «τα δόγματα ότι όλη η ύλη είναι εκτεταμένη και ότι δύο τμήματα ύλης δεν μπορούν να συμπίπτουν στο ίδιο σημείο, τα οποία είναι συμπεράσματα από τα πειράματά μας με αισθητά σώματα, δεν έχουν καμία εφαρμογή στη θεωρία των ‘μορίων’» (Παρατίθεται στο *ό.π.*: 39). Όσον αφορά στην ιδέα της ταλάντωσης των ‘μορίων’, ανέφερε ότι η ενέργεια ενός εν κινήσει ‘μορίου’ αναλυόταν σε δύο παραμέτρους: την κίνηση του κέντρου βάρους του και την κίνηση των λοιπών μερών γύρω από το κέντρο βάρους. Αναφορικά με την δεύτερη, αν τα επιμέρους τμήματα του σώματος ήταν σταθερά συνδεδεμένα μεταξύ τους, η κίνηση ήταν περιστροφική, ενώ στην αντίθετη περίπτωση κινούνταν εκτελώντας διαφόρων ειδών ταλαντώσεις. Έτσι, λοιπόν, καθώς τα εν κινήσει ‘μόρια’ αλληλεπιδρούσαν αμοιβαία, η ενέργειά τους θα ήταν το κοινό αποτέλεσμα της μεταφορικής κίνησης, της περιστροφικής κίνησης και της ταλάντωσης. Αν, όμως, τα ‘μόρια’ ήταν απλά κέντρα δύναμης δεδομένης της ανυπαρξίας περιστροφής, το σύνολο της ενέργειας προερχόταν αποκλειστικά από την μεταφορική κίνηση (*ό.π.*: 39).

1.4.2 ΟΙ ΕΡΜΗΝΕΙΕΣ ΤΩΝ ΓΡΑΜΜΙΚΩΝ ΦΑΣΜΑΤΩΝ ΚΑΙ ΤΩΝ ΦΑΣΜΑΤΩΝ ΖΩΝΗΣ

Οι εξελίξεις στο χώρο της κινητικής θεωρίας των αερίων επηρέασαν αναπόφευκτα τις προσπάθειες ερμηνείας της φύσης των φασμάτων, καθώς προς το τέλος της δεκαετίας του 1860 και στις αρχές του 1870 οι φυσικοί ορμώμενοι από τις βασικές αρχές της κινητικής θεωρίας διατύπωσαν μία φασματική θεωρία σύμφωνα με την οποία η εμφάνιση φασματικών γραμμών ήταν το αποτέλεσμα των ταλαντώσεων των διαφόρων σωματιδίων ύλης (McGucken, 1969: 40. DeKosky, 1980: 103).

Έτσι, το 1866 ο καθηγητής φυσικής φιλοσοφίας στο πανεπιστήμιο του Manchester Robert Bellamy Clifton αποδύθηκε στο εγχείρημα της εξήγησης των φασματικών γραμμών «υποθέτοντας αρχές που μοιάζουν πολύ, αν δεν είναι

ταυτόσημες, με εκείνες που υιοθέτησε ο καθηγητής Clausius στο γνωστό του άρθρο σχετικά με *Τη Φύση της Κίνησης που Ονομάζουμε Θερμότητα*» (Παρατίθεται στο McGucken, *ό.π.*: 40). Σύμφωνα με τον Clifton, η ύλη αποτελούνταν από ταλαντευόμενα μεταξύ τους άτομα, τα οποία ήταν ενωμένα σε κινούμενα μόρια. Ανάμεσα στα άτομα που συναπάρτιζαν ένα μόριο υπήρχε φωτοφόρος αιθέρας. Οι ταλαντώσεις των ατόμων εντός του μορίου μεταδιδόμενες στον αιθέρα ήταν υπεύθυνες για την παραγωγή της θερμότητας και του φωτός. Έτσι, τα μόρια των στερεών και υγρών, επειδή βρίσκονταν πολύ κοντά το ένα στο άλλο, έδιναν συνεχή φάσματα, εν αντιθέσει με τα φάσματα των αερίων, τα οποία αποτελούνταν μόνο από λεπτές γραμμές, οι οποίες προκαλούνταν από τις ταλαντώσεις του αιθέρα που με τη σειρά τους οφείλονταν στις ταλαντώσεις των ατόμων. Έτσι, λοιπόν, οι περίοδοι ταλάντωσης του κάθε ατόμου αντιστοιχούσαν σε συγκεκριμένα μήκη κύματος και μόνον (*ό.π.*: 41).

Παραπλήσιες εξηγήσεις υιοθέτησε το 1868 και ο καθηγητής φυσικής φιλοσοφίας George Johnstone Stoney. Για τον Stoney τα μόρια των αερίων ήταν πολύπλοκα συστήματα απαρτιζόμενα από άλλα απλούστερα σωματίδια. Τα μόρια αυτά μετείχαν σε δύο είδη κίνησης. Η πρώτη ήταν η κίνηση του ίδιου του μορίου, η οποία ήταν υπεύθυνη για την *vis viva*, και η δεύτερη περιλάμβανε τις κινήσεις που λάμβαναν χώρα εντός του μορίου. Αυτές οι εσωτερικές κινήσεις δεν επηρεάζονταν από τη συνύπαρξη του μορίου με άλλα μόρια, εκτός από τη στιγμή που το μόριο συγκρουόμενο με κάποιο άλλο εκτεπόταν από την ευθύγραμμη διαδρομή του. Επειδή, όμως, οι χρονικές περίοδοι κατά τις οποίες το μόριο κινούνταν ευθύγραμμα ήταν κατά πολύ μεγαλύτερες των σύντομων στιγμών της σύγκρουσης, οι κινήσεις στο εσωτερικό του μορίου θα παρέμεναν αδιατάρακτες και ως εκ τούτου ομαλές. Οι κινήσεις των ίδιων των μορίων ήταν ανόμοιες και απότομες, γι' αυτό και δεν μεταδίδονταν στο φωτοφόρο αιθέρα, από την άλλη μεριά ήταν οι ομαλές εσωτερικές κινήσεις του μορίου που ασκούσαν κάποια επίδραση πάνω στον αιθέρα προκαλώντας την εμφάνιση των φωτεινών γραμμών που αποτελούσαν το φάσμα του αερίου. Η διατάραξη των ομαλών εσωτερικών κινήσεων του μορίου, λόγω της σύγκρουσης με άλλα μόρια, ευθυνόταν, σύμφωνα με τον Stoney, για κάποια φασματικά φαινόμενα, όπως για παράδειγμα, η διαπλάτυνση των γραμμών νατρίου και η εμφάνιση του φάσματος του υδρογόνου που προκαλούσε η αύξηση της θερμοκρασίας (*ό.π.*: 41-42).

Στην ίδια γραμμή βρισκόταν και η μοριακή θεωρία της ακτινοβολίας που διατύπωσε το 1870 ο Maxwell στο βιβλίο του *Theory of Heat*. Σ' αυτήν ο Maxwell

ξεκινά με τον ορισμό του μορίου στο οποίο, αυτή τη φορά, απέδωσε υλική υπόσταση θεωρώντας το ως μία μικρή μάζα ύλης, της οποίας τα συστατικά στοιχεία συγκρατούνταν αδιάρρηκτα μεταξύ τους με ισχυρούς χημικούς δεσμούς και ήταν ικανά για κάθε είδους κίνηση, όπως η περιστροφή και η ταλάντωση, η οποία υπάκουε στο νόμο του εκκρεμούς. Στα αέρια, ειδικότερα, τα μόρια εκτελούσαν πληθώρα ταλαντώσεων κατά τη διάρκεια της ελεύθερης διαδρομής τους, ο αριθμός των οποίων καθοριζόταν από το είδος της σύγκρουσης του μορίου με τα γειτονικά του μόρια. Η ίδια η σύγκρουση, ωστόσο, ελάχιστα επηρέαζε την κίνηση του μορίου ως συνόλου. Εάν, τώρα, αυτές οι εσωτερικές ταλαντώσεις έφταναν στο σημείο να μεταδοθούν στον αιθέρα, εκπεμπόταν ακτινοβολία, η οποία αν έπεφτε μέσα στο ορατό τμήμα του φάσματος γινόταν αντιληπτή ως φως ορισμένου μήκους κύματος. Οι φασματικές γραμμές, επομένως, δεν ήταν παρά οι διαταραχές του αιθέρα από τις ομαλές και περιοδικές ταλαντώσεις των μορίων κατά το διάστημα της μέσης ελεύθερης διαδρομής τους (McGucken, 1969: 42-44. DeKosky, 1980: 103).

Ξεκινώντας από αυτές τις βασικές αρχές και δεδομένου πως η φύση του φάσματος επηρεαζόταν από δύο παραμέτρους, της θερμοκρασίας και της πυκνότητας, ο Maxwell υπέθεσε ότι αύξηση της θερμοκρασίας θα οδηγούσε σε αύξηση της ταχύτητας του μορίου και κατ' επέκταση της σφοδρότητας της σύγκρουσής του. Η πιο δυνατή σύγκρουση θα προκαλούσε αύξηση των εσωτερικών ταλαντώσεων, καθώς και την εμφάνιση άλλων, βραχύτερων ταλαντώσεων. Έτσι, εξηγήθηκε η αύξηση της έντασης των φασματικών γραμμών, καθώς και η εμφάνιση φασματικών γραμμών στο μπλε, όταν αυξανόταν η θερμοκρασία. Αντιστρόφως, η αύξηση της πυκνότητας ενός αερίου προκαλούσε μείωση της μέσης ελεύθερης διαδρομής και, επομένως, αύξηση της συχνότητας των μοριακών συγκρούσεων, άρα και μεγαλύτερη διαταραχή της ομαλότητας των εσωτερικών ταλαντώσεων. Αυτό οπτικά εμφανιζόταν με τη μορφή ενός φάσματος φωτεινών ζωνών, αποτέλεσμα των ομαλών ταλαντώσεων, εναποτεθειμένο πάνω σε ένα συνεχές φάσμα, αποτέλεσμα της συχνής διαταραχής των εσωτερικών ταλαντώσεων του μορίου λόγω των συχνών συγκρούσεων. Τα αραιά, επομένως, αέρια έδιναν φάσματα αποτελούμενα από στενές και ευδιάκριτες φασματικές γραμμές που χωρίζονταν από σκούρα διαστήματα, ενώ ένα αέριο αυξημένης πυκνότητας θα είχε ένα φάσμα αποτελούμενο από πλατιές φωτεινές γραμμές που χωρίζονταν από φωτεινά διαστήματα (McGucken, 1969: 43-44. DeKosky, 1980: 103. Leone και Robotti, 2000: 243).

Παρά το γεγονός ότι οι μοριακές εξηγήσεις της προέλευσης των φασματικών γραμμών κέρδιζαν όλο και μεγαλύτερη αποδοχή ανάμεσα στους φυσικούς και τους χημικούς του δευτέρου μισού του 19^{ου} αιώνα, δεν έλλειπαν και εκείνοι που αμφισβητούσαν τέτοιου είδους φυσικές εξηγήσεις των γραμμών, αντιπροτείνοντας ως καταλληλότερη κάποια χημική εξήγηση των φασματικών φαινομένων. Χαρακτηριστική τέτοια περίπτωση αποτελούσε ο Arthur Smithells και η περιβόητη διαμάχη του με τον George Gabriel Stokes σχετικά με τη φύση της διπλής γραμμής του νατρίου. Ο Smithells είχε σπουδάσει φυσική και χημεία στο πανεπιστήμιο του Manchester και από το 1885 ήταν καθηγητής χημείας στο πανεπιστήμιο του Leeds. Το ερευνητικό του έργο αφορούσε, κυρίως, στη μελέτη της δομής των φλογών και τον είχε οδηγήσει σε κάποια συμπεράσματα σχετικά με τη φύση τους, τα οποία επηρέασαν τις εξηγήσεις των φασματικών φαινομένων. Κατ' αρχάς, βρήκε ότι μία φλόγα που παραγόταν από ένα καυστήρα Bunsen αποτελούνταν από δύο κώνους καύσης. Στον εσωτερικό κώνο της φλόγας η καύση που λάμβανε χώρα ήταν ατελής και ως εκ τούτου η θερμοκρασία που αναπτυσσόταν σε αυτόν ήταν μεγαλύτερη από εκείνη του εξωτερικού κώνου, όπου και συντελούνταν η πλήρης καύση των προϊόντων μερικής καύσης του εσωτερικού κώνου. Αυτές οι διαπιστώσεις του τον οδήγησαν στο συμπέρασμα ότι οι φασματικές γραμμές ήταν το αποτέλεσμα των χημικών ενώσεων που συντελούνταν μέσα στις φλόγες (DeKosky, 1980: 104).

Βάσει αυτής της υπόθεσης ο Smithells έδωσε τη δική του χημική εξήγηση της διπλής γραμμής νατρίου D που αποτέλεσε και την αιτία της επταετούς διαμάχης του με τον Stokes. Ο Smithells αμφισβήτησε ότι η διπλή γραμμή προερχόταν από τον πυρακτωμένο ατμό νατρίου, διότι η καύση νατρίου σε αέρα, ούτως ή άλλως, παρήγαγε μία κίτρινη φλόγα, ακόμη και πριν φτάσει στο σημείο βρασμού. Αντ' αυτού εξήγησε το φαινόμενο ως το αποτέλεσμα της χημικής ένωσης που προέκυπτε από την τήξη του νατρίου. Ομοίως, αρνήθηκε ότι η εμφάνιση των γραμμών D κατά την καύση χλωριούχου νατρίου σε ένα καυστήρα Bunsen προερχόταν από την απελευθέρωση ατμού νατρίου που πυρακτωνόταν και προκαλούσε ταλαντώσεις στον αέρα, εξ' αιτίας του σύντομου χρονικού διαστήματος κατά το οποίο το νάτριο παρέμενε ελεύθερο μέσα στη φλόγα και δεδομένου ότι, εκτός από το νάτριο, μέσα στη φλόγα υπήρχαν και μεγάλες ποσότητες ατμού, αλλά και διοξειδίου του άνθρακα με τα οποία το νάτριο αντιδρούσε σε χαμηλή θερμοκρασία. Έτσι, ο Smithells απέδωσε τις γραμμές του νατρίου στην οξειδωσή του κατά την καύση και όχι στις ταλαντώσεις των μορίων του. Επίσης, στην προσπάθειά του να γενικεύσει τη θεωρία

του ο Smithells ερμήνευσε με τον ίδιο τρόπο και τις μπλε γραμμές που εμφανίζονταν στο φάσμα του υδρογονάνθρακα¹⁸ αποδίδοντάς τες στην οξείδωση του άνθρακα και τη μετατροπή του σε μονοξείδιο του άνθρακα. Αλλά και οι πράσινες γραμμές του φάσματος του χλωριούχου χαλκού οφείλονταν κατά τον Smithells στην οξείδωση του χαλκού κατά την καύση του σε μία φλόγα Bunsen. Έτσι, ο χαλκός αναγόταν μέσα στον καυτό εσωτερικό κώνο της φλόγας και έπειτα οξειδωνόταν από τον αέρα που υπήρχε στον ψυχρότερο εξωτερικό κώνο. Από την άλλη μεριά, ο Smithells ισχυρίστηκε ότι, αν η μοριακή θεωρία ήταν έγκυρη, τότε το πράσινο φάσμα του χαλκού θα έπρεπε να παράγεται στον πολύ πιο καυτό εσωτερικό κώνο της φλόγας, κάτι το οποίο ερχόταν σε αντίθεση με τα πειραματικά δεδομένα σύμφωνα με τα οποία ο εσωτερικός κώνος της φλόγας του χαλκού ήταν άχρωμος, ενώ ο εξωτερικός ήταν αυτός που εμφάνιζε το πράσινο χρώμα (ό.π.: 105-106).

Αυτός που υπερασπίστηκε την μοριακή φασματική θεωρία απέναντι στη κριτική που δέχτηκε από τον Smithells ήταν ο G.G.Stokes, ο οποίος επέμεινε στο ότι το κίτρινο χρώμα της φλόγας του νατρίου οφειλόταν στο πυρακτωμένο ατμό της συγκεκριμένης ουσίας. Πιο συγκεκριμένα ισχυρίστηκε ότι η διπλή κίτρινη γραμμή

¹⁸ Το φάσμα αυτό ονομάζεται και φάσμα του Swan προς τιμήν του William Swan που το πρωτοανακάλυψε. Ο Swan παρατήρησε τη μπλε ζώνη που εκπεμπούταν από τη φλόγα των κεριών το 1857, την οποία μετά από μετρήσεις απέδωσε στον υδρογονάνθρακα, επειδή εμφανιζόταν μόνο, όταν στη φλόγα καίγονταν ενώσεις που περιείχαν άνθρακα και υδρογόνο. Είκοσι χρόνια αργότερα οι Ångström και Thalén θεώρησαν ότι ο εν λόγω υδρογονάνθρακας ήταν η ασετιλίνη· μία άποψη που – χάρις και στην επιρροή που ασκούσε το βάρος του ονόματος του Ångström επικράτησε για τα επόμενα, περίπου, πενήντα χρόνια. Σ' αυτό το διάστημα είχαν εκφραστεί και αντίθετες απόψεις, όπως αυτή που υποστήριξε ο Άγγλος φαρμακοποιός John Attfield (1835-1911) το 1862, ο οποίος είχε παρατηρήσει ότι οι ζώνες Swan εμφανίζονταν, ή τουλάχιστον φαίνονταν να εμφανίζονται, σε φλόγες που δεν περιείχαν υδρογόνο, αλλά σε κάθε περίπτωση περιείχαν άνθρακα. Έτσι, οδηγήθηκε στο συμπέρασμα ότι οι ζώνες ήταν «απούσες από φλόγες όπου ο άνθρακας λείπει και παρούσες σε φλόγες όπου υπάρχει άνθρακας... και είναι παρούσες είτε η πυράκτωση προκαλείται από κάποια χημική δύναμη, όπως σε καιόμενους πίδακες των αερίων στον ανοιχτό αέρα, είτε με ηλεκτρική ενέργεια» (Brand, 1995: 156-157). Ο Attfield απέδωσε, λοιπόν, το φάσμα Swan στους ατμούς του άνθρακα, χωρίς, ωστόσο, να λάβει υπόψη του την πιθανότητα η παρουσία του υδρογόνου να οφειλόταν σε ακαθαρσίες. Την ίδια γραμμή σκέψης με τον Attfield υιοθέτησε και ο Marshall Watts (1844-1919), ο οποίος το 1875, και αφού, πλέον, είχε καταστεί σαφές ότι τα φάσματα ζώνης προκαλούνταν από μόρια, απέδωσε τις ζώνες Swan σε μία ένωση του άνθρακα με τον άνθρακα: «Το φάσμα[Swan] ... είναι ένα φάσμα πρώτης τάξης [δηλαδή ένα φάσμα ζώνης] και [επομένως] το φάσμα μίας ένωσης. Ενώ, όμως, το φάσμα προκαλούνταν από μία ένωση, θα μπορούσε μόνο να είναι μία ένωση του άνθρακα με τον άνθρακα» (ό.π.: 157-158· η έμφαση στο πρωτότυπο). Εν τω μεταξύ, το φάσμα Swan είχε παρατηρηθεί από τον William Huggins το 1868 σε φάσματα κομητών, γεγονός που αναζωπύρωσε τη συζήτηση για την προέλευσή του και ανάμεσα στους αστρονόμους, οι οποίοι τάχθηκαν υπέρ της άποψής του συναδέλφου τους Ångström ότι επρόκειτο για υδρογονάνθρακα και συγκεκριμένα την ασετιλίνη. Ακολουθώντας τους συναδέλφους του ο σκοτσέζος αστροφυσικός Charles Piazzi Smyth(1819-1900) συμφώνησε ότι η εν λόγω ένωση ήταν η ασετιλίνη, εν μέρει από συναδελφική αλληλεγγύη στον Ångström και εν μέρει ως ένδειξη φιλίας προς τον Swan. Σε κάθε περίπτωση, παρά τη μεγάλη αποδοχή που γνώρισε η ερμηνεία των Swan και Ångström, η διαμάχη σχετικά με το εάν η προέλευση των ζωνών Swan οφειλόταν στον άνθρακα ή στον υδρογονάνθρακα παρέμεινε ζωντανή σε όλη τη δεκαετία του 1870 (ό.π.: 156-159).

παραγόταν από τον διάπυρο ατμό του νατρίου, ο οποίος έχει προκύψει από την εξάτμιση του ελεύθερου νατρίου. Αυτή η εξάτμιση καθίστατο δυνατή χάρις στη μεγάλη ποσότητα θερμότητας που εκλυόταν κατά το στάδιο εκείνο της καύσης στο οποίο πραγματοποιείτο η ένωση του νατρίου με το οξυγόνο. Όσον αφορά στην καύση του χλωριούχου νατρίου, ο Stokes ισχυρίστηκε ότι οι χημικές αντιδράσεις που λάμβαναν χώρα μέσα στον καυστήρα Bunsen, όταν το χλωριούχο νάτριο συναντούσε το μονοξείδιο του άνθρακα προκαλούσαν τη διάσπαση του χλωριούχου νατρίου και την απελευθέρωση του νατρίου. Παρά το γεγονός ότι το χρονικό διάστημα κατά το οποίο το νάτριο παρέμενε ελεύθερο ήταν μικρό, ήταν, ωστόσο, αρκετό για να εκπέμπει τις χαρακτηριστικές γραμμές του παρά τη μεγάλη ποσότητα ατμού που το περιέβαλε. Τέλος, ο Stokes δεν παρέλειψε να αναφερθεί και στη γνωστή παρατήρηση του Roscoe ότι η διπλή γραμμή απορρόφησης D εμφανιζόταν ακόμη και όταν το νάτριο θερμαινόταν μέσα σε κάποιο αέριο, όπως για παράδειγμα το υδρογόνο (ό.π.: 116).

Η κριτική του Smithells, όμως, εστιάστηκε και σε ένα άλλο σημείο. Σε μία επιστολή του προς τον Stokes αναφερόμενος στα πειράματα των Άγγλων καθηγητών του Cambridge, James Dewar και George Downing Liveing, πάνω στα φάσματα φλόγας που παράγονταν με αυξημένη πίεση υποστήριξε ότι οι εσωτερικές ταλαντώσεις των ατόμων ενός μορίου που παράγονταν από τις μοριακές συγκρούσεις δεν ήταν «οι ίδιες στο είδος, όπως αυτές που παράγονταν από τη γένεση του μορίου» (Παρατίθεται στο DeKosky, 1980: 116). Ο Smithells εξέφρασε με άλλα λόγια την παρατήρηση που είχαν κάνει κάποια χρόνια νωρίτερα οι Bunsen και Kirchhoff ότι τα φάσματα των αλάτων των ουσιών που καίγονταν αδιάσπαστα μέσα στη φλόγα ήταν διαφορετικά από εκείνα των μετάλλων τους (DeKosky, ό.π. . McGucken, 1969: 47-48).

Στο δεύτερο άρθρο τους για τη φασματική χημική ανάλυση οι Bunsen και Kirchhoff αναφέρθηκαν στην διαπίστωσή τους ότι η συντριπτική πλειονότητα των αλάτων, τα οποία είχαν μελετήσει, έδιναν το χαρακτηριστικό φάσμα του αντίστοιχου μετάλλου, ανεξαρτήτως των ουσιών με τις οποίες ήταν αυτό ενωμένο. Η παρατήρηση αυτή που σημειωτέον βασιζόταν σε πληθώρα πειραμάτων με διαφορετικά άλατα τους οδήγησε στο συμπέρασμα ότι το φάσμα του ατμού ενός μετάλλου παρέμενε αμετάβλητο είτε το μέταλλο ήταν ελεύθερο, είτε συμμετείχε σε κάποια χημική ένωση. Είχαν, όμως, παρατηρήσει και κάποιες περιπτώσεις στις οποίες φαινόταν πως η χημική ένωση ασκούσε κάποιου είδους επίδραση στο φάσμα απορρόφησης, κυρίως

στις χαμηλές θερμοκρασίες, χωρίς από την άλλη μεριά να μπορούν να αποκλείσουν το ενδεχόμενο το ίδιο να συνέβαινε και στις υψηλές θερμοκρασίες. Έτσι, ανέφεραν ότι το διοξείδιο του ιωδίου, αλλά και το διοξείδιο του αζώτου δεν έδιναν τα χαρακτηριστικά φάσματα του ιωδίου και του αζώτου αντίστοιχα. Αυτό έκανε τους Bunsen και Kirchhoff να καταλήξουν στο συμπέρασμα ότι τα φάσματα του μετάλλου και των ενώσεων στις οποίες συμμετείχε μπορούσαν να είναι διαφορετικά, επισημαίνοντας, ωστόσο, την ύπαρξη αλάτων, τα οποία είχαν την ιδιότητα να αποσυντίθενται εύκολα σε χαμηλές θερμοκρασίες, όπως αυτή της φλόγας, και συνεπώς έδιναν το φάσμα του ελεύθερου πλέον μετάλλου (DeKosky, 1980: 105. McGucken, 1969: 48).

Οι Bunsen και Kirchhoff δεν προχώρησαν στην περαιτέρω επιβεβαίωση της υπόθεσης τους σχετικά με την επίδραση της θερμοκρασίας στα φάσματα των αλάτων. Ήταν, όμως, ο παλιός μαθητής και συνεργάτης του Bunsen, Henry Roscoe που πλέον ήταν καθηγητής χημείας στο Manchester, ο οποίος καταπιάστηκε με αυτό. Αφορμή γι' αυτό στάθηκε μία παρατήρηση που διάβασε ο Roscoe στο άρθρο του Kirchhoff με τίτλο *Memoir of Chemical Elements* σύμφωνα με την οποία το χαρακτηριστικό φάσμα του ασβεστίου που παρέμενε μη ορατό στη θερμοκρασία της φλόγας, εμφανιζόταν στη θερμοκρασία του ηλεκτρικού σπινθήρα. Ο Roscoe σε συνεργασία με τον συνάδελφό του καθηγητή φυσικής φιλοσοφίας στο ίδιο πανεπιστήμιο, Clifton, όχι μόνο επιβεβαίωσαν αυτή την παρατήρηση, αλλά και την ενίσχυσαν αναφέροντας αποτελέσματα από δικά τους πειράματα με διάφορα άλατα του στροντίου και του βαρίου. Οι Roscoe και Clifton παρατήρησαν ότι η θερμοκρασία του σπινθήρα προκαλούσε την εμφάνιση νέων φασματικών γραμμών και την ταυτόχρονη εξαφάνιση των ζωνών που χαρακτήριζαν το φάσμα φλόγας του άλατος. Επιπλέον, η θέση των νέων γραμμών δεν συνέπιπτε με εκείνη των ζωνών. Απ' την άλλη μεριά, τα μέταλλα αλκαλίων, όπως το νάτριο, το κάλιο και το λίθιο που χαρακτηρίζονταν από την ιδιότητά τους να ανάγονται εύκολα, δεν υφίσταντο καμία απολύτως μεταβολή με την αύξηση της θερμοκρασίας, ούτε ως προς τη θέση στην οποία εμφανίζονταν, ούτε ως προς τον αριθμό τους. Οι Roscoe και Clifton εξήγησαν αυτές τις παρατηρήσεις τους με την υπόθεση ότι το φάσμα που παραγόταν στη χαμηλή θερμοκρασία της φλόγας ήταν αυτό του οξειδίου του μετάλλου, ενώ το φάσμα που εμφανιζόταν στον ηλεκτρικό σπινθήρα ήταν αυτό του μετάλλου, το οποίο απελευθερωνόταν χάρις στην υψηλή θερμοκρασία του σπινθήρα που διασπούσε τις ενώσεις του μετάλλου (McGucken, 1969: 48-49).

Την ίδια γραμμή σκέψης ακολούθησε και ο χημικός Alexander Mitcherlich, ο οποίος κατά τη διάρκεια της φασματικής εξέτασης μίας ουσίας που περιείχε άλας βαρίου παρατήρησε δύο πράσινες ζώνες, γεγονός που τον έκανε να πιστέψει – όπως, άλλωστε, ήταν συνηθισμένο ανάμεσα στους χημικούς της εποχής του – ότι είχε ανακαλύψει ένα νέο μέταλλο. Στην προσπάθειά του να το απομονώσει, όμως, διαπίστωσε ότι ήταν αδύνατο να πάρει τις δύο πράσινες ζώνες, χωρίς τις γραμμές του βαρίου. Επίσης, όταν πειραματίστηκε με διάλυμα χλωριούχου βαρίου οδηγήθηκε στο συμπέρασμα – επηρεασμένος ενδεχομένως και από την εικασία των Bunsen και Kirchhoff ότι οι χημικές ενώσεις είχαν χαρακτηριστικά φάσματα, την οποία, μάλλον, γνώριζε – ότι πιθανότατα οι ζώνες ανήκαν στην ένωση του χλωριούχου βαρίου και όχι στο ίδιο το μέταλλο. Ο Mitcherlich αντιλήφθηκε τους περιορισμούς που του επέβαλε η πειραματική διάταξη και την τροποποίησε, έτσι ώστε να αποκτήσει μία πηγή φωτός πιο σταθερή και με μεγαλύτερη διάρκεια από τη συνηθισμένη. Μπόρεσε, έτσι, να εμφανίζει κατά βούληση είτε το ένα φάσμα, είτε το άλλο ανεξάρτητα. Χρησιμοποιώντας χλωριούχο ασβέστιο και στρόντιο πήρε, ακριβώς, τα ίδια αποτελέσματα: φάσματα, τα οποία ήταν διαφορετικά από εκείνα των αντίστοιχων μετάλλων. Έτσι, ο Mitcherlich οδηγήθηκε στο συμπέρασμα ότι οι ενώσεις έχουν διαφορετικά φάσματα από εκείνα των μετάλλων τους, παρά το γεγονός ότι τα πειράματά του με ιωδιούχο βάριο, ασβέστιο και στρόντιο, καθώς και με θειούχο και φθοριούχο βάριο και ασβέστιο, αλλά και με τα χλωρίδια του νατρίου και του καλίου και το οξείδιο του νατρίου, δεν έδωσαν τα επιθυμητά αποτελέσματα, δηλαδή, χαρακτηριστικά φάσματα (McGucken, 1969: 49-51. Brand, 1995: 149).

Την απουσία των φασμάτων των χλωριδίων των μετάλλων είχε παρατηρήσει, εκτός από τον Mitcherlich, και ο φοιτητής στο Montpellier, E. Diacon, ο οποίος απέδωσε αυτό το φαινόμενο στην αποσύνθεση των χλωριδίων στη φλόγα και στην ιδιότητα των οξειδωμένων προϊόντων να μην εξατμίζονται. Έτσι, λοιπόν, προσπάθησε να αποτρέψει την αποσύνθεση των χλωριδίων και να επιτύχει την εξάτμισή τους. Μελετώντας τα χλωρίδια του ασβεστίου και του βαρίου παρατήρησε ότι, όχι μόνο έδιναν φάσματα, αλλά τα φάσματα αυτά ήταν χαρακτηριστικά αυτών των ενώσεων. Εκείνη την περίοδο, το 1863, ο Diacon έμαθε για τη δουλειά του Mitcherlich με τα συμπεράσματα του οποίου, όπως ήταν φυσικό, συμφώνησε (McGucken, 1969: 51-52). Προς το τέλος του 1863 ο Diacon, μετά και από άλλα πειράματα που εκτέλεσε, κατέληξε στο συμπέρασμα ότι «το βρόμιο, το ιώδιο και το

φθόριο, επίσης, αλλάζουν τη φύση των ακτίνων που εκπέμπονται από ένα μέταλλο, όταν σχηματίζουν μαζί του μία σταθερή πτητική ένωση» (Παρατίθεται στο *ό.π.*: 52).

Περαιτέρω επιβεβαίωση αυτής της άποψης ήρθε την επόμενη χρονιά, το 1864, από τον ίδιο τον *Mitcherlich*, καθηγητή, πλέον, χημείας στο Βερολίνο, ο οποίος συνεχίζοντας τις έρευνές του πάνω στα φάσματα των μετάλλων και των ενώσεων τους κατέληξε στο συμπέρασμα «ότι κάθε ένωση της πρώτης τάξης που δεν έχει αποσυντεθεί και η οποία έχει θερμανθεί σε μία θερμοκρασία επαρκή για την παραγωγή του φωτός, δείχνει ένα φάσμα χαρακτηριστικό γι' αυτήν την ένωση και ανεξάρτητο από άλλες συνθήκες» (Παρατίθεται στο *ό.π.*: 52-53). Είναι εμφανές ότι ο *Mitcherlich* είχε αναθεωρήσει την προηγούμενη άποψή του για τα οξειδία των μετάλλων. Ήταν, πλέον, πεπεισμένος ότι τα οξειδία των μετάλλων είχαν δικά τους φάσματα, τα οποία χαρακτηρίζονταν από φαρδιές φωτεινές ζώνες που διακόπτονταν από σκούρες γραμμές που εμφανίζονταν σε συγκεκριμένα σημεία. Αντιθέτως, τα φάσματα των μετάλλων συνίσταντο από ξεχωριστές γραμμές. Αναγνώριζε, επίσης, ότι υπήρχαν μέταλλα και συγκεκριμένα τα αλκάλια, το μαγνήσιο, ο ψευδάργυρος, το κάδμιο, ο άργυρος και ο υδράργυρος, χαρακτηριστικό των οποίων ήταν η αποσύνθεσή τους σε χαμηλές θερμοκρασίες. Ως εκ τούτου, αυτά τα μέταλλα δεν εμφάνιζαν φάσματα των ενώσεων τους, παρά μόνον τα φάσματα των ίδιων των μετάλλων (*ό.π.*).

Όπως είδαμε, ήδη από το δεύτερο μισό του 19^{ου} αιώνα αποτελούσε κοινή γνώση το γεγονός ότι τόσο τα φάσματα των στοιχείων, όσο και των αλάτων των διαφόρων ουσιών μεταβάλλονταν ανάλογα με τη θερμοκρασία. Όσον αφορά στα πρώτα, η αύξηση της θερμοκρασίας προκαλούσε αύξηση της έντασης των υπάρχουσών γραμμών, καθώς και την εμφάνιση νέων γραμμών. Στην περίπτωση των αλάτων το φάσμα ζώνης του άλατος που προκαλούνταν από τη χαμηλή θερμοκρασία της φλόγας αντικαθίστατο στην αυξημένη θερμοκρασία ενός καυστήρα από το γραμμικό φάσμα του μετάλλου, λόγω της διάσπασης της ένωσης από την υψηλή θερμοκρασία (*Leone και Robotti, 2000: 243*). Αυτή η σύνδεση των οντοτήτων της φασματοσκοπίας με εκείνες της ατομικής θεωρίας, όπως εύστοχα αναφέρει ο *Brand*, φάνηκε ξεκάθαρα, όταν το 1875 ο βοηθός και συνεργάτης του *Ångström*, *Tobias Thalén* (1827-1905) δήλωσε σχετικά με τα φάσματα ζώνης ότι: «Η εμφάνιση σκιασμένων ζωνών ... δείχνει δια μιας, όπως έχουμε επανειλημμένως πει, ότι το σώμα είναι σύνθετο» (Παρατίθεται στο *Brand, 1995: 154*: η έμφαση στο πρωτότυπο). Ενώ, ο αστροφυσικός *Norman Lockyer* δήλωνε για τα γραμμικά φάσματα ότι: «Η

θερμοκρασία ενός καυστήρα Bunsen είναι αρκετή για να απελευθερώσει το άτομο του νατρίου από την ένωσή του με το χλώριο και να κάνει το άτομό του να μας δώσει μία φωτεινή γραμμή» (Παρατίθεται στο *ό.π.*).

Μία ανακάλυψη, ωστόσο, που έγινε από τους Julius Plücker και Johnan Wilhelm Hittorf τη δεκαετία του 1860 ερχόταν σε αντίθεση με την άποψη ότι το κάθε στοιχείο είχε ένα και μοναδικό χαρακτηριστικό φάσμα. Ο Plücker (1801-1868), καθηγητής μαθηματικών και φυσικής στο πανεπιστήμιο της Βόννης, ερευνούσε τα φάσματα των αερίων και από το 1858 είχε ασπαστεί την άποψη της ύπαρξης ενός χαρακτηριστικού φάσματος για κάθε αέριο. Κατά τη διάρκεια, όμως, της συνεργασίας του το 1861 με τον καθηγητή φυσικής και χημείας στην ακαδημία του Münster J. W. Hittorf (1824-1904) για τη μελέτη της επίδρασης της θερμοκρασίας πάνω στα φάσματα των αερίων ανακάλυψαν ότι κάποια στοιχεία δεν είχαν ένα, αλλά δύο χαρακτηριστικά φάσματα. Διοχετεύοντας υψηλής τάσεως ρεύμα μέσα σε σωλήνες Plücker παρατήρησαν ότι η αύξηση της θερμοκρασίας που ακλουθούσε επέφερε, εκτός από αύξηση της έντασης του φάσματος, και αλλοίωση του χαρακτήρα ορισμένων φασμάτων. Οι Plücker και Hittorf παρατήρησαν το φάσμα εκκένωσης του αζώτου χρησιμοποιώντας διαφόρων μεγεθών επαγωγικά πηνία Ruhmkorff, χωρίς να διαπιστώσουν την παραμικρή αλλαγή σε αυτό. Όταν, όμως, προσέθεσαν μία λουγδουνική λάγνη, το χαρακτηριστικό γραμμικό φάσμα του αζώτου αντικαταστάθηκε από ένα φάσμα ζώνης. Επίσης, το θείο και το σελήνιο είχαν δύο φάσματα: ένα φάσμα ζώνης και ένα γραμμικό. Το ίδιο και το υδρογόνο, του οποίου το ένα φάσμα αποτελούνταν από τρεις γραμμές, τις οποίες ο Plücker συμβόλισε με τα γράμματα H_α, H_β και H_γ, ενώ το δεύτερο φάσμα που εμφανιζόταν σε χαμηλότερες θερμοκρασίες ήταν ένα φάσμα ζώνης που αποτελούνταν από πολλές ευδιάκριτες φωτεινές γραμμές στο κόκκινο και το κίτρινο και το οποίο ήταν πολύ διαφορετικό από το χαρακτηριστικό φάσμα του υδρογόνου. Οι Plücker και Hittorf δεν ανακοίνωσαν την ανακάλυψή τους παρά πολύ αργότερα το 1864, καθυστέρηση, η οποία ήταν λογική αν σκεφτεί κανείς ότι φαινόταν να αμφισβητεί τη θεμελιώδη αρχή της φασματικής ανάλυσης ότι κάθε στοιχείο έχει ένα και μοναδικό χαρακτηριστικό φάσμα (McGucken, 1969: 53-56. Brand, 1995: 151-154). Όπως χαρακτηριστικά ανέφεραν στην ανακοίνωσή τους: «Υπάρχει ένας συγκεκριμένος αριθμός από [χημικά στοιχεία], τα οποία, όταν θερμαίνονται με διαφορετικό τρόπο δίνουν δύο είδη φασμάτων αρκετά διαφορετικού χαρακτήρα που δεν έχουν ούτε μία γραμμή ή ζώνη κοινή» (Παρατίθεται στο Brand, *ό.π.*: 153-154). Παρά το γεγονός ότι οι Plücker και

Hittorf είχαν αντιληφθεί τη μεγάλη σημασία της ανακάλυψής τους «τόσο σε σχέση με τις θεωρητικές έννοιες, όσο και στις πρακτικές εφαρμογές» (Παρατίθεται στο McGucken, *ό.π.*: 57), δεν ξανάθιξαν το θέμα σε κανένα γραπτό τους κείμενο. Άλλωστε, ο Plücker πέθανε το 1868, ενώ ο Hittorf έστρεψε τα ερευνητικά του ενδιαφέροντα στη μελέτη των σωλήνων εκκένωσης αερίων, η οποία τον οδήγησε το 1869 στην ανακάλυψη των καθοδικών ακτίνων. Ούτε, όμως, και κάποιος άλλος απ' όσους ασχολούνταν με τη φασματοσκοπία, όπως ο Mitcherlich και οι Bunsen και Kirchhoff που γνώριζαν το θέμα, το έκανε (*ό.π.*).

Η συζήτηση για τα πολλαπλά φάσματα των στοιχείων αναζωπυρώθηκε εκ νέου και με μεγάλο ενδιαφέρον το 1868 από τον διάδοχο του Plücker στην έδρα της φυσικής, γερμανό φυσικό Adolf Wüllner, όταν κατά τη διάρκεια των πειραμάτων του ανακάλυψε και ένα τρίτο φάσμα υδρογόνου, εκτός από τα δύο που είχε παρατηρήσει ο Plücker, το οποίο αποτελούνταν από μία ζώνη στο πράσινο. Ο Wüllner θεώρησε ότι, εκτός από τη θερμοκρασία, και η μεταβολή της πίεσης θα έπρεπε να λειτουργεί ως παράγοντας εμφάνισης των διαφορετικών φασμάτων του υδρογόνου. Πράγματι, ο Wüllner επιβεβαίωσε πειραματικά, όχι μόνο αυτή τη διαπίστωση, αλλά και την αντίστροφη διαδικασία, καθώς σταδιακή μείωση της πίεσης του υδρογόνου προκάλεσε την διαδοχική εμφάνιση του συνεχούς φάσματος, του φάσματος ζώνης του Wüllner και του γραμμικού φάσματος, ενώ περαιτέρω μείωση της πίεσης προκάλεσε την εμφάνιση ενός ακόμη φάσματος που αποτελούνταν από έξι ομάδες πράσινων γραμμών. Το ίδιο συνέβη και στην περίπτωση του οξυγόνου στο οποίο η μεταβολή της πίεσης έδωσε τρία διαφορετικά φάσματα, όχι, όμως, και στην περίπτωση του αζώτου, το οποίο δεν έδωσε άλλα φάσματα πέραν εκείνων των δύο που είχαν ανακαλύψει οι Plücker και Hittorf (McGucken, 1969: 57-58).

Αν και η ανακάλυψη των πολλαπλών φασμάτων από τους Plücker και Hittorf δεν προκάλεσε ιδιαίτερες αντιδράσεις ανάμεσα στους φυσικούς και τους χημικούς, δεν συνέβη το ίδιο, ωστόσο, όταν ο Wüllner ξαναέθιξε το ζήτημα, οπότε και ξεκίνησε μία έντονη συζήτηση γύρω από αυτό το θέμα. Η πρώτη αντίδραση ήταν η άρνηση της πραγματικής ύπαρξης των πολλαπλών φασμάτων. Την ίδια χρονιά που έγινε γνωστή η δουλειά του Wüllner δημοσιεύτηκε και το *Recherches sur le Spectre Solaire* (1868) του Ångström, έργο ορόσημο για την εποχή του που καθιέρωσε τον Ångström ανάμεσα στους συναδέλφους του προσδίδοντάς του μεγάλο κύρος και αναγνώριση. Στο έργο αυτό αναφέρει ότι τα πειράματα που διεξήγαγε με τον βοηθό του Tobias Robert Thalén δεν επιβεβαίωσαν την ανακάλυψη των Plücker και Hittorf. Αντιθέτως,

διαπίστωσαν ότι η αύξηση της θερμοκρασίας δεν αλλοιώνει το χαρακτηριστικό φάσμα ενός στοιχείου, αλλά αύξανε, απλώς, την έντασή του, ενώ παράλληλα προκαλούσε και την ταυτόχρονη εμφάνιση νέων γραμμών, τις οποίες οι Ångström και Thalén απέδωσαν στην ύπαρξη ακαθαρσιών. Την ίδια θέση διατήρησε ο Ångström μέχρι και το 1871, όταν θέλοντας να ελέγξει τους ισχυρισμούς του Wüllner διεξήγαγε μία σειρά πειραμάτων χρησιμοποιώντας την ίδια μέθοδο που είχε χρησιμοποιήσει και ο Wüllner. Ο Ångström παρέμεινε πιστός στη θεμελιώδη αρχή της φασματοσκοπίας σύμφωνα με την οποία κάθε στοιχείο είχε ένα φάσμα και τόνισε ότι ο ρόλος της θερμοκρασίας ήταν μόνο στο να αυξάνει την ένταση των γραμμών, χωρίς να αλλοιώνει το χαρακτήρα του φάσματος (ό.π.: 59,62).

Εκτός από τον Ångström και ο γάλλος καθηγητής χημείας Augustin Pierre Dubrunfaut απέδωσε τα πολλαπλά φάσματα των στοιχείων σε ακαθαρσίες θυμίζοντας το πόσο δύσκολο ήταν να αποκτήσει κανείς πραγματικά καθαρές ουσίες, πλήρως απαλλαγμένες από όλες τις ακαθαρσίες. Η απάντηση του Wüllner στον Dubrunfaut ήταν ότι μία αναφορά στα μήκη κύματος του φάσματος θα έδειχνε σε ποιές ουσίες ανήκαν και αν ως εκ τούτου οφείλονταν σε ακαθαρσίες ή όχι. Ο ίδιος ο Wüllner, ωστόσο, υποχρεώθηκε να αναγνωρίσει ότι η υπόθεση των ακαθαρσιών δεν ήταν ολότελα λανθασμένη, όταν χρησιμοποιώντας τη δική του μέθοδο για την εξέταση πιθανών πολλαπλών φασμάτων ανακάλυψε ότι δύο από τα φάσματα που είχε αποδώσει στο οξυγόνο στη πραγματικότητα οφείλονταν στην παρουσία ενώσεων του άνθρακα (ό.π.: 59-61).

Αυτή η περίπτωση, όμως, δεν ήταν αρκετή για να κάνει τον Wüllner και άλλους υποστηρικτές των πολλαπλών φασμάτων να αλλάξουν γνώμη σχετικά με την ύπαρξη τους. Μία πρώτη ερμηνεία για τα φάσματα αυτά είχε ήδη προταθεί από τους Plücker και Hittorf, οι οποίοι παίρνοντας ως ενδεικτική την περίπτωση του αζώτου απέδωσαν τα διαφορετικά φάσματα μίας στοιχειώδους ουσίας στα διάφορα αλλότροπά της. Έτσι, το αλλότροπο στο οποίο το άζωτο εμφανιζόταν με κίτρινο χρώμα αντιστοιχούσε στην χαμηλότερη θερμοκρασία, ενώ εκείνο στο οποίο εμφανιζόταν με μπλε χρώμα στην υψηλότερη (McGucken, 1969: 63. Brand, 1995: 155).

Η περίπτωση του αζώτου ερευνήθηκε ιδιαίτερα το 1872 από τον Arthur Schuster, φοιτητή ιατρικής στο πανεπιστήμιο του Manchester, ο οποίος αρχικά είχε υιοθετήσει την άποψη του Ångström τόσο λόγω του μεγάλου κύρους του, όσο και γιατί ο Ångström είχε καταφέρει να διαψεύσει τον Wüllner σε πειραματικό επίπεδο.

Αφήνοντας την ηλεκτρική εκκένωση να περάσει μέσα από καθαρό άζωτο, ο Schuster κατάφερε να εμφανίσει μόνο το γραμμικό φάσμα, το οποίο και θεώρησε ως το μοναδικό φάσμα του αζώτου. Όταν λίγο αργότερα εμφανίστηκε το φάσμα ζώνης, ο Schuster το απέδωσε στην ένωσή του αζώτου με το οξυγόνο. Χρησιμοποιώντας μία ηλεκτρική εκκένωση μπορούσε να μετατρέπει το φάσμα ζώνης σε γραμμικό και αντίστροφα, όταν η ηλεκτρική εκκένωση σταματούσε να περνά μέσα από τον σωλήνα, το φάσμα ζώνης επανεμφανιζόταν, γεγονός που σήμαινε κατά τον Schuster ότι το φάσμα ζώνης οφειλόταν στο σχηματισμό οξειδίων του αζώτου, εξαιτίας της διέλευσης της ηλεκτρικής εκκένωσης μέσα από τον αέρα. Μία σειρά από επιπρόσθετα πειράματα με οξυγόνο επιβεβαίωσαν ότι η εμφάνιση του φάσματος ζώνης οφειλόταν στην παρουσία οξυγόνου, ενώ η απουσία του προκαλούσε το γραμμικό φάσμα, το οποίο παρέμενε αμετάβλητο σε όλες τις συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας. Επιπλέον, σε άλλα πειράματά του με υδρογόνο επιβεβαίωσε την άποψη του Ångström ότι το φάσμα ζώνης που ο Plücker είχε αποδώσει στο υδρογόνο, στην πραγματικότητα ήταν αυτό της ασετιλίνης, ενώ δεν ήταν σε θέση να εντοπίσει το δεύτερο γραμμικό φάσμα του υδρογόνου που είχε ανακαλύψει ο Wüllner, επισημαίνοντας, όμως, ότι ούτε και ο Plücker το είδε ποτέ, ενώ ο Ångström το είχε αποδώσει στο θείο (McGucken, *ό.π.*: 64-65). Ο Schuster ολοκληρώνοντας τα πειράματά του έκρινε απαραίτητο να κάνει μία αναγκαία διάκριση ανάμεσα σε ουσίες που παρουσίαζαν διπλά φάσματα και εκείνες που δεν το έκαναν, αναφέροντας: «Πρώτον, έχουμε σώματα, τα οποία στη συνηθισμένη θερμοκρασία είναι αέρια, όπως το άζωτο, το υδρογόνο και το οξυγόνο. Το ερώτημα εάν αυτά τα σώματα μπορούν να δώσουν διαφορετικά φάσματα κάτω από διαφορετικές συνθήκες, πρέπει νομίζω να απαντηθεί αρνητικά [...]. Υπάρχουν, όμως, και άλλα σώματα, όπως το ιώδιο, το θείο και το βρόμιο. Η ύπαρξη δύο φασμάτων στην περίπτωση του ιωδίου και του θείου φαίνεται να έχει ικανοποιητικά αποδειχτεί από τον κύριο Salet. Το ένα από αυτά τα φάσματα είναι η αντιστροφή των ζωνών απορρόφησης του ατμού αυτών των σωμάτων. Ενώ, τα άλλα είναι γραμμικά φάσματα» (*ό.π.*: 66).

Ο Georges Salet, χημικός και βοηθός του καθηγητή χημείας στη Σορβόννη, Adolph Wurtz, υποστήριξε σθεναρά την άποψη ότι πολλαπλά φάσματα παρουσίαζαν μόνο εκείνες οι ουσίες που είχαν αλλότροπα, όπως για παράδειγμα το θείο, το οποίο το είχε μελετήσει επισταμένα το 1871 και είχε ανακαλύψει ότι παρουσίαζε ένα γραμμικό φάσμα και ένα φάσμα ζώνης. Ανέφερε, επίσης, ότι και άλλες ουσίες που είχαν αλλότροπα, όπως το σελήνιο, το ιώδιο, το βρόμιο και το τελλούριο εμφάνιζαν

δύο φάσματα (ό.π.: 66-67). Η περίπτωση των αερίων αποδείχτηκε πιο περίπλοκη. Ο Salet δεν μπόρεσε να παρατηρήσει κανένα άλλο φάσμα του υδρογόνου, εκτός του γραμμικού, συμφωνώντας με τον Ångström ότι τα άλλα δύο φάσματα στην πραγματικότητα ανήκαν στο θείο και την ασετιλίνη. Ούτε, όμως, και στην περίπτωση του οξυγόνου μπόρεσε να παρατηρήσει τα δύο φάσματα του Wüllner, τα οποία απέδωσε, όπως και ο Ångström πριν από αυτόν, στο μονοξειδίο του άνθρακα και στο χλώριο. Με το άζωτο, ωστόσο, τα πράγματα ήταν διαφορετικά. Θέλοντας να ελέγξει αν το φάσμα ζώνης του αζώτου ανήκε στο ίδιο το άζωτο – γεγονός που θα σήμαινε ότι το άζωτο παρουσίαζε πολλαπλά φάσματα – ή, όπως πίστευαν τότε, σε κάποιο οξειδίο του, πειραματίστηκε με καθαρό αέριο αμμωνίας¹⁹. Η εμφάνιση του φάσματος ζώνης του αζώτου μαζί με εκείνο του υδρογόνου έλυσε το πρόβλημα υπέρ της εκδοχής των πολλαπλών φασμάτων (ό.π.: 68-69).

Εκτός από τον Salet, του οποίου τα πειραματικά αποτελέσματα αμφισβητούσαν ευθέως αυτά που είχε διεξάγει ο Schuster ένα χρόνο νωρίτερα, σύμφωνα με τα οποία το φάσμα ζώνης ανήκε στο οξειδίο του αζώτου, και ο Wüllner του άσκησε κριτική, αποδίδοντας το γεγονός ότι ο Schuster έπαιρνε μόνο το γραμμικό φάσμα του αζώτου κάτω από όλες τις συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας στο ότι είχε χρησιμοποιήσει στο πείραμα αποκλειστικά την εκκένωση σπινθήρα. Όμως, και ο C. H. Stern άσκησε κριτική στα αποτελέσματα του Schuster αναφέροντας ότι, αν και το γραμμικό φάσμα του αζώτου μπορούσε να αποκτηθεί σε όλες τις πιέσεις, το «ότι μπορεί να αποκτηθεί σε όλες τις θερμοκρασίες, με το οποίο υποθέτω ότι ο κύριος Schuster εννοεί είτε με, είτε χωρίς τη λουγδουνική λάγνη, είναι ασφαλώς αντίθετο με την εμπειρία μας» (Παρατίθεται στο McGucken, 1969: 70). Παρά τις κριτικές ο Schuster εξακολουθούσε να απορρίπτει την υπόθεση των πολλαπλών φασμάτων υπέρ της εκδοχής που απέδιδε το φάσμα ζώνης του αζώτου σε κάποια ένωση του με το οξυγόνο (ό.π.: 69-71).

Οι υποστηρικτές των πολλαπλών φασμάτων, ωστόσο, ανάμεσα στους οποίους συγκαταλέγονταν, πλέον, και ο Salet, εξακολουθούσαν να απορρίπτουν την εκδοχή αυτή και προσπαθούσαν να αναζητήσουν αποδείξεις της ύπαρξης των πολλαπλών φασμάτων. Έτσι, το 1875 ο Salet σκέφτηκε πως το ζήτημα θα μπορούσε να λυθεί οριστικά συγκρίνοντας ένα γνωστό φάσμα κάποιου οξειδίου του αζώτου, του οποίου η προέλευση δεν αμφισβητούνταν με το φάσμα ζώνης του αζώτου. Έτσι, περνώντας

¹⁹ Η αμμωνία αποτελεί ένωση του αζώτου με το υδρογόνο.

ηλεκτρικό σπινθήρα μέσα από άζωτο και οξυγόνο συνέθεσε υπεροξειδίο του αζώτου και συγκρίνοντας το φάσμα του με το φάσμα ζώνης του αζώτου διαπίστωσε ότι δεν συνέπιπταν ούτε κατά το ελάχιστο. Αυτή η διαπίστωση αποδείχτηκε, τελικώς, καθοριστική για την απόδειξη της ύπαρξης των πολλαπλών φασμάτων, αφού ακόμη και ο Schuster, ο οποίος ήταν σκεπτικός απέναντι στην ύπαρξη πολλαπλών φασμάτων για τα αέρια, από το 1877 έγινε ένας από τους πιο ενθουσιώδεις υποστηρικτές τους. Σ' αυτό πρέπει να θεωρήσουμε ότι έπαιξαν καθοριστικό ρόλο, εκτός από τα πειραματικά αποτελέσματα, και οι συγκυρίες, αφού το 1874 ο Ångström ο βασικότερος, ίσως, πολέμιος της θεωρίας των πολλαπλών φασμάτων πέθανε, ενώ ο βοηθός του, Thalén, είχε ήδη στρέψει το ερευνητικό του ενδιαφέρον σε άλλες πτυχές της φασματοσκοπίας, αφήνοντας τη θεωρία των πολλαπλών φασμάτων χωρίς ουσιαστικούς αντιπάλους (ό.π.: 71-72).

Εκτός από την ερμηνευτική προσέγγιση που απέδιδε τα πολλαπλά φάσματα στις διάφορες αλλοτροπικές καταστάσεις της εκάστοτε ουσίας, υπήρχε και μία δεύτερη εξήγησή τους, η οποία είχε προταθεί από τον ίδιο τον Wüllner. Όπως έχουμε ήδη δει, ο Wüllner θεωρούσε την ηλεκτρική εκκένωση υπεύθυνη για την προέλευση των πολλαπλών φασμάτων. Η υψηλής τάσης εκκένωση σπινθήρα ευθυνόταν για τα γραμμικά φάσματα, ενώ η χαμηλής τάσης εκκένωση ηλεκτρικού τόξου ήταν υπεύθυνη για την εμφάνιση των φασμάτων ζώνης. Η ερμηνεία του Wüllner βασίστηκε σε σημαντικό βαθμό στις θεωρητικές έρευνες του Friedrich Zöllner, ο οποίος είχε αποδείξει ότι σε σταθερή θερμοκρασία η πυκνότητα του στρώματος του αερίου ήταν αυτή που καθόριζε το είδος του φάσματος. Χαμηλής πυκνότητας αέριο έδινε γραμμικά φάσματα και το αντίθετο. Επειδή, λοιπόν, η εκκένωση σπινθήρα φώτιζε στο πέρασμά της μόνο ένα λεπτό στρώμα μορίων, έδινε γραμμικά φάσματα. Αντιθέτως, η συνεχής εκκένωση διέτρεχε σχεδόν όλο το σωλήνα και φώτιζε ένα αρκετά πυκνό στρώμα αέρα, καθιστά ορατά όλα τα μήκη κύματος που εξέπεμπε το αέριο στη συγκεκριμένη θερμοκρασία με αποτέλεσμα την εμφάνιση ενός φάσματος ζώνης (ό.π.: 73-74).

Η θεωρία για την προέλευση των πολλαπλών φασμάτων του Wüllner δέχτηκε έντονη κριτική το 1875 από τον Eugene Goldstein, ειδικό στα φαινόμενα εκκένωσης. Ο Goldstein απέρριψε την άποψη ότι η φύση του φάσματος καθοριζόταν από το είδος της εκκένωσης βασιζόμενος σε δικά του πειραματικά αποτελέσματα στα οποία τόσο το γραμμικό, όσο και τα φάσματα ζώνης εμφανίζονταν στην εκκένωση σπινθήρα, αλλά και στην εκκένωση ηλεκτρικού τόξου. Ο Goldstein αμφισβήτησε πειραματικά

και την διαπίστωση του Zöllner δείχνοντας ότι φάσματα ζώνης μπορούσαν να παραχθούν από πολύ λεπτά στρώματα ενός αερίου και αντίθετα, πολύ πυκνά στρώματα του αερίου μπορούσαν να δώσουν γραμμικά φάσματα με την προϋπόθεση ότι η θερμοκρασία θα παρέμενε σταθερή (ό.π.: 74-75).

Παρ' ότι ο Wüllner αρνήθηκε ότι τα πειραματικά αποτελέσματα του Goldstein ανέτρεπαν τη θεωρία του, παρέμεινε και ο μοναδικός υποστηρικτής της, ενώ οι κριτικές γίνονταν όλο και περισσότερες και πιο ισχυρές. Το πιο καταλυτικό, ίσως, επιχείρημα ενάντια στη θεωρία του Wüllner ήρθε από τον αστροφυσικό Norman Lockyer, ο οποίος επεσήμανε ότι η θεωρία του Wüllner ερχόταν σε αντίθεση με τα ίδια τα δεδομένα της φύσης, αφού, αν, όντως, τα πυκνά στρώματα αερίου, όπως αυτά που συναντάμε στην ατμόσφαιρα, έδιναν φάσματα ζώνης, δεν εξηγείτο το γεγονός ότι τα ηλιακά και αστρικά φάσματα ήταν γραμμικά (ό.π.: 75-76). Με αφορμή την κριτική που άσκησε στη θεωρία του Wüllner, ο Lockyer οδηγήθηκε στην διατύπωση μίας εναλλακτικής ερμηνείας των πολλαπλών φασμάτων το 1874, η οποία έχει μείνει γνωστή ως η μοριακή θεωρία των πολλαπλών φασμάτων (ό.π.: 76).

Ο Joseph Norman Lockyer (1836-1920) γεννήθηκε στην Αγγλία σε μία οικογένεια με μεγάλο ενδιαφέρον για την επιστήμη. Αν και η επίσημη εκπαίδευσή του ήταν, κατά βάση, κλασσική, απέκτησε μία καλή επιστημονική παιδεία, χάρις στην έντονη επιστημονική ατμόσφαιρα που επικρατούσε στο οικογενειακό του περιβάλλον. Η επιτυχημένη του πορεία ως ερασιτέχνης αστρονόμος τον οδήγησε διαδοχικά σε κάποια επιστημονικά πόστα με ανώτερο αυτό του διευθυντή του Ηλιακού Φυσικού Παρατηρητηρίου αρχικά στο Kensington και έπειτα στο Cambridge, όπου και μεταστεγάστηκε μετά το 1911. Ο Lockyer έτρεφε μεγάλη εμπιστοσύνη στην ίδια την επιστήμη και τις δυνατότητές της για τη βελτίωση της ανθρωπότητας. Ειδικότερα, η ανάπτυξη της φασματοσκοπίας και η κατανόησή της ως μέσου για την αποκάλυψη των μυστικών της φύσης, καθόρισαν τα επιστημονικά του ενδιαφέροντα. Εκτός από την ανακάλυψη του αγνώστου, έως τότε, στοιχείου ήλιου, η μεγαλύτερη συμβολή του στη φυσική με σημαντικές συνέπειες για τη θεωρία των φασμάτων ήταν η διατύπωση της «υπόθεσης της διάσπασης». Σε θεσμικό επίπεδο, επίσης, μεγάλης σημασίας ήταν η ίδρυση του επιστημονικού περιοδικού *Nature* το 1869, του οποίου υπήρξε ο εκδότης για πενήντα χρόνια (Dingle, 1980: 440-443).

Το 1873 και μετά από μία σειρά από προσωπικές έρευνες πάνω στη φασματοσκοπία ο Lockyer οδηγήθηκε στη διατύπωση «μίας υπόθεσης εργασίας σύμφωνα με την οποία στο στρώμα αντιστροφής του ηλίου και των αστεριών

λαμβάνουν χώρα διάφοροι βαθμοί ‘ουράνιας διάσπασης’, η οποία εμποδίζει την ένωση των ατόμων που στη θερμοκρασία της γης και σε όλες τις τεχνητές θερμοκρασίες που έχουν επιτευχθεί, έως τώρα, εδώ, συνθέτουν τα μέταλλα, τα μεταλλοειδή και τις ενώσεις» (Παρατίθεται στο McGucken, 1969: 77). Ο Lockyer βασιζόμενος στη γενικά αποδεκτή άποψη ότι διασπάσεις των χημικών ενώσεων επέφεραν αλλαγές στα φάσματα των ουσιών, δέχτηκε αξιωματικά ότι θα έπρεπε να ισχύει και το αντίστροφο: η οποιαδήποτε αλλαγή στο φάσμα μίας ουσίας ήταν σημάδι αλλαγής της δομής της. Από χημικής απόψεως αυτό σήμαινε ότι ο Lockyer, όχι μόνο ήταν υποστηρικτής της υπόθεσης των πολλαπλών φασμάτων, αλλά δεχόταν, επίσης, ότι τα στοιχειώδη σώματα μπορούσαν να έχουν διαφορετικές μοριακές συνθέσεις σε κάθε μία από τις οποίες αντιστοιχούσε ένα χαρακτηριστικό φάσμα. Κατά τον Lockyer ένα στοιχειώδες σώμα μπορούσε να έχει στη σύνθεσή του έως και πέντε διαφορετικά μόρια, το καθένα από τα οποία αποτελούνταν από ένα αδιευκρίνιστο αριθμό έσχατων ατόμων (ό.π.: 76-78).

Σε μία εποχή που δεν είχε επιτευχθεί, ακόμη, συναίνεση σχετικά με τη σημασία των όρων ‘μόριο’ και ‘άτομο’ ανάμεσα στους φυσικούς και τους χημικούς, οι οποίοι χρησιμοποιούσαν τους δύο όρους με εντελώς διαφορετικό τρόπο, ο Lockyer βασιζόμενος στη φασματοσκοπία και τα όργανά της πρότεινε σε άρθρο του στο *Nature* το 1874 ένα δικό του ορισμό του ατόμου, ο οποίος αποτελούσε ένα συνδυασμό των ιδιοτήτων τόσο του φυσικού, όσο και του χημικού ατόμου (McGucken, 1969: 79)²⁰. Στο άρθρο αυτό με τίτλο *Atoms and Molecules Spectroscopically Considered* αναφέρει σχετικά:

«Το φασματοσκόπιο έχει σε μεγάλο βαθμό δικαιώσει τη θεωρία [της ακτινοβολίας] του καθηγητή Maxwell. Το ερώτημα είναι: μας έχει πάει παρά πέρα; Ίσως όχι ακόμη, αλλά νομίζω ότι θα ανακαλύψουμε ότι αυτό που οι χημικοί φαντάζονται ως άτομο, σε αντιδιαστολή με αυτό που ζυγίζουν, και οι φυσικοί ως μόριο, είναι το συγκεκριμένο άτομο, μόριο, σωματίδιο ή όποιο όνομα επιλέξει κανείς να του δώσει, με το οποίο ο υψηλής έντασης ηλεκτρισμός μας δίνει ένα φάσμα από γραμμές. Θυμόσαστε ότι είπα

²⁰ Το χημικό άτομο, σύμφωνα και με τους ορισμούς των Edward Frankland και Berthelot που είχε υπ’ όψη του ο Lockyer, ήταν η μικρότερη μετρήσιμη ποσότητα ενός στοιχείου που είναι απαραίτητη, ώστε να συμμετάσχει σε μία χημική ένωση. Το χημικό άτομο με τη σειρά του αποτελούνταν από ένα άγνωστο, αλλά συγκεκριμένο και διαφορετικό για κάθε στοιχείο αριθμό έσχατων ατόμων. Από την άλλη μεριά, η ένωση ενός συγκεκριμένου αριθμού (συνήθως δύο) χημικών ατόμων σχηματίζει ένα χημικό μόριο. Αντιθέτως, για τους φυσικούς το μόριο ήταν, απλώς, το άθροισμα ενός αγνώστου αριθμού ατόμων, τα οποία θεωρούνταν από τους φυσικούς ως τα έσχατα στοιχεία ύλης (McGucken, 1969:78-80).

ότι σε πολλά από τα μοναδιαία μέταλλα (monad metals) αποκτήθηκε στο πρώτο στάδιο της θερμοκρασίας, ενώ στην περίπτωση των δυάδων και των μεταλλοειδών σε μεγαλύτερα στάδια. Εάν το πραγματικό άτομο είναι αυτό που δίνει ένα γραμμικό φάσμα, πολλές ανωμαλίες θα καταρριφθούν ... *Εάν δεχτούμε ότι για το γραμμικό φάσμα ευθύνεται ένα άτομο και για τα ραβδωτά και συνεχή φάσματα οι μοριακές συναθροίσεις, θα δούμε αμέσως ότι ο καθηγητής Maxwell και οι άλλοι θα μπορέσουν να πάρουν ένα πολύ ξεκάθαρο ορισμό του ατόμου και του μορίου απ' ότι έχουν τώρα»* (Παρατίθεται στο *ό.π.*: 78-79· η έμφαση δική μου).

Η εξήγηση, λοιπόν, του Lockyer βασιζόταν στην ιδέα ότι οι καινούργιες γραμμές που εμφανίζονταν στο φάσμα μίας ουσίας προκαλούνταν από την διάσπαση του ατόμου σε απλούστερες μορφές ύλης, εξαιτίας της αύξησης της θερμοκρασίας (McGucken, 1969: 83. Leone και Robotti, 2000: 243-244).

Ο Lockyer αναζήτησε περαιτέρω αποδείξεις της υπόθεσής του για τη διάσπαση του ατόμου στη μελέτη του ηλιακού φάσματος. Έτσι, το 1874 με αφορμή την παρατήρηση ότι οι γραμμές H του ηλιακού φάσματος που αποδίδονταν στο ασβέστιο εμφανίζονταν πλατύτερες απ' ότι στο κανονικό φάσμα, επιδόθηκε σε μία σειρά πειραμάτων παρατηρώντας τις αλλαγές του φάσματος ασβεστίου ανάλογα με τη μεταβολή της θερμοκρασίας. Η πειραματική διαδικασία εξελίχθηκε σε τέσσερα στάδια. Στο πρώτο εμφανίστηκε το φάσμα του αδιάσπαστου χλωριούχου ασβεστίου. Σταδιακή αύξηση, όμως, της θερμοκρασίας επέφερε τη διάσπαση ορισμένων μορίων του χλωριδίου, γεγονός που προκάλεσε την εμφάνιση μίας γραμμής ασβεστίου. Περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας με τη χρήση ηλεκτρικού τόξου είχε ως αποτέλεσμα την εμφάνιση του χαρακτηριστικού φάσματος του ασβεστίου, δηλαδή, μία πλατιά μονή γραμμή στα δεξιά, η οποία αντιστρεφόταν και δύο ακόμη γραμμές, επίσης, στο δεξί τμήμα του φάσματος. Στο τέταρτο και τελευταίο στάδιο ένα ισχυρό ηλεκτρικό ρεύμα προκαλούσε την διαπλάτυνση και την αντιστροφή και των υπολοίπων δύο γραμμών. Σύμφωνα με τον Lockyer το φάσμα που εμφανιζόταν στο τρίτο στάδιο, θα έπρεπε να εκληφθεί ως το φάσμα μίας ένωσης, η οποία εμφανιζόταν ως μία πλατιά γραμμή και είχε ήδη αρχίσει να διασπάται προκαλώντας την εμφάνιση των φασμάτων κάποιων από τα συστατικά της στοιχεία, δηλαδή, των δύο λεπτών γραμμών (McGucken, 1969: 83-85). Ο ίδιος ο Lockyer ανέφερε χαρακτηριστικά ότι, εάν « θεωρήσουμε ότι η πλατιά γραμμή αντιπροσωπεύει το φάσμα ζώνης της ένωσης και οι λεπτότερες τις πιο μακριές γραμμές των στοιχείων που εμφανίζονται ως

αποτέλεσμα μερικής διάσπασης, *έχουμε εξ' υποθέσεως ένα στοιχείο που συμπεριφέρεται ως ένωση*» (Παρατίθεται στο *ό.π.*: 85· η έμφαση δική μου).

Η υπόθεση της διάσπασης ενισχύθηκε, ωστόσο, πολύ από το γεγονός ότι ο Lockyer μπόρεσε με αυτή να εξηγήσει ένα παλιό ζήτημα που απασχολούσε τους ερευνητές της φασματοσκοπίας: τις κοινές γραμμές των μεταλλικών φασμάτων. Αν και αυτές οι συμπτώσεις γραμμών στα φάσματα είχαν παρατηρηθεί και από τους Kirchhoff, Ångström και Thalén, δεν είχε δοθεί, ωστόσο, κάποια ικανοποιητική εξήγησή γι' αυτές, εκτός, ίσως, ότι επρόκειτο είτε για ακαθαρσίες, είτε ότι ήταν απλώς τυχαίες. Σχετικά με το ζήτημα ο Kirchhoff είχε αναφέρει: «Εάν συγκρίνουμε φάσματα των διαφορετικών μετάλλων μεταξύ τους, πολλές από τις φωτεινές γραμμές φαίνεται πως συμπίπτουν. Αυτό είναι ιδιαίτερα αληθές για ... μία γραμμή του σιδήρου και του ασβεστίου. Μου φαίνεται ένα ζήτημα μεγάλου ενδιαφέροντος το να προσδιορίσω εάν αυτές και άλλες παρόμοιες συμπτώσεις είναι αληθινές ή μόνο φαινομενικές, το εάν οι εν λόγω γραμμές πράγματι πέφτουν η μία πάνω στην άλλη ή βρίσκονται πολύ κοντά η μία στην άλλη. Νομίζω ότι η μέθοδός μου ... δεν έχει την απαιτούμενη ακρίβεια» (Παρατίθεται στο Brand, 1995: 121). Ο Lockyer, ωστόσο, απέδωσε τις κοινές, ή όπως ο ίδιος τις ονόμασε, «βασικές» γραμμές των μετάλλων στα έσχατα σωματίδια ύλης, τα οποία αποτελούσαν τα συστατικά στοιχεία των ατόμων. Ο Lockyer οδηγήθηκε σε αυτήν την ανακάλυψη χρησιμοποιώντας μία δική του μέθοδο αντιπαραβολής και απαλοιφής των φασματικών γραμμών. Πιο αναλυτικά, παρατήρησε ότι στα φάσματα τόξου των στοιχείων εμφανίζονταν «μακριές» και «κοντές» γραμμές²¹. Οι «μακριές» γραμμές ήταν οι πρώτες που εμφανίζονταν και παρατηρούνταν σε όλο το μήκος του φάσματος, ενώ οι «κοντές» παρατηρούνταν μόνο στο κέντρο του τόξου, δηλαδή, στη θερμότερη περιοχή του φάσματος και ήταν οι πρώτες που εξαφανίζονταν μόλις αρχίζε να μειώνεται η ένταση του ρεύματος που διαπερνούσε το τόξο. Αυτές οι παρατηρήσεις οδήγησαν τον Lockyer στο συμπέρασμα ότι οι «μακριές» γραμμές αποτελούσαν τις χαρακτηριστικές γραμμές του στοιχείου. Κατά την αντιπαραβολή δύο φασμάτων A και B ο Lockyer ξεκινούσε εντοπίζοντας την πρώτη κοινή γραμμή στα δύο φάσματα. Αν αυτή η γραμμή ήταν

²¹ Οι όροι «μακριές» και «κοντές» γραμμές χρησιμοποιούνταν από τον Lockyer συμβατικά. Όταν αναφερόταν σε μία γραμμή ως «μακριά» για παράδειγμα δεν εννοούσε ότι αυτή η γραμμή εμφανιζόταν πάντα μακριά κάτω από όλες τις συνθήκες και σε όλα τα φάσματα, αλλά ότι, όταν το φάσμα τόξου ενός στοιχείου είχε παρατηρηθεί, ο Lockyer είχε προσδιορίσει το μήκος κύματος των γραμμών που όντως εμφανίζονταν ως μακριές ή κοντές και έτσι κάθε φορά που παρατηρούσε μία γραμμή του συγκεκριμένου μήκους κύματος σε οποιοδήποτε φάσμα, αναφερόταν σε αυτή ως «μακριά» ή «κοντή» γραμμή (McGucken, 1969: 86).

μακρύτερη στο A, τότε την διέγραφε από το B. Το ίδιο έκανε και με τις υπόλοιπες κοινές γραμμές, έως ότου έφτανε στην πρώτη γραμμή του A που δεν εμφανιζόταν στο B. Έτσι, κατάφερε να πάρει τα καθαρά φάσματα του A και του B. Όταν, όμως, έφτανε στο σημείο να εντοπίσει την πρώτη «κοντή» γραμμή που ήταν κοινή στο A και το B, δεν την διέγραφε από το B με το σκεπτικό ότι, ούτως ή άλλως, ανάμεσα σε αυτήν και την τελευταία κοινή «μακριά» γραμμή στο A και το B υπήρχαν μία σειρά από γραμμές του A που δεν εμφανίζονταν στο B. Αυτές, λοιπόν, τις κοινές ή, αλλιώς, «βασικές» γραμμές τις εξήγησε βασιζόμενος στην υπόθεση της διάσπασης και τις απέδωσε στα έσχατα σωματίδια που συναρτίζαν τα άτομα των στοιχείων. Έτσι, το 1879 δήλωσε «ότι τα ίδια τα στοιχεία, ή σε κάθε περίπτωση κάποιο από αυτά, είναι σύνθετα σώματα» και εξήγησε ότι ονόμασε τις γραμμές αυτές «βασικές», γιατί προκαλούνταν από «τα βασικά μόρια που αναπαριστούν τις βάσεις των επονομαζόμενων στοιχείων». Ο Lockyer, μάλιστα, παρομοίασε τη διάσπαση του ατόμου στα έσχατα σωματίδια του με τη διάσπαση μίας ένωσης στα στοιχεία που την αποτελούσαν ισχυριζόμενος ότι και στα δύο φαινόμενα η διαδικασία της διάσπασης γινόταν με τον ίδιο ομαλό και συνεχή τρόπο. «Υπάρχει», έλεγε, «μία τέλεια συνέχεια των φαινομένων από την μία άκρη της κλίμακας της θερμοκρασίας έως την άλλη». Αυτή η ομαλή εξέλιξη του φαινομένου της διάσπασης αποτυπωνόταν και φασματοσκοπικά. «Καμία φασματοσκοπική ρήξη ανάμεσα σε αναγνωρισμένες ενώσεις και τα υποτιθέμενα στοιχειώδη σώματα» δεν είχε παρατηρηθεί σύμφωνα με τον Lockyer (McGucken, 1969: 86-90. Leone και Robotti, 2000: 243-244).

Ο Lockyer αναζήτησε αποδείξεις αυτής της εξήγησής του των «βασικών» γραμμών τόσο στη φύση, όσο και στο εργαστήριο. Για το λόγο αυτό σύγκρινε τον τρόπο με τον οποίο εμφανίζονταν δεκαοκτώ ηλιακές γραμμές που ήταν κοινές, σε τουλάχιστον, δύο φάσματα στις ηλιακές κηλίδες και τις προεξοχές του ηλίου που ήταν γνωστό ότι ήταν οι πιο θερμές περιοχές του ηλίου, με την εμφάνισή τους στην υπόλοιπη ηλιακή ατμόσφαιρα. Αυτό που παρατήρησε ήταν η διαπλάτυνση των «βασικών» γραμμών σε αυτές τις θερμές περιοχές. Ένα χρόνο αργότερα, το 1880, διεξήγαγε στο εργαστήριο μία σειρά από πειράματα με μαγνήσιο στα οποία παρατηρούσε το φάσμα του, καθώς η θερμοκρασία μεταβαλλόταν. Στη θερμοκρασία της φλόγας εμφανίστηκαν στο φάσμα του μαγνησίου οι δύο λιγότερο διαθλαστές γραμμές b, μία τρίτη ακόμη λιγότερο διαθλαστή γραμμή, μία σειρά από ραβδώσεις, καθώς και μία μπλε γραμμή. Αύξηση της θερμοκρασίας μέσω ηλεκτρικής εκκένωσης οδήγησε σε εξαφάνιση όλων των γραμμών, πλην των γραμμών b, καθώς και στην

εμφάνιση μίας νέας γραμμής. Ο Lockyer απέδωσε την εμφάνιση των διαφόρων γραμμών σε διαφορετικά μόρια που δημιουργούνταν στις διαφορετικές θερμοκρασίες. Έτσι, οι γραμμές b που παράγονταν σε υψηλότερη θερμοκρασία ήταν κατά τον Lockyer «βασικές» γραμμές, εν αντιθέσει με τις υπόλοιπες που παράγονταν σε χαμηλότερες θερμοκρασίες (McGucken, *ό.π.*: 90-91).

Το 1881 ο Lockyer δημοσίευσε στο περιοδικό του *Nature* μία περιεκτική περίληψη της υπόθεσης της διάσπασης. Ξεκινώντας από τη θέση των χημικών ότι η ύλη αποτελείται από άτομα και μόρια, ισχυρίστηκε ότι:

«Η άποψη που τώρα παρουσιάζεται, απλώς, επεκτείνει τη σειρά σε ένα μεγάλο αριθμό όρων και υπονοεί ότι το μοριακό σύνολο μίας χημικής ουσίας μπορεί να απλοποιηθεί σχεδόν χωρίς όριο, εάν η θερμοκρασία αυξηθεί. [...] Εάν υποθέσουμε μία πολύ μεγάλη διαφορά στη θερμοκρασία, η οποία έχει σχέση με μία ουσία, μπορούμε να υποθέσουμε ότι στην υψηλότερη θερμοκρασία έχουμε, χάριν απλότητας, μία συγκεκριμένη γραμμή να αναπαρίσταται από ένα κύκλο. Ας φανταστούμε ότι η θερμοκρασία μειώνεται. Τότε θα πάρουμε ένα άλλο φάσμα, το οποίο μπορούμε να αναπαραστήσουμε με ένα διπλό κύκλο, εάν θέλουμε να υποθέσουμε ότι η εξέλιξη είναι τέτοια που να προχωρά με σταθερές προσθήκες της σταθερής μονάδας. Πηγαίνοντας πιο χαμηλά παίρνουμε μία άλλη ουσία που σχηματίζεται με ένα πιο σύνθετο φάσμα που αναπαρίσταται από τρεις κύκλους. Ακόμη πιο χαμηλά έχουμε μία που αναπαρίσταται από τέσσερις κύκλους, μία άλλη από πέντε, μία άλλη από έξι κ.ο.κ. Θα μπορούσαμε να πάρουμε μία άλλη υπόθεση, απλούστερη, ίσως, για ορισμένα μυαλά, και να υποθέσουμε ότι η εξέλιξη προχωρά, όχι με προσθήκη της αρχικής μονάδας, αλλά με το συνεχή διπλασιασμό της ουσίας του ίδιου του μορίου. Αντί, λοιπόν, για κύκλους που αυξάνουν κατά ένας, θα έχουμε ένα, δύο, τέσσερα, οχτώ, δεκαέξι, τριάντα δύο και θα γίνει εύκολα κατανοητό ότι, εάν υπάρχει ένας σημαντικός αριθμός σταδίων της θερμοκρασίας που είτε τα γνωρίζουμε, είτε όχι και εάν κάποιες ουσίες σχηματίζονται οι ίδιες συνεχώς διπλασιαζόμενες, τότε η μονάδα με την οποία μπορούμε να πειραματιστούμε σε χαμηλή θερμοκρασία, αποκαλέστε τη χημικό άτομο ή χημικό μόριο ή όπως θέλετε, θα πρέπει να είναι ένα πολύ πολύπλοκο πράγμα στην πραγματικότητα. Εάν το χαμηλότερο φάσμα αντιπροσωπεύει αυτό ενός σύνθετου σώματος, όπως ο σίδηρος ή ένα άλας του ασβεστίου, τα ανώτερα φάσματα θα αντιπροσωπεύουν αυτά που οφείλονται στις λεπτότερες συγκεντρώσεις που προκαλούνται από υψηλότερες θερμοκρασίες» (Παρατίθεται στο McGucken,*ό.π.*: 92-93).

Ο Lockyer δεν παρέλειψε να αναφέρει ότι η υπόθεση της διάσπασης δεν ήταν εντελώς καινούργια, αλλά είχαν αναφερθεί σε αυτήν προγενέστεροι χημικοί, όπως για παράδειγμα ο Dalton, ο Graham, ο Hermann Kopp, ο Dumas και ο καθηγητής χημείας της Οξφόρδης Sir Benjamin Brodie. Συγκεκριμένα, ο Lockyer παρέθεσε τη

φράση του Dalton: «δεν ξέρουμε αν κάποιο από τα σώματα που αποκαλούνται στοιχειώδη, είναι απολύτως αδιάσπαστο» (ό.π.: 95), αλλά και τη διαπίστωση του Graham ότι: «είναι αντιληπτό ότι τα διάφορα είδη της ύλης που τώρα αναγνωρίζονται σε διαφορετικές στοιχειώδεις ουσίες μπορούν να κατέχουν ένα και το ίδιο στοιχείο ή ατομικό μόριο που να υπάρχει σε διάφορες συνθήκες κινητικότητας (ό.π.), για να θέσει το ερώτημα: «εάν, λοιπόν, οι τρεις μεγάλοι άγγλοι χημικοί που μπορούμε να ονομάσουμε και οι πιο διακεκριμένοι φιλόσοφοι στη Γαλλία και τη Γερμανία, επιχειρηματολογούν υπέρ της σύνθετης φύσης των χημικών στοιχείων, μπορούν αυτές οι απλούστερες μορφές να είναι τίποτε διαφορετικό από αυτές που ανιχνεύουμε μέσω του φασματοσκοπίου;» (ό.π.).

Αν και η υπόθεση της διάσπασης, όπως παραδεχόταν και ο ίδιος ο Lockyer, δεν ήταν κάτι εντελώς καινούργιο, ήρθε, ωστόσο, αντιμέτωπη με έντονη κριτική, κυρίως, από τους υποστηρικτές της θεωρίας των μοριακών συγκρούσεων ή «υπόθεση του κουδουνιού», όπως αλλιώς ήταν γνωστή, σύμφωνα με την οποία οι φασματικές γραμμές ήταν το αποτέλεσμα βίαιων συγκρούσεων των μορίων που προκαλούνταν από την αύξηση της θερμοκρασίας. Εκτός του ότι η θεωρία αυτή ήταν αρκετά καλά εδραιωμένη ανάμεσα στους χημικούς, πολύ πριν τη διατύπωση της υπόθεσης της διάσπασης, απαντούσε ικανοποιητικά σε όλα σχεδόν τα φαινόμενα, τα οποία υποτίθεται ότι εξηγούσε η υπόθεση της διάσπασης (ό.π.: 96. Leone και Robotti, 2000: 246).

Η εντονότερη κριτική που δέχτηκε, ωστόσο, ήταν αυτή που αφορούσε στις βασικές προκείμενες της, όπως για παράδειγμα αυτή των «βασικών γραμμών», η οποία αμφισβητήθηκε έντονα τόσο από τον καθηγητή αστρονομίας στο Princeton, Charles Augustus Young, αλλά και από τους καθηγητές του Cambridge, Sir James Dewar και George Downing Liveing. Το 1880 ο Young εξέτασε εβδομήντα ηλιακές γραμμές που θεωρούνταν από τον Ångström ως κοινές σε τουλάχιστον δύο φάσματα στοιχείων χρησιμοποιώντας ένα φράγμα περίθλασης Rutherford, το καλύτερο που υπήρχε εκείνη την εποχή. Ο Young διαπίστωσε ότι οι περισσότερες από αυτές τις γραμμές μόνο κατά προσέγγιση μπορούσαν να θεωρηθούν συμπίπτουσες, ενώ για μόνο επτά από αυτές δεν μπόρεσε να διαπιστώσει την πραγματική φύση τους. Σύμφωνα με τον Young, το ζήτημα θα μπορούσε να επιλυθεί οριστικά με εξέταση των γραμμών κάτω από μεγάλη διάχυση φωτός. «Εάν κατά τη διάρκεια αυτής της έρευνας βρεθεί ότι και οι δύο συνιστώσες μίας διπλής γραμμής αναπαριστώνται στα φάσματα δύο διαφορετικών μετάλλων, και η υποψία ακαθαρσίας απαλειφθεί, θα

είχαμε τότε πράγματι ένα πολύ ισχυρό επιχείρημα υπέρ κάποιας ταυτότητας υλικού ή αρχιτεκτονικής στα μόρια των δύο ουσιών που εμπλέκονται» (Παρατίθεται στο McGucken, *ό.π.*: 97· η έμφαση στο πρωτότυπο).

Την άποψη του Young επιβεβαίωσαν οι Liveing και Dewar, όταν ανέλαβαν να φέρουν σε πέρας το έργο της αντιπαραβολής των μεταλλικών φασμάτων και της εξέτασης των υποτιθέμενων συμπτώσεων των γραμμών των μετάλλων. Έτσι, το 1881 ανέφεραν ότι:

«Τα αποτελέσματα που καταγράψαμε επιβεβαιώνουν έντονα τις παρατηρήσεις του Young και αφήνουν, νομίζουμε, ελάχιστη αμφιβολία ότι οι ελάχιστες έως τώρα άλυτες συμπτώσεις είτε θα ενδώσουν σε μία υψηλότερη διάχυση, είτε είναι απλώς τυχαίες. Θα ήταν, πράγματι, περίεργο, εάν ανάμεσα σε όλη αυτήν την ποικιλία χημικών στοιχείων και την ακόμη μεγαλύτερη ποικιλία ταλαντώσεων που κάποια από αυτά μπορούν να εκτελούν, να μην υπάρχουν, έστω και δύο, που να εκτελούν ταλαντώσεις της ίδιας περιόδου. Σίγουρα θα πρέπει να υποθέσουμε ότι ουσίες, όπως ο σίδηρος και το τιτάνιο, με ένα τόσο μεγάλο αριθμό γραμμών πρέπει να αποτελούνται από περισσότερα του ενός είδη μορίων και ότι, όχι μόνο μία, αλλά αρκετές γραμμές από το καθένα, θα έπρεπε να βρεθούν ότι επαναλαμβάνονται στα φάσματα κάποιων άλλων χημικών στοιχείων. Το γεγονός ότι σχεδόν ούτε μία σύμπτωση δεν αποδείχτηκε είναι ένα ισχυρό επιχείρημα ότι τα υλικά του σιδήρου και του τιτανίου, ακόμη κι αν δεν είναι ομογενή, εξακολουθούν να είναι διαφορετικά από εκείνα των άλλων χημικών στοιχείων. Η υπόθεση ότι τα διαφορετικά στοιχεία μπορούν να αναλυθούν σε απλούστερα συστατικά στοιχεία ή σε ένα και μοναδικό είναι, εδώ και καιρό, αγαπημένη των χημικών· όμως, όσο πιθανή κι αν φαίνεται αυτή η υπόθεση *a priori* πρέπει να παραδεχτούμε ότι τα γεγονότα που έχουν προκύψει από την πιο ισχυρή μέθοδο αναζήτησης που έχει ως τώρα επινοηθεί είναι ανεπαρκή για να την στηρίξουν» (Liveing και Dewar, 1915[1881β]: 138-139).

Το ισχυρότερο πλήγμα, ωστόσο, για τη θεωρία της διάσπασης ήρθε, επίσης, από τους Dewar και Liveing, όταν το 1880 και το 1881 αμφισβήτησαν τα πειράματα του Lockyer με το μαγνήσιο αποδεικνύοντας πειραματικά ότι οι γραμμές που είχε παρατηρήσει ο Lockyer οφείλονταν σε ακαθαρσίες και πως ο Lockyer στην πραγματικότητα δεν είχε παρατηρήσει το φάσμα του μαγνησίου, αλλά εκείνο της ένωσής του με το υδρογόνο (Liveing και Dewar, 1915 [1880_α]: 79. [1881_α]: 129. McGucken, *ό.π.*: 98). Έτσι, το 1880 έλεγαν ότι:

«Αυτές οι παρατηρήσεις, παρότι περιγράφονται πολύ επιγραμματικά, προέκυψαν μετά από πολύ δουλειά και πολλά πειράματα. Ο κ. Lockyer σε μία πρόσφατη ανακοίνωσή του στην Εταιρεία, έχει κάνει αυτό το συγκεκριμένο φάσμα εκπομπής [εν. του μαγνησίου] τη βάση μίας δικής του θεωρίας που εμείς θεωρούμε ότι στερείται οποιασδήποτε στήριξης σε πραγματικά δεδομένα» (Liveing και Dewar, 1915 [1880_a]: 79).

Επίσης, το 1881 ανέφεραν ότι:

«Ο κ. Lockyer αναφέρει ότι καμία από τις γραμμές του μαγνησίου, χαρακτηριστικές του φάσματος φλόγας, δεν είναι ορατές στο φάσμα του χλωριδίου, ούτε στη φλόγα, ούτε στο σπινθήρα. Όμως εμείς βρήκαμε ότι όταν ο σπινθήρας περνάει μέσα από πλατίνα και ένα διάλυμα χλωριδίου του μαγνησίου (...) η γραμμή στο μήκος κύματος 5210 γίνεται συχνά ορατή μέσα στο σωλήνα, όταν αυτός είναι γεμάτος αέρα και ότι εάν ο σωλήνας είναι γεμάτος με υδρογόνο οι πράσινες ραβδώσεις του μαγνησίου-υδρογόνου εμφανίζονται επίμονες και έντονες.

Επαναλαμβανόμενες παρατηρήσεις έχουν επιβεβαιώσει τις προηγούμενες δηλώσεις μας σχετικά με την ευκολία με την οποία το φάσμα μαγνησίου-υδρογόνου μπορεί να παραχθεί στο τόξο με τη βοήθεια ενός ρεύματος του αερίου. (...)» (Liveing και Dewar, 1915 [1881_a]: 129).

1.5 Η ΑΝΑΚΑΛΥΨΗ ΤΩΝ ΦΑΣΜΑΤΙΚΩΝ ΣΕΙΡΩΝ

Η χαρακτηριστική εμφάνιση των φασμάτων με τις τακτικά κατανεμημένες γραμμές κατά μήκος του φάσματος, όχι μόνο δεν πέρασε απαρατήρητη από τους χημικούς και τους φυσικούς που μελετούσαν τα φάσματα, αλλά έπαιξε από νωρίς ρόλο στις διάφορες ερμηνείες που διατυπώνονταν για τη φύση των φασμάτων. Ήταν ακριβώς αυτός ο τακτικός τρόπος με τον οποίο εμφανίζονταν οι γραμμές στο ηλιακό φάσμα που έκανε τον Wollaston το 1802 να τις ερμηνεύσει ως χρωματικά όρια. Όμως, και ο John William Draper παρατηρώντας το 1848 τα μήκη κύματος των ηλιακών γραμμών από το Α έως το Η, οδηγήθηκε στο συμπέρασμα ότι οι αποστάσεις μεταξύ των γραμμών αυξάνονταν «σχεδόν όπως οι ακέραιοι αριθμοί 1, 2, 4, 6, 7, 9, 10. Αυτή η σύμπτωση είναι πολύ πιο εντυπωσιακή για να είναι απλώς τυχαία» (Παρατίθεται στο Hentschel, 2002_a: 294). Η ιδέα ότι η τακτική εμφάνιση των

φασματικών γραμμών υπέκρυπτε αριθμητικές συσχετίσεις, οι οποίες, μάλιστα, θα μπορούσαν να εκφραστούν μέσω μαθηματικών τύπων παρέμεινε στο επίκεντρο του ενδιαφέροντος καθ' όλο το 19^ο αιώνα παρακινώντας πολλούς φυσικούς και χημικούς να ασχοληθούν με τη μελέτη και την ερμηνεία τους (McGucken, 1969: 103. Hentschel, *ό.π.*: 294-295. Hentschel, 2002_β: 71).

Η προσπάθεια αναζήτησης αριθμητικών σχέσεων ανάμεσα στις φασματικές γραμμές απέκτησε συστηματικό χαρακτήρα από το 1869 και έπειτα. Ήδη, όμως, από το 1864 είχαν αρχίσει μεμονωμένες προσπάθειες προς αυτή την κατεύθυνση. Ο χημικός Alexander Mitscherlich, ο οποίος ασχολούνταν με τα χαρακτηριστικά φάσματα των ενώσεων των μετάλλων και των αερίων από το 1862, διαπίστωσε ότι η απόσταση ανάμεσα στις δύο βασικές γραμμές που εμφανίζονταν στα φάσματα των ενώσεων του βαρίου με το χλώριο, το βρόμιο και το ιώδιο ήταν ανάλογες των ατομικών βαρών αυτών των ενώσεων²². Χρησιμοποιώντας, λοιπόν, μία δική του αυθαίρετη κλίμακα μέτρησης της απόστασης μεταξύ των γραμμών μίας ένωσης και γνωρίζοντας το ατομικό βάρος αυτής της ένωσης, καθώς και εκείνο μίας άλλης ένωσης της ίδιας ουσίας, μπορούσε να υπολογίσει με τη μέθοδο των τριών την απόσταση των βασικών γραμμών της άλλης ένωσης. Στην περίπτωση, ωστόσο, των αλογόνων ενώσεων του ασβεστίου και του στροντίου, ο Mitscherlich ανακάλυψε ότι οι αποστάσεις μεταξύ των γραμμών αυξάνονταν, όχι ανάλογα, αλλά αντιστρόφως ανάλογα ως προς τα ατομικά τους βάρη. Επιπλέον, σε άλλες περιπτώσεις, όπως για παράδειγμα στα μέταλλα και τις ενώσεις τους, αν και παρατήρησε ομοιότητες μεταξύ των φασμάτων τους, δεν μπόρεσε να ανακαλύψει καμία αριθμητική σχέση ανάμεσα στις γραμμές τους. Η ομοιότητά, ωστόσο, των φασμάτων τόσο των μετάλλων, όσο και των ενώσεων τους τον έκαναν να πιστεύει ότι κάποια τέτοια σχέση υπήρχε ανάμεσά τους, την οποία απλά ο ίδιος δεν ήταν σε θέση να την ανακαλύψει (McGucken, 1969: 103-104).

Την πεποίθηση ότι η κατανομή των γραμμών μέσα σε ένα φάσμα διεπόταν από κάποιο νόμο διατύπωσε, επίσης, και ο καθηγητής φυσικής και χημείας Gustav Dethlef Hinrichs (1836-1923), ο οποίος πίστευε ότι οι διαφορές μεταξύ των μηκών κύματος θα μπορούσαν να εκφραστούν και ως συνάρτηση των αποστάσεων των φασματικών γραμμών, όπως αυτές ήταν αποτυπωμένες στους δύο χάρτες, του 1861 και του 1862, των Bunsen και Kirchhoff. Προς επίρρωση της άποψής του αυτής ο

²² Ο Mitscherlich είχε παρατηρήσει ότι οι ενώσεις του στροντίου, του ασβεστίου και του βαρίου έδιναν κατ' εξαίρεση γραμμικά φάσματα, αντί για φάσματα ζώνης (McGucken, 1969: 103).

Hinrichs μελέτησε μία σειρά από ομάδες γραμμών που παρουσίαζαν κάποια κανονικότητα, όπως για παράδειγμα κάποιες από τις γραμμές ασβεστίου, όλες τις γραμμές με ένταση 4 ή 5 βαθμών και τις γραμμές K 2869.7, 2864.7, 2854.7 και 2834.2. Εξετάζοντας τις μεταξύ τους αποστάσεις βρήκε ότι διέπονταν από την αναλογία 1:2:4. Ομοίως, παρατηρώντας άλλες ομάδες γραμμών βρήκε τις αναλογίες 1:2, 1:3:2:8 και 2:2:1:4:1. Έτσι, οδηγήθηκε στο συμπέρασμα ότι «οι αμοιβαίες αποστάσεις των διαφόρων γραμμών σε κάθε ξεχωριστή ομάδα είναι πολλαπλάσια της μικρότερης απόστασης σε μία τέτοια ομάδα» (Παρατίθεται στο Hentschel, 2002_a : 295). Ο Hinrichs εξέφρασε περαιτέρω την άποψη ότι αυτές οι αποστάσεις θα μπορούσαν να εκφραστούν με ακέραιους αριθμούς, καθώς, επίσης, και ότι οι διαφορές μεταξύ των αποστάσεων θα μπορούσαν να μετρηθούν ως μήκη κύματος, χωρίς να αλλάξει κάτι. Το πρόβλημα με τα συμπεράσματα του Hinrichs, ωστόσο, ήταν αφ' ενός τα περιορισμένα πειραματικά δεδομένα πάνω στα οποία στηρίχθηκε για να κάνει τις παραπάνω γενικεύσεις και αφ' ετέρου, ο αυθαίρετος χαρακτήρας της κλίμακας του Kirchhoff που εν γνώσει του χρησιμοποίησε για να κάνει τους αριθμητικούς υπολογισμούς του (ό.π.: 294-295).

Μία πιο συστηματική προσέγγιση του θέματος έγινε το 1869 από τον χημικό François Lecoq de Boisbaudran. Αφορμή για την ενασχόληση του Boisbaudran με τη μελέτη των φασματικών σειρών στάθηκε η δουλειά πάνω σε αυτό το θέμα του Éleuthère Mascart, καθηγητή φυσικής στο γυμνάσιο των Βερσαλλιών. Το 1869 ο Mascart επανήλθε στο ζήτημα των φασματικών γραμμών τονίζοντας ότι η απάντηση του ερωτήματος αν, τελικώς, υπήρχε κάποιος συσχετισμός μεταξύ των φασματικών γραμμών μίας ουσίας, αλλά και των φασμάτων διαφορετικών ουσιών, οι οποίες ανήκαν, όμως, στην ίδια οικογένεια, ήταν πολύ σημαντική για την περαιτέρω ανάπτυξη της φασματικής ανάλυσης. Αφορμή γι' αυτό στάθηκε η συνεχής ανακάλυψη φασματικών γραμμών, όχι μόνο στο ορατό, άλλα και στο μη ορατό τμήμα του φάσματος, χάρις στην ανάπτυξη κατά τη δεκαετία του 1860 της μελέτης του υπεριώδους φάσματος στην οποία ο Mascart ήταν ένας από τους πρωτοπόρους της εποχής του. Ήδη από το 1863 είχε ανακαλυφθεί ότι το φάσμα νατρίου αποτελούνταν από έξι γραμμές και όχι από δύο, όπως πίστευαν οι Bunsen και Kirchhoff, οι οποίες, όπως είχε παρατηρήσει ο ίδιος ο Mascart, ήταν διπλές και η απόσταση ανάμεσα σε κάθε ζεύγος ήταν η ίδια με εκείνη ανάμεσα στις δύο γραμμές D. Ομοίως, στο υπεριώδες φάσμα του μαγνησίου ανακαλύφθηκαν δύο επιπλέον τριάδες ίδιες ακριβώς με τη γνωστή τριάδα του μαγνησίου στο πράσινο (McGucken,

1969: 104-106. Brand, 1995: 121). Βασιζόμενος σε αυτά τα πειραματικά δεδομένα οδηγήθηκε στη σκέψη ότι δεν θα μπορούσε «η παραγωγή ενός τέτοιου φαινομένου [δυσάδας ή τριάδας] να είναι τυχαία· δεν είναι πιο φυσικό να παραδεχτεί κανείς ότι αυτές οι ομάδες από παρόμοιες γραμμές είναι αρμονίες, *οι οποίες συνδέονται με τη μοριακή σύσταση του φωτεινού αερίου;*» (Παρατίθεται στο McGucken, *ό.π.*: 105· η έμφαση δική μου).

Παραπλήσια ερωτήματα απασχόλησαν και τον Lecoq de Boisbaudran, ο οποίος από το 1865 είχε επιδοθεί στη μελέτη του φάσματος των αλκαλίων. Μετά από τέσσερα χρόνια συνεχών παρατηρήσεων δήλωσε ότι είχε καταφέρει να ανακαλύψει «τον γενικό νόμο που διέπει τον σχηματισμό των φασμάτων και εξηγεί τη μοναδική επανάληψη των ίδιων ομάδων γραμμών σε διαφορετικούς βαθμούς της φωτεινής κλίμακας» (Παρατίθεται στο McGucken, *ό.π.*: 106).

Σε αντίθεση με τον φυσικό Mascart που ενδιαφερόταν μέσω της μελέτης των φασματικών σειρών να ανακαλύψει πληροφορίες για τη δομή της ύλης, ο χημικός Boisbaudran αναζήτησε στη μελέτη των φασματικών σειρών πληροφορίες για τις χημικές ιδιότητες των στοιχείων και ειδικότερα το ατομικό τους βάρος, σαφώς επηρεασμένος από την ερευνητική τάση που ήταν διαδεδομένη ανάμεσα στους χημικούς για την κατάρτιση ενός περιοδικού πίνακα στοιχείων. Έτσι, μετά από δύο χρόνια έρευνας πάνω σε αυτό το ζήτημα ήταν σε θέση να ανακοινώσει την ανακάλυψη μίας «νέας και αξιοθαύμαστης», όπως την αποκάλεσε, σχέσης αναφέροντας τα ακόλουθα:

«οι φασματικές γραμμές των αλκαλικών μετάλλων (και των αλκαλικών γαιών) ταξινομημένες με βάση τη διαθλαστότητα τους είναι τοποθετημένες, όπως οι χημικές ιδιότητες ακολουθώντας το ατομικό βάρος» (Παρατίθεται στο *ό.π.*· η έμφαση στο πρωτότυπο).

Έτσι, για παράδειγμα τα φάσματα του ρουβιδίου και του καλίου ήταν σχεδόν ίδια με μόνη διαφορά ότι το πρώτο εμφανιζόταν στην περιοχή του κόκκινου. Επειδή, όμως, οι Bunsen και Kirchhoff, τους χάρτες των οποίων χρησιμοποίησε ο Boisbaudran, δεν είχαν καθορίσει μήκη κύματος για τις γραμμές, αναγκάστηκε ο ίδιος ο Boisbaudran να προσδιορίσει τα μήκη κύματος των τεσσάρων βασικών γραμμών του καλίου και του ρουβιδίου για τις ανάγκες των αριθμητικών συγκρίσεων που ήθελε να κάνει τόσο μεταξύ φασμάτων διαφορετικών ουσιών, όσο και ανάμεσα στις γραμμές ενός και

μόνο φάσματος. Συγκρίνοντας, λοιπόν, τις αποστάσεις μεταξύ των γραμμών και των δύο ουσιών διαπίστωσε ότι και στις δύο περιπτώσεις οι αποστάσεις αυξάνονταν με γεωμετρική πρόοδο. Στη συνέχεια, συγκρίνοντας τα δύο φάσματα διαπίστωσε ότι αποτελούνταν από μία δυάδα στο κόκκινο, πέντε γραμμές στο κέντρο του φάσματος και μία γραμμή ή μία δυάδα γραμμών στο μωβ. Επιπλέον, διαπίστωσε ότι πολλαπλασιάζοντας τα μήκη κύματος των γραμμών του ρουβιδίου με κάποιο σταθερό συντελεστή μπορούσε να παίρνει τα μήκη κύματος των αντίστοιχων γραμμών του καλίου. Ανάλογες σχέσεις παρατηρήθηκαν, επίσης, ανάμεσα στα φάσματα του καισίου και του ρουβιδίου, αλλά ακόμη και μεταξύ των φασμάτων του ασβεστίου, του στροντίου και του βαρίου. Δύο χρόνια αργότερα, ο Boisbaudran διατύπωσε το γενικό κανόνα σύμφωνα με τον οποίο οι φασματικές σειρές ενός στοιχείου μετατοπίζονταν προς το κόκκινο, όσο πιο μεγάλο ήταν το ατομικό του βάρος (McGucken, 1969: 106-108. Hentschel, 2002_a: 307-308).

Όσο για τη μελέτη των γραμμών ενός και μόνου φάσματος ο Boisbaudran επικεντρώθηκε στην παρατήρηση των δύο σειρών ζωνών του φάσματος του αζώτου με τη διαφορά ότι αυτή τη φορά ο χημικός Boisbaudran ακολούθησε την πρακτική των φυσικών και μέτρησε μήκη κύματος, αντί για τις αποστάσεις μεταξύ των γραμμών. Ο Boisbaudran περιέγραψε την πρώτη σειρά από ζώνες ως αποτελούμενη από δύο διάχυτες γραμμές η κάθε μία. Απ' την άλλη μεριά, η δεύτερη σειρά αποτελούνταν από σκιασμένες ζώνες χαμηλής φωτεινότητας που κατέληγαν σε μία διάχυτη γραμμή στη λιγότερο διαθλαστή πλευρά, ενώ εξασθενούσαν σε ένταση προς την αντίθετη πλευρά, δηλαδή, προς το μπλε. Ο Boisbaudran υπολόγισε τα μήκη κύματος αυτών των ζωνών και τα κατέταξε σε δύο στήλες. Παρατηρώντας τα μήκη κύματος αυτών των δύο στηλών διαπίστωσε ότι σχεδόν όλες συνδέονταν μεταξύ τους με το λόγο 3:4, γεγονός που τον οδήγησε στο συμπέρασμα ότι επρόκειτο για αρμονικές σειρές. Την πεποίθησή του αυτή ενίσχυσε η παρατήρηση ότι η οποιαδήποτε αλλαγή στην απόσταση των ζωνών της μίας σειράς αναπαραγόταν στην απόσταση των αντίστοιχων ζωνών της άλλης, απόδειξη κατά τον Boisbaudran, της αρμονικής σχέσης που συνέδεε τις δύο σειρές. Ο Boisbaudran ονόμαζε τέτοιου είδους όμοια φάσματα 'ομόλογα' και πίστευε ότι συνδέονταν μεταξύ τους με κάποιου είδους συγγένεια που οφειλόταν στη δομή ή τη σύστασή τους (McGucken, *ό.π.*: 107-108. Hentschel, *ό.π.*: 308).

Στα ίδια συμπεράσματα στα οποία κατέληξε η μελέτη του Boisbaudran πάνω στα αλκάλια οδηγήθηκαν και τέσσερις άλλοι σύγχρονοί του χημικοί, οι οποίοι

επεξέτειναν την έρευνα που ο ίδιος είχε αρχίσει στις υπόλοιπες ομάδες στοιχείων. Ως χημικοί υιοθέτησαν, όπως και ο Boisbaudran, πριν από αυτούς μία ποιοτική προσέγγιση στις έρευνές τους. Έτσι, το 1871 οι γάλλοι Louis Joseph Troost και Paul Gabriel Hautefeuille, αλλά και ο A. Ditte, ο οποίος εργαζόταν ανεξάρτητα από αυτούς, κατέληξαν μετά από σύγκριση των φασμάτων μίας πληθώρας στοιχείων στο συμπέρασμα ότι η ταξινόμησή τους παρέμενε η ίδια με εκείνη που είχε προκύψει από τη σύγκριση των άλλων χημικών τους ιδιοτήτων. Ομοίως, προς το τέλος της δεκαετίας ο ιταλός φοιτητής χημείας Giacomo Luigi Ciamician μετά από τη μελέτη τριάντα ενός φασμάτων, επιβεβαίωσε τα συμπεράσματα του Boisbaudran σχετικά με τις ομοιότητες που παρουσίαζαν τα στοιχεία που ανήκαν στην ίδια ομάδα. Ο Ciamician, επίσης, ισχυρίστηκε ότι το μήκος κύματος των γραμμών μίας ομάδας στοιχείων ήταν συνάρτηση της ικανότητάς τους για χημική αντίδραση: «*η αύξηση*», έλεγε, «*του μήκους κύματος των ομόλογων γραμμών συσχετιζόμενων στοιχείων συμφωνεί με μία μεγαλύτερη ένταση της χημικής κινητικής ενέργειας των στοιχείων*» (Παρατίθεται στο McGucken, *ό.π.*: 109· η έμφαση στο πρωτότυπο). Εκτός, λοιπόν, του ατομικού βάρους των στοιχείων και τα μήκη κύματος θα μπορούσαν, σύμφωνα με τον Ciamician, όπως και με τον Boisbaudran πριν από αυτόν, να αποκαλύψουν πληροφορίες για τις χημικές τους ιδιότητες. Επιπλέον, μελετώντας τα φάσματα του ψευδαργύρου και του χαλκού διαπίστωσε ότι στην μεν πρώτη περίπτωση η διαφορά μεταξύ των μηκών κύματος των φασματικών γραμμών ήταν πολλαπλάσιο του 25, ενώ στη δεύτερη ήταν πολλαπλάσιο του 30. Αν και ο Ciamician πίστευε ακράδαντα στην ύπαρξη κάποιου νόμου που διείπε αυτές τις σχέσεις, δεν αμφισβητούσε καθόλου ούτε το γεγονός ότι αυτές μπορούσαν να είναι πολύ πιο περίπλοκες απ' ότι πίστευε, ούτε την πιθανότητα οι σχέσεις, που διαπίστωσε να ήταν λανθασμένες. Αυτό που, κυρίως, τον ενδιέφερε ήταν το γεγονός ότι η φασματική ανάλυση πέραν του ρόλου της ως μέσο χημικής ανάλυσης θα μπορούσε να εξελιχτεί σε ένα μέσο αποκάλυψης πληροφοριών για τις ιδιότητες του ατόμου (McGucken, *ό.π.*: 108-109. Hentschel, 2002_a: 310-311).

Η προσέγγιση του Ciamician, όπως και των συγχρόνων του χημικών, ήταν καθαρά ποιοτική κάτι το οποίο δεν θα μπορούσε να ικανοποιήσει τους φυσικούς της εποχής του που ενδιαφέρονταν για τις αριθμητικές σχέσεις που συνέδεαν τις φασματικές γραμμές, οι οποίοι, ωστόσο, αναγνώρισαν την αξία της δουλειάς του. Χαρακτηριστικά της στάσης των φυσικών απέναντι στο έργο του Ciamician είναι τα όσα ανέφερε ο J.R. Rydberg μία δεκαετία αργότερα:

«Όσο για τις συγκριτικές μελέτες του Ciamician πάνω στα φωτεινά φάσματα, προκαλεί λύπη το γεγονός ότι δεν έδωσε περισσότερη σημασία στο καθαρά πειραματικό κομμάτι και ότι δεν επεχείρησε να δώσει μία πιο σωστή μορφή στο πλούσιο υλικό που έχει συγκεντρώσει ανάγοντας το σε μήκη κύματος. Διότι οι αναλογίες που πιστεύει ότι έχει βρει ανάμεσα στα φάσματα των στοιχείων της ίδιας φυσικής ομάδας, είναι απλώς χίμαιρες με εξαίρεση κάποιες που είχαν ήδη αναγνωριστεί από τον Boisbaudran ή τον Mitscherlich. ... Υπάρχουν αδιαμφισβήτητα αναλογίες ανάμεσα στα διαφορετικά φάσματα, ακόμη και στις μικρότερες λεπτομέρειες, αλλά δεν είναι της φύσης που ο Ciamician υποθέτει» (Παρατίθεται στο McGucken, *ό.π.*: 110· η έμφαση δική μου).

Η πεποίθηση ότι οι φασματικές δομές των διαφόρων στοιχείων αντανακλούσαν τις περιοδικές κινήσεις των μορίων ή των ατόμων ήταν αρκετά διαδεδομένη ανάμεσα στους φυσικούς των δεκαετιών του 1860 και του 1870. Η θεωρία, ωστόσο, ότι κάθε φασματική γραμμή ήταν το αποτέλεσμα μίας και μοναδικής κίνησης ενός μορίου, δεν μπορούσε να εξηγήσει τα πολύπλοκα φάσματα ορισμένων στοιχείων, όπως ο σίδηρος, τα οποία δύσκολα μπορούσαν να αποδοθούν στην κίνηση ενός και μόνο μορίου. Σ' αυτό το πλαίσιο, η μελέτη των φασματικών σειρών φαινόταν ότι θα μπορούσε να δώσει κάποια απάντηση σ' αυτό το πρόβλημα. Ταυτόχρονα, όμως, είχε εξίσου γίνει αντιληπτή από τους φυσικούς η ανάγκη για όσο το δυνατό μεγαλύτερη ακρίβεια στο προσδιορισμό των αριθμητικών σχέσεων που διείπαν τις φασματικές γραμμές (McGucken, *ό.π.*: 110 -111. Hentschel, *ό.π.*: 305).

Ο πρώτος φυσικός που έκανε την πρώτη απόπειρα για τον καθορισμό ακριβών αριθμητικών σχέσεων των φασματικών σειρών ήταν ο George Johnstone Stoney, ο εισηγητής, όπως είδαμε παραπάνω, της μοριακής θεωρίας των φασμάτων. Ο Stoney προσπάθησε να δώσει μία απάντηση στο πρόβλημα του είδους των κινήσεων που εκτελεί ένα μόριο διατυπώνοντας το 1871 μία θεωρία σύμφωνα με την οποία το ταλαντευόμενο μόριο ενός στοιχείου μοιάζει με ένα ταλαντευόμενο σπάγκο προκαλώντας την εκπομπή μίας ολόκληρης σειράς από μήκη κύματος, τα οποία συνδέονται μεταξύ τους αρμονικά, όπως η βασική νότα του σπάγκου με τα διάφορα υπερτόνια (*ό.π.*). «Μία περιοδική κίνηση», έλεγε ο Stoney, «στα μόρια των πυρακτωμένων αερίων ίσως είναι η πηγή μίας ολόκληρης σειράς από γραμμές στο φάσμα του αερίου [...] αυτές οι ταλαντώσεις θα συνυπάρχουν σε μία κατάσταση μηχανικής ανεξαρτησίας η μία από την άλλη, με την προϋπόθεση ότι η αναταραχή

δεν είναι υπερβολικά βίαιη, έτσι ώστε να μπορεί να εφαρμοστεί νόμιμα η αρχή της υπέρθεσης των μικρών κινήσεων» (Παρατίθεται στο Hentschel, *ό.π.* η έμφαση δική μου)²³.

Για να εκφράσει μαθηματικά την παραπάνω θεωρία ο Stoney θεώρησε το κάθε κύμα ως μία περιοδική συνάρτηση που σύμφωνα με το θεώρημα Fourier θα μπορούσε να αναπαρασταθεί ως άθροισμα ημιτόνων. Έτσι, διατύπωσε τον τύπο:

$$Y-A_0 = C_{1\sin}(x+a_1) + C_{2\sin}(2x+a_2) + \dots$$

στον οποίο το πρώτο σκέλος αναπαριστά μία απλή αρμονική ταλάντωση περιόδου T , ενώ το δεύτερο αντιπροσωπεύει τις αρμονίες αυτής της αρχικής ταλάντωσης, δηλαδή, μία σειρά από αρμονικά συσχετισμένες μεταξύ τους ταλαντώσεις που απαρτίζουν την αρχική ταλάντωση και των οποίων οι περίοδοι είναι ακέραια πολλαπλάσια της αρχικής, δηλαδή της T (McGucken, *ό.π.*: 111).

Ο παραπάνω μαθηματικός τύπος σημαίνει ότι η θεμελιώδης ταλάντωση και οι επιμέρους αρμονίες που την ακολουθούν συνυπάρχουν αρχικά ανεξάρτητα η μία από την άλλη. Αυτές οι επιμέρους ταλαντώσεις, οι οποίες σε κενό χώρο όπου τα κύματα όλων των συχνοτήτων ταξιδεύουν με την ίδια ταχύτητα, ακολουθούν αυστηρά η μία την άλλη. Όταν, όμως, περάσουν μέσα από ένα μέσο, όπως για παράδειγμα ένα πρίσμα, η ταχύτητα της κάθε ταλάντωσης αλλάζει ανάλογα με την συχνότητά της με αποτέλεσμα οι ταλαντώσεις να μην μπορούν να παραμείνουν πλέον μαζί, αλλά θα κινηθεί η κάθε μία προς διαφορετική κατεύθυνση προκαλώντας την εμφάνιση μίας γραμμής στο φάσμα του αερίου. Κατ' αυτόν τον τρόπο το αρχικό κύμα αναλύεται στις επιμέρους συνιστώσες του, όπως περιγράφεται από τον μαθηματικό τύπο. Ο Stoney, επιπλέον, ισχυρίστηκε ότι η διάταξη των ταλαντώσεων δεν επηρεαζόταν ούτε από τις διάφορες συνθήκες, όπως το υλικό του πρίσματος, ούτε από το πλήθος τους, το οποίο ρυθμιζόταν από τις μεταβολές της θερμοκρασίας, γεγονός που αποδείκνυε ότι οι ταλαντώσεις που απάρτιζαν τις σειρές ήταν, όντως, αρμονικές. Επίσης, ήταν δυνατό κάποιες από τις γραμμές, κυρίως αυτές των γραμμικών φασμάτων, να απουσιάζουν από το φάσμα. Έτσι, λοιπόν, σύμφωνα με τον Stoney το μόριο ενός αερίου μπορούσε να εκτελεί περισσότερες της μίας κινήσεις κάθε μία από τις οποίες προκαλούσε την εμφάνιση μίας σειράς γραμμών στο φάσμα. Η ταυτόχρονη εμφάνιση

²³ Σύμφωνα με την αρχή της υπέρθεσης τα κύματα μπορούν να αλληλοεπικαλύπτονται χωρίς να επηρεάζει το ένα το άλλο.

όλων των σειρών σε συνδυασμό με την απουσία των περισσοτέρων αρμονιών από την κάθε σειρά ήταν η αιτία της μπερδεμένης εικόνας που παρουσίαζαν τα φάσματα, αλλά και της δυσκολίας να βρεθούν οι συσχετισμοί ανάμεσα στις γραμμές που εμφανίζονταν. Γι' αυτό και ο Stoney είχε οδηγηθεί στο συμπέρασμα ότι τα φάσματα ζώνης ήταν αυτά που προσφέρονταν περισσότερο για μία αποτελεσματική εφαρμογή της θεωρίας του (McGucken, *ό.π.*: 111-113). Σχετικά με αυτό ανέφερε χαρακτηριστικά:

«Αυτά τα φάσματα αποτελούνται από γραμμές χαραγμένες η μία κοντά στην άλλη και παρουσιάζουν στο σύνολο την εμφάνιση σχεδίων, τα οποία συχνά μοιάζουν με τις ραβδώσεις πάνω σε μία κολώνα. Όταν αυτά τα φάσματα εξεταστούν προσεκτικότερα είναι πιθανόν ότι όλες οι σειρές των γραμμών που εμφανίζονται σε ένα από τα ραβδωτά σχέδια θα βρεθούν να είναι οι διαδοχικές αρμονίες μίας και μοναδικής κίνησης στο μόριο του αερίου ... Όμως, προς το παρόν λείπουν οι απαραίτητες παρατηρήσεις. Η μόνη περίπτωση στην οποία ο συγγραφέας ήταν σε θέση να φτάσει σε κάποιο αποτέλεσμα ήταν αυτή του φάσματος πρώτης τάξης [δηλαδή, φάσματος ζώνης] που παρατήρησε ο Plücker. Θα φαινόταν από τις παρατηρήσεις του ότι το πιο διαθλαστό από τα δύο ραβδωτά σχέδια που παρατηρήθηκαν από αυτόν οφείλεται σε μία κίνηση στο αέριο που έχει μήκος κύματος γύρω στο 0.89376 του χιλιοστόμετρου, το οποίο αντιστοιχεί σε μία χρονική περίοδο 3×10^{-12} sec, ενώ μία από τις ραβδώσεις αποτελείται από 35 αρμονίες από το 1960° έως το 1995° » (Παρατίθεται στο *ό.π.*: 113-114· η έμφαση δική μου).

Παρά ταύτα, όμως, ήταν στο γραμμικό φάσμα του υδρογόνου που η θεωρία του Stoney έδωσε τα πιο αξιόπιστα αποτελέσματα, κάτι που αναγνώρισε και ο ίδιος. Μελετώντας τις τέσσερις γνωστές γραμμές του ορατού φάσματος του υδρογόνου (C, F, G και h) κατάφερε να δείξει ότι οι τρεις από αυτές (οι C, F και h) αποτελούσαν τις αρμονίες μίας θεμελιώδους γραμμής που εμφανιζόταν στο υπεριώδες. Δηλαδή, και οι τρεις γραμμές ήταν το αποτέλεσμα μίας και μοναδικής εσωτερικής κίνησης των μορίων του υδρογόνου. Βασιζόμενος στις μετρήσεις του Ångström γι' αυτές τις γραμμές ο Stoney υπολόγισε τα αντίστοιχα μήκη τους μέσα σε κενό και, χωρίς να εξηγεί τον τρόπο, ανέφερε ότι αυτά τα μήκη κύματος αντιστοιχούσαν στην $32^{\text{η}}$, την $27^{\text{η}}$ και την $20^{\text{η}}$ αρμονία της θεμελιώδους ταλάντωσης. Το βασικό πρόβλημα, ωστόσο, που προέκυπτε αφορούσε στο γεγονός ότι στο φάσμα του υδρογόνου εμφανίζονταν μόνο τρεις και όχι το σύνολο των αρμονιών. Κατά συνέπεια το ερώτημα που προέκυπτε ήταν γιατί εμφανίζονταν οι συγκεκριμένες τρεις αρμονίες

και που βρίσκονταν οι υπόλοιπες. Ο Stoney δεν μπόρεσε να απαντήσει ικανοποιητικά στο ερώτημα αυτό και απλώς υπέθεσε ότι οι υπόλοιπες αρμονίες, ίσως, να μπορούσαν να βρεθούν στα άλλα δύο φάσματα του υδρογόνου, αν αυτά χαρτογραφούνταν με πληρότητα (ό.π. . Brand, 1995: 123-124).

Ο Stoney αναζήτησε περαιτέρω επιβεβαίωση της θεωρίας του εφαρμόζοντάς τη, αυτή τη φορά, στα φάσματα απορρόφησης. Σε συνεργασία με τον αναλυτή και φύλακα του τμήματος ορυκτολογίας της Βασιλικής Εταιρίας του Δουβλίνου, J. Emerson Reynolds, διεξήγαγε πειράματα με τον ατμό του άνυδρου χλωροχρωμίου. Η ουσία αυτή θεωρήθηκε από τον Stoney ως η καταλληλότερη για τις ανάγκες της θεωρίας του, εξαιτίας της σαφούς και τακτικής διάταξης των φασματικών γραμμών της που τις καθιστούσε εύκολα μετρήσιμες, αλλά και του μεγάλου πλήθους τους (106 στο σύνολο), από τις οποίες τριάντα μία είχαν ήδη μετρηθεί. Για μεγαλύτερη ευκολία στις παρατηρήσεις τους επέλεξαν να δουλέψουν με τα αντίστροφα των μηκών κύματος, καθώς σε μία κλίμακα αντιστρόφων μηκών κύματος οι γραμμές που αντιπροσωπεύουν τις αρμονίες μίας περιοδικής κίνησης τοποθετούνται σε ίσες αποστάσεις η μία από την άλλη, κάτι το οποίο συνιστούσε μεγάλη ευκολία. Αφού πρώτα οι Stoney και Reynolds μέτρησαν τα αντίστροφα μήκη κύματος των τριάντα ενός γραμμών, τα αντιπαρέβαλλαν κατόπιν με τα αντίστροφα μήκη κύματος των ίδιων γραμμών, όπως αυτά είχαν υπολογιστεί βάσει της θεωρίας. Σύγκριση των αντίστοιχων γραμμών έδειξε ότι αυτές σχεδόν συνέπιπταν, επιβεβαιώνοντας, κατ' αυτόν τον τρόπο, τη θεωρία του Stoney για τη συγκεκριμένη περίπτωση (McGucken, ό.π.: 114-115).

Παρότι η θεωρία του Stoney αντιμετώπιστηκε με σκεπτικισμό από πολλούς συγχρόνους του, η μεγάλη ακρίβεια με την οποία συνέπιπταν οι δύο ομάδες γραμμών προκάλεσε ιδιαίτερη εντύπωση στον J.L. Soret εκδότη του *Archives des Sciences Physiques et Naturelles*, ο οποίος δυσκολευόταν να πιστέψει ότι ήταν απλώς τυχαία. «Η μεγάλη σύμπτωση των υπολογισμένων τιμών με τις παρατηρήσιμες είναι υπερβολικά ακριβής για να αποδοθεί στην τύχη: εάν δεν οφείλεται στην ύπαρξη των αρμονιών, θα πρέπει να οφείλεται σε κάποια άλλη συγκεκριμένη αιτία» (Παρατίθεται στο ό.π.: 115-116). Για το λόγο αυτό, μάλιστα, επιδόθηκε ο ίδιος σε μία πρόχειρη εξέταση του ζητήματος μελετώντας τις τρεις τριάδες του φάσματος του μαγνησίου. Παίρνοντας το λόγο του μήκους κύματος της λιγότερο διαθλαστικής γραμμής της λιγότερο διαθλαστικής τριάδας προς το μήκος κύματος της λιγότερο διαθλαστικής γραμμής της αμέσως περισσότερο διαθλαστικής τριάδας κατέληξε στο συμπέρασμα

ότι: «είναι σχεδόν ταυτόσημοι με τον λόγο ανάμεσα στα μήκη κύματος των γραμμών του υδρογόνου C και F, τις οποίες ο κύριος Stoney θεωρεί ως την 20^η και 27^η αρμονική μίας και μοναδικής θεμελιώδους ταλάντωσης. Οι δύο πρώτες ομάδες του μαγνησίου μπορούσαν, επομένως, να θεωρηθούν ως η 20^η και 27^η αρμονική μίας θεμελιώδους ομάδας ταλαντώσεων ... Όσο για την τρίτη ομάδα δεν αναπαριστά την 32^η αρμονική (όπως γίνεται με την γραμμή 'h' του υδρογόνου), αλλά είναι πολύ κοντά στην 31^η» (Παρατίθεται στο *ό.π.*). Σε παρόμοιες διαπιστώσεις οδηγήθηκε και από τη μελέτη του φάσματος του καδμίου, γεγονός που τον έκανε να πιστεύει ότι θα πρέπει να υπήρχαν και άλλες τέτοιου είδους συμπτώσεις. Ο ίδιος, ωστόσο, δεν συνέχισε τις έρευνες πάνω στο θέμα (*ό.π.*).

Περαιτέρω επιβεβαίωση της θεωρίας του Stoney ήρθε μία δεκαετία αργότερα, όταν στις αρχές του 1880 ο αστρονόμος William Huggins παρατήρησε την εμφάνιση δώδεκα κοινών γραμμών στα φάσματα κάποιων λευκών άστρων. Από αυτές οι εννέα δεν μπορούσαν να ταυτοποιηθούν με καμία γραμμή του ηλιακού φάσματος σε αντίθεση με τις τρεις λιγότερο διαθλαστές που βρέθηκαν ότι συνέπιπταν με τις γραμμές γ και h του υδρογόνου και με την ηλιακή γραμμή H αντίστοιχα. Αυτό, όμως, που προκάλεσε τη μεγαλύτερη εντύπωση στον Huggins ήταν η συμμετρική διάταξη των γραμμών πάνω στο φάσμα, η οποία, όπως έλεγε, δημιουργούσε από μόνη της την εντύπωση ότι επρόκειτο για τις φασματικές γραμμές μίας ουσίας. Ο Huggins πίστευε ότι αυτή η ουσία ήταν το υδρογόνο, άποψη με την οποία συμφώνησαν τόσο ο H. W. Vogel, ο οποίος είχε ανακαλύψει τέσσερις επιπλέον γραμμές στο φάσμα του υδρογόνου που, όπως διαπίστωσε, συνέπιπταν με την 3^η, 4^η, 5^η και 6^η γραμμή στα φάσματα των λευκών άστρων, όσο και ο Stoney, ο οποίος έδειξε ότι αυτές οι γραμμές ανήκαν στο υδρογόνο σχεδιάζοντας την καμπύλη των συχνοτήτων τόσο των δώδεκα νέων γραμμών, όσο και των τεσσάρων γνωστών γραμμών του υδρογόνου. Το γεγονός ότι όλες τους έπεφταν είτε ακριβώς πάνω στην καμπύλη, είτε πολύ κοντά σε αυτήν, θεωρήθηκε από τον Stoney ότι δεν μπορούσε να είναι τυχαίο, αλλά αποτελούσε απόδειξη ότι όλες αυτές οι γραμμές αποτελούσαν ένα και μοναδικό φυσικό σύστημα. Ο Stoney, όμως, δεν αρκέστηκε σε αυτήν την διαπίστωση, αλλά πήγε ένα βήμα παρά πέρα. Θέλησε να διαπιστώσει, με ακρίβεια αυτή τη φορά εάν οι συχνότητες έπεφταν ακριβώς πάνω στη καμπύλη ή απλώς κοντά σε αυτήν. Η πρώτη περίπτωση σήμαινε ότι οι γραμμές συνδέονταν μεταξύ τους, όπως οι διαδοχικοί τόνοι ενός οποιουδήποτε ταλαντευόμενου συστήματος, ακολουθώντας ένα μαθηματικό τύπο. Η δεύτερη περίπτωση σήμαινε ότι επρόκειτο για μία αρμονική

σειρά που αποτελούνταν ως επί το πλείστον από μη ορατές γραμμές, εκτός από ένα ορατό τμήμα που συνίστατο από τις ορατές γραμμές, οι οποίες καθίσταντο ορατές, επειδή, απλώς, πληρούσαν μία συγκεκριμένη συνθήκη. Προκειμένου να εξακριβώσει ποιά από τις δύο περιπτώσεις ίσχυε ο Stoney συνέταξε ένα πίνακα τεσσάρων στηλών, στην πρώτη στήλη του οποίου καταχώρησε τα μήκη κύματος των γραμμών, στη δεύτερη τις αντίστοιχες συχνότητες αυτών, στην τρίτη τη διαφορά ανάμεσα στις διαδοχικές συχνότητες και στην τέταρτη τις διαφορές ανάμεσα στα διαδοχικά δεδομένα της τρίτης στήλης. Το σημαντικό στην προκειμένη περίπτωση είναι η σημασία που έδωσε ο Stoney στο ζήτημα της ακρίβειας των μετρήσεων ως αποφασιστικού παράγοντα ανάμεσα στις δύο εκδοχές. Χαρακτηριστικά ανέφερε ότι *«υποθέτοντας ότι οι ανωμαλίες στις διαφορές δεκάτων δεν μπορούν να σχετίζονται με λάθη στην παρατήρηση, νομίζω ότι η ακρίβεια στη δουλειά σας δίνει αποδείξεις, οι οποίες πρέπει να γίνουν δεκτές, ότι η δεύτερη εναλλακτική είναι αληθινή, δηλαδή ότι οι γραμμές δεν βρίσκονται πάνω, αλλά κοντά σε μία συγκεκριμένη καμπύλη»* (Παρατίθεται στο McGucken, *ό.π.*: 121· η έμφαση δική μου). Ο Stoney, λοιπόν, δεν θέλησε να αποδώσει τις μικρές αποκλίσεις στα αριθμητικά του δεδομένα σε κάποιο εξωγενή παράγοντα, αλλά παίρνοντας ως δεδομένο ότι οι αριθμητικές τιμές του ήταν ακριβείς, βασίστηκε στις μικρές αριθμητικές διαφορές για να αποφασίσει υπέρ της δεύτερης θεωρίας σύμφωνα με την οποία οι συγκεκριμένες γραμμές ήταν κάποια από τα μέλη μίας ή περισσοτέρων αρμονικών σειρών, των οποίων η θεμελιώδης ταλάντωση βρισκόταν κοντά στη καμπύλη. Την εκδοχή αυτή ενίσχυσε ακόμη περισσότερο η ανακάλυψη ότι ακόμη δύο γραμμές του υδρογόνου, η H_1 και η H_7 , συνδέονταν αρμονικά και αντιστοιχούσαν στην $35^{\text{η}}$ και $32^{\text{η}}$ αρμονία μίας θεμελιώδους ταλάντωσης με περίοδο $T/72.003$, όπου T ο χρόνος που χρειάζεται το φως για να διανύσει ένα χιλιοστό στον αέρα. Έχοντας, επομένως, ανακαλύψει δύο αρμονικές σειρές στο υδρογόνο, ο Stoney υπέθεσε ότι θα έπρεπε να υπήρχαν τουλάχιστον άλλες δύο, οι οποίες να περιλαμβάνουν τις γραμμές του Huggins που δεν ανήκαν σε καμία από τις δύο υπάρχουσες ανεβάζοντας, έτσι, τον αριθμό των αντίστοιχων εσωτερικών κινήσεων του μορίου του υδρογόνου σε τέσσερις. Κατά τον Stoney, επομένως, το μόριο του υδρογόνου εκτελούσε τουλάχιστον τέσσερις θεμελιώδεις και ανεξάρτητες μεταξύ τους ταλαντώσεις και όχι μία, η οποία ευθυνόταν για όλες τις φασματικές γραμμές, όπως έλεγε η παλαιά θεωρία (McGucken, *ό.π.*: 118-122. Brand, *ό.π.*: 124).

Το 1881, όμως, η θεωρία του Stoney δέχτηκε έντονη κριτική από τον Arthur Schuster, ο οποίος μετά από τριετή μελέτη της κατέληξε στη διαπίστωση ότι ήταν σε μεγάλο βαθμό αβάσιμη. Ο Schuster υποστήριξε ότι για να μπορέσει κάποιος να ισχυριστεί ότι η κατανομή των γραμμών σε ένα φάσμα δεν ήταν τυχαία, αλλά ακολουθούσε ένα νόμο, θα πρέπει ο αριθμός των γραμμών, των οποίων ο λόγος των μηκών κύματος ήταν σχεδόν ίδιος με εκείνον δύο ακεραίων, να είναι αρκετά μεγάλος, ώστε να υπερβαίνει ξεκάθαρα τον αριθμό των απλών συμπτώσεων που σύμφωνα με τη θεωρία πιθανοτήτων μπορούν να υπάρχουν σε μία τυχαία κατανομή των φασματικών γραμμών (McGucken, *ό.π.*: 122-123. Brand, *ό.π.*: 124).

Ο Schuster έλεγξε την ορθότητα της θεωρίας του Stoney εφαρμόζοντας δύο διαφορετικές μεθόδους. Στην πρώτη περίπτωση μελέτησε τα φάσματα πέντε ουσιών (μαγνησίου, νατρίου, χαλκού, βαρίου και σιδήρου), των οποίων το πλήθος των φασματικών γραμμών ανέρχονταν σε 7, 10, 15, 26 και 149 αντίστοιχα ακολουθώντας την παρακάτω διαδικασία. Αρχικά συνέκρινε το λόγο των μηκών κύματος δύο οποιωνδήποτε γραμμών του φάσματος κάποιας από τις προαναφερθείσες ουσίες με λόγους ακεραίων μικρότερων του 100 και πήρε τους δύο λόγους ακεραίων, οι οποίοι ήταν ο αμέσως μικρότερος και ο αμέσως μεγαλύτερος του λόγου των γραμμών. Εν συνεχεία, υπολόγισε τη διαφορά ανάμεσα στους δύο λόγους ακεραίων και τη διαφορά ανάμεσα στο λόγο των γραμμών και σε εκείνο το λόγο των δύο ακεραίων, του οποίου η αριθμητική τιμή ήταν πιο κοντά σε εκείνη του λόγου των γραμμών. Έχοντας αυτά ως δεδομένα, ο Schuster ισχυρίστηκε πως, εάν ο μέσος όρος των λόγων των δύο διαφορών ήταν μεγαλύτερος του 0.25, θα σήμαινε ότι η κατανομή των γραμμών στο φάσμα ήταν απλώς τυχαία. Στην αντίθετη περίπτωση θα επρόκειτο για αρμονίες που ακολουθούν ένα νόμο. Το αποτέλεσμα των υπολογισμών του έδειξε ότι σε τρία από τα πέντε στοιχεία που μελέτησε ανάμεσα στα οποία και τα δύο με το μεγαλύτερο πλήθος γραμμών ο μέσος όρος ήταν μεγαλύτερος του 0.25 γεγονός που έκανε τον Schuster να δηλώσει ότι ο εν λόγω πίνακας αποτελούσε την πιο καθοριστική αμφισβήτηση του νόμου των αρμονικών λόγων (McGucken, *ό.π.*).

Στη δεύτερη περίπτωση, επικεντρώθηκε αποκλειστικά στη μελέτη φασμάτων με εξαιρετικά μεγάλο πλήθος γραμμών, όπως ο σίδηρος που στην πραγματικότητα συνίστατο στη σύγκριση του θεωρητικού υπολογισμού του αριθμού των γραμμών που θα έπρεπε να ακολουθούν το νόμο των αρμονικών λόγων σε μία τυχαία κατανομή γραμμών με εκείνον που θα προέκυπτε στην πράξη από την παρατήρηση. Αντίθετα από την πρώτη περίπτωση που το αποτέλεσμα των υπολογισμών ήταν

ξεκάθαρα εναντίον της θεωρίας των αρμονικών λόγων, αυτή τη φορά το αποτέλεσμα που προέκυψε ήταν αμφίσημο, καθώς για λόγους μηκών κύματος με παρονομαστή μικρότερο του 70 οι περιπτώσεις αρμονικών σχέσεων που παρατηρήθηκαν ήταν πολύ μικρότερες από τις αναμενόμενες βάσει των θεωρητικών υπολογισμών. Αντιθέτως, για παρονομαστές ανάμεσα στο 70 και το 100 η παρατήρηση επιβεβαίωσε τη θεωρία. Δεδομένου ότι η περίπτωση του σιδήρου ούτε επιβεβαίωνε, ούτε ακύρωνε ξεκάθαρα τη θεωρία των αρμονικών σχέσεων, ο Schuster δέχτηκε ότι, αν και δεν είχε ακόμη ανακαλυφθεί, θα έπρεπε να υπήρχε ένας νόμος αρμονικών λόγων, του οποίου, όμως, η εφαρμογή θα περιοριζόταν μόνο στους λόγους μικρών ακεραίων. Προκειμένου, μάλιστα, να καταδείξει τον μάταιο χαρακτήρα των ερευνών πάνω στο θέμα της ανακάλυψης της δομής των μορίων μέσω των φασματικών γραμμών που εκπέμπουν, ο Schuster παρομοίασε τις προσπάθειες όλων, όσοι ασχολούνταν με αυτό με την προσπάθεια κάποιου να ανακαλύψει το σχήμα ενός κουδουνιού με κριτήριο τον ήχο του (McGucken, *ό.π.*: 123-126. Brand, *ό.π.*: 124).

Ο Schuster δεν μπόρεσε ούτε να επιβεβαιώσει, ούτε και να απορρίψει ξεκάθαρα την θεωρία των αρμονικών λόγων, ούτε, όμως, και επανήλθε στο θέμα αυτό. Δύο χημικοί, καθηγητές στο Cambridge, ωστόσο, ασχολήθηκαν με το ζήτημα των αρμονικών σχέσεων των φασματικών γραμμών στο ευρύτερο πλαίσιο των φασματοσκοπικών τους μελετών. Ήταν μόλις λίγα χρόνια νωρίτερα, όταν το 1878 οι Liveing και Dewar ξεκίνησαν μία σειρά από πειράματα πάνω στη φασματοσκοπία, τα οποία ολοκληρώθηκαν το 1905. Η δουλειά αυτή είναι κατά βάση περιγραφική και χαρακτηρίζεται, κυρίως, από τις εξαιρετικής ακρίβειας και προσοχής φασματικές παρατηρήσεις που περιέχει και το ιδιαίτερα συγκρατημένο ύφος των Liveing και Dewar, οι οποίοι σκόπιμα απέφυγαν την οποιαδήποτε θεωρητική γενίκευση περιορίζοντας το πεδίο της έρευνάς τους στην απλή καταγραφή παρατηρησιακών δεδομένων (Armstrong, 1924: 7, 20. Shorter, 2005: 183. Brand, 1995: 141). Όπως χαρακτηριστικά ανέφερε ο Dampier σχολιάζοντας τη δουλειά τους: «Εάν δεν μπορούμε να πούμε ότι αυτά τα 78 κοινά άρθρα αποκαλύπτουν κάποια ανακάλυψη που να αφήνει εποχή, σίγουρα είναι το χρονικό μίας προσεκτικής, ακριβούς και χρήσιμης συμβολής στη γνώση» (Παρατίθεται στο Shorter, *ό.π.*: 183).

Ο Sir James Dewar (1842-1923) γεννήθηκε στη Σκωτία και ήταν γιός του οινοποιού και ιδιοκτήτη πανδοχείου Thomas Dewar. Το 1859 ξεκίνησε τις σπουδές του στις φυσικές επιστήμες στο πανεπιστήμιο του Εδιμβούργου υπό τον καθηγητή φυσικής φιλοσοφίας James David Forbes, τους καθηγητές χημείας Lyon Playfair και

Crum Brown, των οποίων διητέλεσε και βοηθός, καθώς, επίσης, και υπό τους καθηγητές μαθηματικών Guthrie Tait και Kelland από τους οποίους, μάλιστα, βραβεύτηκε δύο φορές, μία το 1860 και μία το 1861. Ο Dewar επέδειξε αρχικά ιδιαίτερη έφεση στη φυσική, όμως, η έλλειψη της απαραίτητης γι' αυτόν τον τομέα εργαστηριακής υποδομής τον ανάγκασε να στραφεί στη μελέτη της χημείας, η οποία τότε ανήκε στον ευρύτερο τομέα της φυσικής. Από το 1869 ξεκίνησε την ακαδημαϊκή του καριέρα ως λέκτορας χημείας στο πανεπιστήμιο του Εδιμβούργου, ενώ το 1873 διορίστηκε βοηθός χημικού στην Highland and Agricultural Society. Το 1875 εκλέχτηκε Jacksonian Professor της φυσικής πειραματικής φιλοσοφίας στο Cambridge και το 1877 Fullerian Professor της χημείας στο Royal Institution του Λονδίνου όπου και παρέμεινε μέχρι το θάνατό του. Παράλληλα διητέλεσε πρόεδρος σε διάφορα κυβερνητικά πόστα. Ο Dewar, εκτός από την επιστήμη, έτρεφε από μικρή ηλικία μεγάλη αγάπη για τη μουσική και τη λογοτεχνία. Ο ίδιος, μάλιστα, αποτιμούσε την εκπαίδευσή του πάνω στην κατασκευή βιολιών ως θεμελιώδους σημασίας για την απaráμιλλη χειρονακτική δεξιότητα που ανέπτυξε στην οποία απέδιδε και την ικανότητά του ως δεινού πειραματιστή. Το ερευνητικό του έργο εστιάστηκε σε δύο, κυρίως, πεδία: τη μελέτη της ύλης σε χαμηλές θερμοκρασίες και τη φασματοσκοπία. Η έρευνά του στο πρώτο πεδίο συνεπαγόταν την επίλυση δύο βασικών προβλημάτων: την υγροποίηση των αερίων, η οποία τον οδήγησε στην επίτευξη της υγροποίησης του υδρογόνου, και τη διατήρηση των υγροποιημένων αερίων σε αυτήν την κατάσταση, η οποία τον οδήγησε στην εφεύρεση του δοχείου κενού ή δοχείου Dewar, όπως ονομάστηκε προς τιμήν του. Από την έρευνά του στο δεύτερο πεδίο, την οποία διεξήγαγε από κοινού με τον καθηγητή χημείας στο Cambridge, George Downing Living, προέκυψαν εβδομήντα οκτώ άρθρα που δημοσιεύτηκαν την περίοδο 1877 – 1904, τα οποία αποτελούν συλλογή και καταγραφή πειραματικών δεδομένων πάνω σε διάφορους τομείς της φασματοσκοπίας. Ως φυσικός φιλόσοφος είχε, επίσης, επιδείξει ενδιαφέρον για τη φυσική και τη φυσιολογία, ενώ υπήρξε και δεινός μελετητής της ιστορίας της χημείας σε σημείο, μάλιστα, που δεν δίστασε να εντάξει στο πρόγραμμα των καθιερωμένων διαλέξεών του στο Royal Institution και διαλέξεις σχετικά με την ιστορία της χημείας και της αλχημείας. Τα πρότυπά του στη χημεία ήταν ο καθηγητής και προσωπικός του φίλος Lyon Playfair, καθώς επίσης και οι Kekulé και ο γάλλος χημικός St. Claire Deville, τον οποίο θαύμαζε τόσο για την ακρίβεια με την οποία χειριζόταν τα διάφορα χημικά προβλήματα, αλλά κυρίως για τις πειραματικές του μεθόδους που ήταν μακριά από την διατύπωση βιαστικών και αστήριχτων υποθέσεων.

Η μεγάλη εκτίμηση που έδειχνε ο Dewar στον πειραματισμό, εν αντιθέσει με τη θεωρία, απεικονίζεται στο επιστημονικό του έργο, το οποίο στην πραγματικότητα δεν συνίσταται σε τίποτε άλλο παρά στη συστηματική συλλογή επιστημονικών δεδομένων. Ο ίδιος, μάλιστα, είχε παρουσιάσει τα μαθήματα που θα παρέδιδε στο Cambridge για το 1877 ως «διαλέξεις πάνω σε όλη την κλίμακα των χημικών δεδομένων» (Παρατίθεται στο Rowlinson, 2012: 23). Εικάζεται, μάλιστα, ότι η προτίμησή του για τον πειραματισμό υπήρξε ο βασικός λόγος της εκλογής του στη Royal Society το 1876 μετά από πρόταση του εξίσου ένθερμου υποστηρικτή του πειραματισμού, Frederick Guthrie (Costa, 1980: 78-79. Armstrong, 1924: 5, 6, 8, 13, 15, 17, 20. Rowlinson, 2012: 5, 6, 23, 25, 36, 41, 46-47, 77, 89, 96).

Το 1875 ο Dewar διορίστηκε Jacksonian Professor της φυσικής στο Cambridge με την υποχρέωση να ανακαλύψει μία θεραπεία για την ποδάγρα, καθήκον με το οποίο ποτέ του δεν ασχολήθηκε, καθώς τα ερευνητικά του ενδιαφέροντα δεν συνέπιπταν με εκείνα του πανεπιστημίου, γεγονός που σε συνδυασμό με τις μεγαλύτερες (σε σχέση με το πανεπιστήμιο του Εδιμβούργου απ' όπου έρχονταν) ελλείψεις σε χρηματοδότηση και υλικοτεχνική υποδομή, τον έκαναν γρήγορα να απογοητευτεί από το Cambridge. Επιπλέον, ο ευέξαπτος και εριστικός χαρακτήρας του τον είχαν φέρει πολλές φορές σε σύγκρουση με άλλους συναδέλφους του, αλλά και με το κατεστημένο του πανεπιστημίου. Κατάφερε, ωστόσο, να αποκτήσει κάποια επιρροή, κυρίως, εξαιτίας της προόδου που σημείωσε η Σχολή Χημείας του Cambridge επί των ημερών του, αλλά και χάρη στις ελάχιστες, αλλά σημαντικές φιλίες που είχε με ανθρώπους, όπως ο Maxwell, ο Stokes και, κυρίως, ο Liveing, οι οποίοι είχαν εκτιμήσει σε αυτόν την εξαιρετική του ικανότητα ως πειραματιστή. Ο Dewar, τον οποίο τα διδακτικά του καθήκοντα άφηναν αδιάφορο, σύντομα απογοητεύτηκε από το Cambridge και μόλις δύο χρόνια μετά τον διορισμό του αποδέχτηκε διορισμό ως Fullerian Professor της χημείας στο Royal Institution, χωρίς, ωστόσο, ποτέ να παραιτηθεί από τη θέση του στο Cambridge. Το Royal Institution με τον πολύ καλύτερο εξοπλισμό του σε επιστημονικά όργανα και σε υπαλληλικό προσωπικό αποδείχτηκε για τον Dewar το κέντρο της πειραματικής του δραστηριότητας, αλλά και των περιβόητων πειραματικών του επιδείξεων που συνόδευαν τις καθιερωμένες διαλέξεις του της Παρασκευής. Την αγάπη του για τον πειραματισμό, αλλά και για το Royal Institution δείχνει το γεγονός ότι σχεδόν πέθανε μέσα σ' αυτό. Σε ηλικία 81 ετών και ενώ δούλευε στο εργαστήριό του αρρώστησε το βράδυ της 20^{ης} Μαρτίου καταλήγοντας λίγες μέρες αργότερα, στις 27 του ίδιου μήνα

(Armstrong, *ό.π.*: 5-9, 11, 18. Shorter, 2005: 171-172. Cory, 1950: 1050-1051. Costa, *ό.π.*: 79-81. Rowlinson, *ό.π.*: 22). Την άοκνη αφοσίωσή του στο πειραματικό του έργο μαρτυρά μία αποστροφή από τον λόγο που εκφώνησε στις 17 Μαρτίου 1921 ως επίτιμος προσκεκλημένος της Χημικής Εταιρείας στην εκδήλωση για την συμπλήρωση των πενήντα χρόνων της στην οποία ανέφερε ότι «αν και ολοκλήρωσα το μερίδιο της δουλειάς που μου αναλογούσε μην με παραφορτώνετε με τιμές» (Παρατίθεται στο Armstrong, *ό.π.*: 4). Παρ' όλα αυτά ο Dewar είχε δεχτεί αρκετές τιμητικές διακρίσεις στη μακρόχρονη καριέρα του. Εκτός από την ανακήρυξή του σε ιπότη το 1904, του είχαν απονεμηθεί μία σειρά από μετάλλια, όπως το μετάλλιο Rumford της Royal Society το 1894, το μετάλλιο Davy το 1909 και το μετάλλιο Copley το 1916. Επίσης, από το 1903 έως το 1913 υπήρξε εννέα φορές προτεινόμενος για το βραβείο Nobel για τη συνεισφορά του στη φυσική και τη χημεία (Rowlinson, *ό.π.*: 155, 157).

Ο George Downing Liveing (1827-1924) γεννήθηκε στο Suffolk και ήταν ο μεγαλύτερος γιός του χειρουργού Edward Liveing. Το 1847 ξεκίνησε τις σπουδές του στο Cambridge και αποφοίτησε έβδομος στις πτυχιακές εξετάσεις των μαθηματικών του 1850 και πρώτος στις εξετάσεις χημείας και ορυκτολογίας το 1851. Επειδή το πρόγραμμα σπουδών του Cambridge υστερούσε σε μαθήματα πρακτικής χημείας, ο Liveing συμπλήρωσε τις γνώσεις που του έλλειπαν σε επίπεδο πειραματικής πρακτικής παρακολουθώντας μαθήματα κατά τη διάρκεια της χρονιάς 1851-1852 υπό τον August Hofmann στο Royal College of Chemistry, ενώ το καλοκαίρι του 1852 δούλεψε με τον Karl Rammelsberg στο Βερολίνο. Επιστρέφοντας στο Cambridge ανέλαβε την παράδοση μαθημάτων πρακτικής χημείας στους φοιτητές ιατρικής, ενώ παράλληλα έφτιαξε με δικά του έξοδα ένα υποτυπώδες χημικό εργαστήριο. Το 1853 εκλέχτηκε λέκτορας στο Cambridge, το οποίο, επίσης, ανέλαβε τη χρηματοδότηση της κατασκευής και λειτουργίας ενός νέου χημικού εργαστηρίου, το οποίο διηύθυνε ο ίδιος. Εκτός από τη χημεία που ήταν το κύριο πεδίο της έρευνας του, ο Liveing διεξήγαγε και κάποιες ανεξάρτητες μελέτες πάνω στην αστροφυσική. Το σημείο καμπής στην καριέρα του ήταν η χρονιά του 1702, οπότε και εξελέγη στην έδρα της χημείας του Cambridge. Από το πόστο αυτό εργάστηκε με συνέπεια για την αναβάθμιση της χημείας στο Cambridge, προσπάθεια, η οποία κινήθηκε, κυρίως, σε δύο άξονες: την εισαγωγή μαθημάτων χημείας σε προγράμματα σπουδών, όπως αυτό της ιατρικής και την ανάπτυξη της πρακτικής χημείας. Μέχρι τα τέλη της δεκαετίας του 1860 ο πειραματισμός στο Cambridge ήταν υποτυπώδης, αν σκεφτεί κανείς ότι

το πειραματικό έργο διεξάγονταν μόνο από τον καθηγητή της Λουκασιανής έδρας, Stokes και τον Liveing, καθηγητή στην έδρα της χημείας. Ήδη από το 1865 ο Liveing άρχισε να παραδίδει τακτικά μαθήματα πειραματικής χημείας, όμως η μεγάλη ευκαιρία προς αυτήν την κατεύθυνση παρουσιάστηκε το 1875 με τον θάνατο του Willis, ο οποίος κατείχε την έδρα του Jacksonian Professor που τότε ήταν αφιερωμένη σε αυτό που σήμερα θα ονομάζαμε εφαρμοσμένη φυσική. Ο Liveing ήταν ο βασικός εγκέφαλος και υποκινητής μίας προσπάθειας να αλλάξει αντικείμενο η έδρα του Willis και να αφιερωθεί στη χημεία. Πίστευε πως κάτι τέτοιο θα επιτυγχανόταν με τον διορισμό του Dewar σε αυτή. Σε μία επιστολή που έστειλε στους εκλέκτορες μετά το τέλος μίας συνεδρίασης που είχε διεξαχθεί πάνω στο εν λόγω ζήτημα ανέφερε: «Αυτή η συνεδρίαση προτείνει ως κατάλληλο και αρμόδιο πρόσωπο για την εκλογή στη θέση του Jacksonian Professor τον κύριο James Dewar, υπεύθυνο για τις επιδείξεις της χημείας στο πανεπιστήμιο του Εδιμβούργου» (Παρατίθεται στο Shorter, *ό.π.*: 171). Παρά την απογοήτευση που του προκάλεσε η απόφαση του Dewar δύο χρόνια αργότερα να αποδεχτεί τον διορισμό του στο Royal Institution, η προσωπική τους φιλία δεν διαταράχτηκε, ούτε, όμως, και η μεταξύ τους συνεργασία πάνω στην φασματοσκοπική έρευνα που ξεκίνησε το 1877. Ο Liveing, μάλιστα, δεν άργησε να εντάξει τη διδασκαλία της φασματοσκοπίας στο πρόγραμμα σπουδών και από τη δεκαετία του 1880 παρέδιδε ο ίδιος μαθήματα φασματοσκοπίας στους φοιτητές προχωρημένου επιπέδου. Το ενδιαφέρον του Liveing για τη φασματοσκοπία χρονολογείται από τα φοιτητικά του χρόνια, ενώ ως καθηγητής συνήθιζε να παραδίδει μαθήματα πάνω στη φασματοσκοπική ανάλυση, ακόμη και πριν την άφιξη του Dewar στο Cambridge. Η μεγαλύτερη, ωστόσο, παρακαταθήκη που άφησε ο Liveing στο Cambridge ήταν η ίδρυση ενός νέου χημικού εργαστηρίου, η οποία υλοποιήθηκε χάρις στη δική του επιρροή και επίμονη προσπάθεια. Ο Liveing είχε κερδίσει μία σειρά από τίτλους και τιμητικές διακρίσεις από τις διάφορες επιστημονικές και χημικές εταιρείες της εποχής του. Κυρίως, όμως, είχε κερδίσει το σεβασμό των συγχρόνων του (Shorter, *ό.π.*: 166-169, 171-172, 174-175, 177. Schaffer, 1992: 32. Brand, 1995: 141. Rowlinson, *ό.π.*: 35, 17, 19, 20). Ο Armstrong στη βιογραφία που έγραψε για τον Dewar, την οποία παρουσίασε σε μία από τις διαλέξεις της Παρασκευής που διοργανώνονταν από το Royal Institution, αναφέρθηκε σε αυτόν – τότε ακόμη εν ζωή – λέγοντας ότι ήταν «... ο πιο σεβαστός άνθρωπος στο πανεπιστήμιό του. Η ευγένεια του χαρακτήρα του αναγνωρίζεται παντού» (Armstrong, *ό.π.*: 18).

Οι Liveing και Dewar πίστευαν στην ύπαρξη αρμονικών σχέσεων μεταξύ των φασματικών γραμμών και ήλπιζαν ότι κάποια στιγμή θα ανακαλυφθεί και ο νόμος που τις διέπει. Οι ίδιοι δεν διεξήγαγαν κάποια συστηματική έρευνα πάνω στο ζήτημα, αλλά σε κάποια από τα άρθρα τους βρίσκουμε σποραδικά σχόλια πάνω σε αυτό το θέμα. Όταν το 1879 μελέτησαν τα φάσματα του νατρίου και του καλίου, περιέγραψαν το φάσμα του νατρίου ως αποτελούμενο από δεκατρείς ομάδες γραμμών, χαρακτηριστικό των οποίων ήταν η τάση τους να γίνονται όλο και πιο αμυδρές και διάχυτες και να πλησιάζουν η μία την άλλη, όσο προχωρούσαν από την λιγότερο στην περισσότερο διαθλαστή. Επίσης, σημείωσαν ότι σε κάθε δεύτερη ομάδα οι γραμμές ήταν πιο καλοσχηματισμένες σε σχέση με τις υπόλοιπες, οι οποίες, όμως, είχαν το χαρακτηριστικό να αντιστρέφονται ευκολότερα, με εξαίρεση την πρώτη ομάδα στο πορτοκαλί (Liveing και Dewar, 1915 [1879_{id}]: 69). Έχοντας δώσει τα ποιοτικά χαρακτηριστικά των ομάδων του νατρίου, οι Liveing και Dewar επεσήμαναν ότι:

«Όλες οι σειρές που είναι χαρακτηριστικές της D, μοιάζουν πάρα πολύ με επαναλήψεις της ίδιας ομάδας ταλάντωσης σε αρμονική πρόοδο [...]
Απλές αρμονικές σχέσεις μπορούν να βρεθούν ότι υπάρχουν ανάμεσα σε κάποιες από τις ομάδες. Για παράδειγμα, τα μήκη κύματος της 5^{ης}, 7^{ης} και 11^{ης} ομάδας είναι σχεδόν όπως το 1/15:1/10:1/17, όμως ολόκληρη η σειρά δεν μπορεί, κατά πάσα πιθανότητα να αναπαρασταθεί ως απλές αρμονίες μίας ομάδας από έξι ταλαντώσεις. Οι πιο μικροί αριθμοί οι οποίοι είναι σχεδόν ανάλογοι με τους αντιστρόφους των μηκών κύματος των ομάδων (1), (4), (6), (8), (10), (12) είναι 81, 97, 105, 110, 113, 115 και αυτοί οι αριθμοί έχουν μόνο κατά προσέγγιση τους ίδιους λόγους με τους αντιστρόφους των μηκών κύματος» (ό.π.).

Όσον αφορά στην περίπτωση του καλίου, οι Liveing και Dewar επεσήμαναν ότι η φαινομενική ομοιότητα των γραμμών με εκείνες του νατρίου έδινε την εντύπωση ότι επρόκειτο για αρμονική σειρά, χωρίς, όμως, αυτό να επιβεβαιώνεται για όλες τις περιπτώσεις:

«Όπως στην περίπτωση του νατρίου η επανάληψη αυτών των τετράδων σε μειούμενες αποστάσεις με μειούμενη φωτεινότητα και ευκρίνεια, καθώς προχωρούν από τη λιγότερο στην περισσότερο διαθλαστή δίνει την εντύπωση μίας σειράς αρμονιών. Όμως τα μήκη κύματος δεν φαίνεται να βρίσκονται σε απλή αρμονική

πρόοδο, αν και απλές αρμονικές σχέσεις μπορούν να βρεθούν σε κάποιες από τις ομάδες» (ό.π.:70).

Παρόμοιες αρμονικές σχέσεις με εκείνη των γραμμών του νατρίου βρήκαν ότι υπήρχε και στις γραμμές του λιθίου, το φάσμα του οποίου παρατήρησαν ένα χρόνο αργότερα, το 1880. Έτσι, οι ενδιάμεσες γραμμές 4603, 4131.5, 3913 ήταν πιο διάχυτες και πλησίαζαν μεταξύ τους όσο γίνονταν πιο διαθλαστές σε σχέση με τις γραμμές 4972, 4273 και 3984 και κατέληξαν αναφέροντας ότι:

«Ενώ οι λόγοι των μηκών κύματος των κόκκινων, πορτοκαλί και πράσινων γραμμών του λιθίου είναι σχεδόν $1/20:1/22:1/27$, αυτοί των πράσινων και μπλε γραμμών και των δύο ιωδών γραμμών που πρωτοαναφέραμε παραπάνω είναι σχεδόν $1/25:1/27:1/29:1/30$ » (ό.π., 1915 [1880_a]: 84).

Ομοιότητες με τα φάσματα του νατρίου και του καλίου ανακάλυψαν και στο φάσμα τόξου του μαγνησίου το 1881. Περιγράφοντας τις σειρές που παρατήρησαν στο φάσμα ανέφεραν ότι:

«Αυτές διαδέχονται η μία την άλλη σε μειούμενες αποστάσεις και με μειούμενες εντάσεις και εναλλάσσονται ανάμεσα σε ευδιάκριτες και διάχυτες, με τις διάχυτες τριάδες να είναι οι πιο έντονες [...] Ο γενικός χαρακτήρας των σειρών μοιάζει με εκείνο των σειρών του νατρίου και του καλίου [...] και δεν μπορούμε να αντισταθούμε στο συμπέρασμα ότι πρέπει να είναι αρμονικά συσχετισμένες, αν και δεν ακολουθούν ένα απλό αρμονικό νόμο» (ό.π., 1915 [1881_a]: 120).

Το 1883 οι Liveing και Dewar δημοσίευσαν ένα άρθρο που ήταν το αποτέλεσμα εκτεταμένης τριετούς έρευνας πάνω στα υπεριώδη φάσματα δεκαπέντε μετάλλων. Σ' αυτό αναφέρθηκαν ξανά στις αρμονικές σχέσεις μεταξύ των γραμμών του ορατού φάσματος που είχαν παρατηρήσει στο παρελθόν, κάποιες από τις οποίες τις συμπλήρωσαν με καινούργιες αρμονικές σχέσεις που παρατήρησαν στο υπεριώδες. Επιπλέον, ανέφεραν ρητά τα χαρακτηριστικά εκείνα που έπρεπε να έχει μία σειρά γραμμών, ώστε να θεωρηθεί αρμονική σχέση, τα οποία ήταν λίγο – πολύ αυτά που έχουμε ήδη αναφέρει:

«Αυτή η σχέση [εν. η αρμονική] εκδηλώνεται με τρεις τρόπους – πρώτον, με επανάληψη όμοιων ομάδων γραμμών. Δεύτερον, με ένα νόμο ακολουθίας των αποστάσεων, σύμφωνα με τον οποίο οι αποστάσεις ανάμεσα σε διαδοχικές επαναλήψεις της ίδιας ομάδας μειώνονται ανάλογα με τη μείωση των μηκών κύματος, και τρίτον, ένας νόμος ακολουθίας, όσον αφορά στην ποιότητα, δηλαδή, μία εναλλαγή πιο ευδιάκριτων και πιο διάχυτων ομάδων με μία διαδοχικά αυξανόμενη διάχυση και μειούμενη ένταση των σχετικών ομάδων, καθώς το μήκος κύματος μειώνεται» (ό.π., 1915 [1883β]: 221).

Στο συγκεκριμένο άρθρο οι Liveing και Dewar επεξήγησαν, επίσης, και τον όρο «αρμονική σειρά» με τον οποίο ήθελαν, όπως έλεγαν, να υποδηλώσουν τις σειρές υπερτονίων που ακολουθούν μία συγκεκριμένη ταλάντωση, όπως στην περίπτωση μίας ράβδου ή ενός τεντωμένου σπάγκου που ταλαντεύεται ή ενός κουδουνιού, επισημαίνοντας ότι σε καμία περίπτωση «δεν εννοούν ότι ακολουθούν τον απλό αριθμητικό νόμο μίας απλής αρμονικής προόδου» (ό.π.: 222). Έτσι, οι Liveing και Dewar επεσήμαναν τις πιθανές αρμονικές σχέσεις που υπήρχαν σε στοιχεία, όπως το κάλιο, το νάτριο, το λίθιο, το ασβέστιο, τον ψευδάργυρο και τον χρυσό (ό.π.: 222-230).

Σε ένα άλλο άρθρο τους πάνω στα υπεριώδη φάσματα των στοιχείων, το οποίο δημοσιεύτηκε την ίδια χρονιά, το 1883, οι Liveing και Dewar αναφερόμενοι και πάλι στο υπεριώδες φάσμα του λιθίου επεσήμαναν την ομοιότητα των φασματικών σειρών του λιθίου με εκείνες του υδρογόνου:

«Αυτό [εν. το φάσμα] του λιθίου είναι το πιο απλό: μία σειρά από μονές γραμμές που διαδέχονται η μία την άλλη σε μειούμενες αποστάσεις και με μειούμενη ένταση, το οποίο από αυτή την άποψη μοιάζει πολύ με το φάσμα του υδρογόνου. Στην περίπτωση του υδρογόνου ξέρουμε ότι οι συχνότητες ταλάντωσης κάποιων από τις ακτίνες του συνδέονται με ένα απλό αρμονικό λόγο. Δεν μπορούμε να πούμε ότι η σχέση είναι τόσο απλή στην περίπτωση του λιθίου. Εντούτοις, όλες οι σειρές είναι πιθανόν υπερτόνια μίας θεμελιώδους ταλάντωσης, οι οποίες δεν είναι τόσο απλά συνδεδεμένες μεταξύ τους, όπως οι αρμονίες ενός ομοιόμορφου τεντωμένου σπάγκου, αλλά είναι στην προέλευση, όπως τα υπερτόνια ενός σπάγκου που δεν έχει ομοιόμορφο πάχος ή είναι φορτωμένος σε διαφορετικά σημεία του, αν και δεν πρόκειται ακριβώς για αρμονίες. Ότι οι διαφορετικές ακτίνες σε πολλές περιπτώσεις συνδέονται μεταξύ τους, όπως τα υπερτόνια μίας θεμελιώδους ταλάντωσης, φαίνεται, ίσως, πιο ξεκάθαρα, όχι τόσο στην περίπτωση των μονών γραμμών, αλλά των ομάδων δύο, τριών ή τεσσάρων γραμμών» (ό.π., 1995 [1883ε]: 275).

Η μοναδική περίπτωση κατά την οποία οι Liveing και Dewar δήλωσαν με βεβαιότητα ότι οι αρμονικές σειρές μίας ομάδας φασματικών γραμμών ακολουθούσαν μία αριθμητική πρόοδο, και μάλιστα έδωσαν και τον μαθηματικό τύπο που την εξέφραζε, ήταν στην περίπτωση του φάσματος φλόγας του οξυ-υδρογόνου, το οποίο περιέγραψαν σε ένα άρθρο τους που δημοσιεύτηκε το 1888. Σε αυτό ανέφεραν ότι:

«Μία ματιά στο χάρτη δείχνει σε πολλά σημεία μία διάταξη των γραμμών, η οποία υποδηλώνει την ύπαρξη ανάμεσά τους κάποιου είδους αρμονικής σχέσης: ομάδες γραμμών στις οποίες οι διαδοχικές σειρές είναι τοποθετημένες σε σταδιακά αυξανόμενες αποστάσεις και έχουν μία σταδιακά μειούμενη ένταση [...]. Σε πολλές περιπτώσεις βρίσκουμε ότι οι αποστάσεις ανάμεσα στις γραμμές της ομάδας είναι σε αριθμητική πρόοδο, έτσι ώστε τα μήκη κύματος της ομάδας μπορούν να αναπαρασταθούν με ένα γενικό τύπο $an^2 + bn + c$, από τον οποίο δίνοντας στο n διαδοχικές ακέραιες τιμές παίρνουμε τις διάφορες γραμμές της ομάδας» (ό.π., 1915 [1888β]: 331).

Εν συνεχεία, οι Liveing και Dewar αντιπαραβάλλοντας τα μήκη κύματος των γραμμών, τα οποία υπολόγισαν με τον παραπάνω τύπο, με εκείνα που προέκυψαν από την παρατήρηση κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι οι μικρές διαφορές ανάμεσα στις δύο ομάδες τιμών ενέπιπταν στο αποδεκτό όριο του λάθους, κυρίως, αν λαμβανόταν υπόψη ότι οι μετρήσεις δεν ήταν ιδιαίτερα ακριβείς, καθώς έγιναν κάτω από χαμηλή διάχυση, ενώ πολλές από τις γραμμές ήταν ασθενείς και διάχυτες και πολλές από τις ομάδες γραμμών έπεφταν η μία πάνω στην άλλη. Έτσι, οδηγήθηκαν στο να δηλώσουν emphaticά ότι οι σειρές πράγματι ακολουθούσαν κάποιο νόμο: «πιστεύουμε, επομένως, ότι οι ομάδες πράγματι ακολουθούν το νόμο που προαναφέραμε» (ό.π.: 337). Δεν παρέλειψαν, επίσης, να αναφέρουν ότι άλλοι ερευνητές είχαν διαπιστώσει την ισχύ του συγκεκριμένου νόμου σε άλλες περιπτώσεις (ό.π.: 336-337).

Παρά το ενδιαφέρον που έδειξαν οι Liveing και Dewar στο θέμα των αρμονικά συσχετισμένων φασματικών σειρών δεν προχώρησαν, όπως έχουμε ήδη αναφέρει, σε κάποια συστηματική τους μελέτη πέρα από τις σποραδικές τους αναφορές πάνω στο θέμα. Η σημαντικότερη, ωστόσο, συμβολή τους αφορούσε στην

ονοματολογία την οποία επινόησαν για να περιγράψουν τις φασματικές σειρές. Έτσι, ήταν οι πρώτοι που χρησιμοποίησαν τους όρους «ευδιάκριτη σειρά», «διάχυτη σειρά» και «βασική σειρά» για να περιγράψουν τα ποιοτικά χαρακτηριστικά των διαφόρων φασματικών σειρών που παρατηρούσαν. Οι δύο πρώτοι όροι προέρχονταν από την εμφάνιση των σειρών, ενώ ο τρίτος από την μεγάλη ένταση των εν λόγω γραμμών (Leone και Robotti, 2000: 262. Carazza και Robotti, 2002: 302. Brand, 1995: 122-123 Rowlinson, 2012: 44).

Πίσω στο 1883, ο Hartley ανακάλυψε ότι η απόσταση ανάμεσα στις γραμμές των δυάδων και τριάδων που απάρτιζαν μία σειρά ήταν σταθερή σε όλο το μήκος της. Ενώ, το 1885 ο Alfred Cornu, καθηγητής φυσικής στην École Polytechnique θεώρησε ότι όλη η έρευνα για την αναζήτηση απλών αρμονικών λόγων είχε τεθεί σε λανθασμένες βάσεις και πως ήταν ανάγκη να επανεξεταστεί το ζήτημα υπό το πρίσμα μίας νέας προσέγγισης, η οποία θα βασιζόταν πάνω σε πειραματικά δεδομένα:

«Αυτή η έλλειψη επιτυχίας δεν πρέπει να αποθαρρύνει τους παρατηρητές. Ωστόσο, η ελπίδα της εύρεσης ενός απλού νόμου, όπως αυτού της μουσικής αρμονίας, είναι το σημάδι μίας προσχηματισμένης ιδέας, την οποία είναι απαραίτητο να πετάξουμε αμέσως: αυτός ο νόμος των ακεραίων αριθμών εφαρμόζεται μόνο σε ένα πολύ συγκεκριμένο είδος ηχητικού σώματος, του οποίου η μορφή είναι μία κυλινδρική στήλη μεγάλου μήκους σε σχέση με την τομή· εάν η μορφή του ταλαντευόμενου σώματος ξεφεύγει από αυτήν την ειδική μορφή, η σχέση ανάμεσα στις συχνότητες διαδοχικών ήχων γίνεται ιδιαίτερα πολύπλοκη» (Παρατίθεται στο McGucken, 1969: 128).

Ο Cornu, ο οποίος πίστευε ότι η τακτική διάταξη των φασματικών σειρών, αλλά και η μεταξύ τους ομοιότητα δεν μπορούσαν να είναι τυχαίες, οδηγήθηκε στο συμπέρασμα ότι τουλάχιστον μία συγκεκριμένη κατηγορία γραμμών που είχε παρατηρήσει στα φάσματα των ατμών των μετάλλων φαινόταν να ακολουθεί ένα τέτοιο νόμο. Ο Cornu μελέτησε εκείνες τις γραμμές που αντιστρέφονταν εύκολα με την αύξηση της πίεσης και της θερμοκρασίας και διαπίστωσε ότι παρουσίαζαν μία κανονικότητα στη διάταξή τους και ότι πλησίαζαν στην πιο διαθλαστή πλευρά του φάσματος, ενώ ταυτόχρονα μειωνόταν η έντασή τους. Επίσης, η γενικότερη δομή τους έμοιαζε με εκείνη του φάσματος του υδρογόνου (ό.π.: 127-129). Έχοντας παρατηρήσει αυτά, ο Cornu κατέληξε στο γενικότερο συμπέρασμα ότι «στα μεταλλικά φάσματα ορισμένες

σειρές από αυθορμήτως αντιστρέψιμες γραμμές δείχνουν αισθητά τους ίδιους νόμους κατανομής και έντασης, όπως οι γραμμές του υδρογόνου» (ό.π.: 129).

Η πρόταση του Cornu για αλλαγή προσέγγισης στο ζήτημα των φασματικών σειρών έγινε πράξη από τον ελβετό καθηγητή μαθηματικών Johan Jacob Balmer (1825-1898), ο οποίος πρωτάκουσε για τις αρμονικές σχέσεις του Stoney σε ένα σεμινάριο που είχε διοργανωθεί από το πανεπιστήμιο του Basle, όπου εργαζόταν. Η χαρακτηριστική δομή του φάσματος του υδρογόνου τράβηξε την προσοχή του Balmer, ο οποίος ήταν πεπεισμένος ότι οι γραμμές του υδρογόνου ακολουθούσαν κάποιο νόμο. Ο Balmer βρήκε ότι τα μήκη κύματος των τεσσάρων γραμμών του υδρογόνου H_α , H_β , H_γ και H_δ συνδέονταν μεταξύ τους όπως τα κλάσματα $9/5$, $4/3$, $25/21$ και $9/8$, ενώ η θεμελιώδης ταλάντωση ήταν η $h = 3645.6 \times 10^{-7}$ χιλιοστά. Πολλαπλασιάζοντας, εν συνεχεία, το δεύτερο και τέταρτο κλάσμα με το τέσσερα πήρε τη σειρά κλασμάτων $9/5$, $16/12$, $25/21$, $36/32$, η οποία μπορούσε να εκφραστεί από τον τύπο: $m^2 / (m^2 - n^2)$, όπου $n = 2$ και m οι διαδοχικοί ακέραιοι ξεκινώντας από το 3. Τα παραπάνω κλάσματα, ωστόσο, δεν περιέγραφαν μία αρμονική σειρά, διότι στην αρμονική σειρά η θεμελιώδης νότα είναι μεγαλύτερου μήκους κύματος από τα υπερτόνια. Στην προκειμένη περίπτωση, όμως, συνέβαινε το ακριβώς αντίθετο. Ο μαθηματικός Balmer, ωστόσο, ο οποίος σε αντίθεση με τους συγχρόνους του φυσικούς δεν ήταν γαλουχημένος με τη χρήση ακουστικών αναλογιών για την περιγραφή των φαινομένων του φωτός, δεν δίστασε να υιοθετήσει μία εναλλακτική οπτική βλέποντας τις φασματικές σειρές του υδρογόνου, όχι ως αρμονίες, αλλά ως μία σειρά από ισαπέχουσες γραμμές, οι οποίες σύγκλιναν προς ένα κοινό σημείο (McGucken, ό.π.: 131-132. Brand, ό.π.: 125. Hentschel, 2002_a: 295-296. Baly, 1905: 471).

Μία ακόμη επιτυχία του εν λόγω τύπου ήταν ότι προέβλεπε μία πέμπτη γραμμή κοντά στη γραμμή H του ηλιακού φάσματος. Ο Balmer, ο οποίος δεν γνώριζε τις ανακαλύψεις του Huggins και του Vogel, θεώρησε πως αυτή ήταν μία ανωμαλία που θα μπορούσε να υπονομεύσει τη γενική ισχύ του τύπου. Από αυτή την ανησυχία τον απάλλαξε ο συνάδελφός του Hagenbach με τον οποίο συζητούσε για τις έρευνές του πάνω στο θέμα και ήταν αυτός που του επέστησε την προσοχή στην δουλειά των Huggins και Vogel (McGucken, 1969: 132). Έχοντας διασφαλίσει την εγκυρότητα του τύπου που είχε ανακαλύψει, ο Balmer αναρωτήθηκε εάν ο εν λόγω τύπος που αποδείχτηκε τόσο ακριβής στην περίπτωση του υδρογόνου, θα μπορούσε να

γενικευτεί ακόμη περισσότερο, ώστε να περιγράφει το φάσμα οποιουδήποτε στοιχείου:

«Μπορούμε να αναρωτηθούμε εάν ο προηγούμενος τύπος είναι έγκυρος μόνο για ένα και μόνο χημικό στοιχείο, το υδρογόνο, και εάν δεν εμφανίζεται στις φασματικές γραμμές άλλων στοιχείων, το καθένα με το δικό του θεμελιώδη αριθμό. Εάν συνέβαινε αυτό, θα μπορούσαμε, ίσως, να υποθέσουμε ότι ο τύπος που είναι έγκυρος για το υδρογόνο είναι μία ειδική περίπτωση ενός γενικότερου τύπου που σε συγκεκριμένες συνθήκες γίνεται ο τύπος για τις γραμμές του υδρογόνου» (Παρατίθεται στο Carazza και Robotti, 2002: 302).

Την ίδια στιγμή μία άλλη ομάδα ερευνητών ξεκίνησαν μία σειρά ερευνών για την αναζήτηση ενός ανάλογου μαθηματικού τύπου για τις σειρές των φασμάτων ζώνης αυτή τη φορά. Το 1883 ο σκοτσέζος αστρονόμος C. Piazzzi Smyth έστειλε στον καθηγητή φυσικής Alexander S. Herschel, γιό του John Herschel, ένα χάρτη του φάσματος του μονοξειδίου του άνθρακα στον οποίο αναπαριστούσε την πράσινη ζώνη της ουσίας ως αποτελούμενη από δυάδες και τριάδες. Παρατηρώντας τη ζώνη ο Herschel διαπίστωσε ότι αποτελούνταν από μία εναλλαγή μονών έντονων γραμμών και ασθενέστερων δυάδων. Επίσης, διαπίστωσε ότι η απόσταση ανάμεσα στις μονές γραμμές, αλλά και στις γραμμές των δυάδων αύξανε σταθερά, εν αντιθέσει με την απόσταση ανάμεσα στις δυάδες και τη μονή γραμμή που επόταν της κάθε δυάδας, η οποία παρέμενε σταθερή. Με αυτά τα δεδομένα ο Herschel κατέληξε στο συμπέρασμα ότι οι εν λόγω ζώνες αποτελούνταν από δύο αλληλοεπικαλυπτόμενες σειρές από τις οποίες η μία απαρτιζόταν από τις έντονες μονές γραμμές και η άλλη από τις ασθενείς δυάδες. Επίσης, όταν αντιπαρέβαλε τις δύο σειρές διαπίστωσε ότι οι μονές γραμμές σχεδόν συνέπιπταν με τις διπλές. Ο Herschel, τέλος, βρήκε ότι η αύξηση των αποστάσεων μεταξύ των γραμμών ξεκινώντας από την λιγότερο διαθλαστή, μπορούσε να εκφραστεί μέσω της αριθμητικής σχέσης:

$$1 : 1 + 2 : 1 + 2 + 3 \dots$$

$$1 : 3 : 6 \dots \text{ (McGucken, } \acute{o}.\pi.: 133-135).$$

Το 1886 ο γάλλος χημικός και καθηγητής στην École Polytechnique Deslandres διατύπωσε μία σειρά από νόμους, οι οποίοι αποτελούσαν γενίκευση της παραπάνω σχέσης για όλα τα φάσματα ζώνης. Σύμφωνα με τον πρώτο οι αριθμοί ταλάντωσης των γραμμών μίας σειράς μίας ζώνης που αποτελούνταν από

αλληλοεπικαλυπτόμενες σειρές, μπορούσαν να βρεθούν προσθέτοντας μία σταθερά στους αριθμούς ταλάντωσης των γραμμών μίας άλλης σειράς. Επίσης, αξιοποιώντας τη μεγάλη διάχυση που του προσέφερε ένα κοίλο φράγμα περίθλασης Rowland παρατήρησε το φάσμα ζώνης του αζώτου και οδηγήθηκε στο συμπέρασμα ότι:

«Το διάστημα ανάμεσα στις διαδοχικές γραμμές που υπολογίζεται σε αριθμούς ταλάντωσης ή αντίστροφα μήκη κύματος είναι σχεδόν σε αριθμητική πρόοδο [...]. Μία ανάλογη σχέση έχει ήδη επισημανθεί από τον Piazzzi Smyth και τον Herschel ... αλλά έχει παρουσιαστεί από αυτούς σαν ένα μεμονωμένο γεγονός. Τώρα, αυτός ο απλός νόμος φαίνεται ότι είναι γενικός και τον έχω εξακριβώσει σχεδόν με τον ίδιο τρόπο, με κάποιες δευτερεύουσας σημασίας αποκλίσεις, για όλες τις ζώνες, τις οποίες μπόρεσα να αναλύσω σε πέντε ακτίνες. Η δομή μόνο είναι πολύ λιγότερο απλή σε γενικές γραμμές, διότι πολύ συχνά οι ζώνες δεν αποτελούνται από μία σειρά, αλλά από αρκετές ίσες αριθμητικές σειρές τοποθετημένες η μία πάνω στην άλλη και μπερδεμένες η μία μέσα στην άλλη. Ο αριθμός των σειρών είναι ο ίδιος για ζώνες της ίδιας προέλευσης» (Παρατίθεται στο ό.π.: 136-137· η έμφαση δική μου).

Ο Deslandres έδωσε, επίσης, και τη μαθηματική έκφραση του παραπάνω - δεύτερου νόμου του Deslandres - ο οποίος είχε τη μορφή: $1 / \lambda = A m^2 + \alpha$, όπου A και α ήταν σταθερές και m = οι διαδοχικοί ακέραιοι 1, 2, 3, κτλ ... Ένα χρόνο αργότερα, το 1887, ο Deslandres ήταν σε θέση γενικεύοντας περαιτέρω αυτόν τον νόμο να διατυπώσει ένα τρίτο νόμο, ο οποίος εξέφραζε τη σχέση, όχι μεταξύ των γραμμών, αλλά μεταξύ των ζωνών, αυτή τη φορά, ενός φάσματος. Εκλαμβάνοντας ως ζώνη την τελευταία από τις γραμμές που απάρτιζαν την κάθε μία από αυτές και χρησιμοποιώντας αριθμούς κύματος αντί για μήκη κύματος, ο παραπάνω μαθηματικός τύπος πήρε τη μορφή $1 / \lambda = B n^2 + \beta$. Συνεπώς, η κατανομή του συνόλου των γραμμών ενός φάσματος ζώνης δινόταν από τον τύπο, ο οποίος προέκυψε από το συνδυασμό των δύο προηγούμενων και είχε τη μορφή: $1 / \lambda = A m^2 + B n^2 + \gamma$ (ό.π.).

Την ίδια στιγμή στη Γερμανία μία ομάδα ερευνητών ανέλαβε να υλοποιήσει την ιδέα του Balmer για την εξεύρεση ενός τύπου με καθολική εφαρμογή στις φασματικές σειρές όλων των στοιχείων. Ο Heinrich Kayser, καθηγητής φυσικής στο Αννόβερο και πρώην βοηθός του Helmholtz, είχε αρχίσει να επιδεικνύει κάποιο ενδιαφέρον για την φασματοσκοπία από το 1881, όταν με αφορμή κάποιες διαλέξεις που είχε παρακολουθήσει πάνω στο θέμα αντιλήφθηκε τη χρησιμότητά της για την

αποκάλυψη της εσωτερικής δομής των μορίων και των ατόμων. Την έρευνά του πάνω στη γενίκευση του τύπου του Balmer την ξεκίνησε το 1887 οπότε και συνεργάστηκε με τον καθηγητή μαθηματικών Carl Runge. Αρχικά προσπάθησαν, χωρίς, όμως, επιτυχία, να διαπιστώσουν, αν ο τύπος του Balmer μπορούσε να περιγράψει τις φασματικές σειρές και άλλων στοιχείων. Την επόμενη χρονιά ωστόσο, το 1888, ήταν σε θέση να ανακοινώσουν την ανακάλυψη κάποιων τύπων που περιέγραφαν ορισμένες από τις ομάδες γραμμών, τις οποίες οι Liveing και Dewar είχαν χαρακτηρίσει ως αρμονικές σχέσεις. Έτσι, διατύπωσαν τους τύπους $\lambda = 1 / a + bm^{-1} + cm^{-2}$ και $\lambda = 1 / a + bm^{-2} + cm^{-4}$, όπου a, b, c ήταν σταθερές που σύμφωνα με τον Runge ίσως να είχαν κάποια σχέση με το ατομικό βάρος και $m =$ οι διαδοχικοί ακέραιοι (ό.π.: 137-138). Επιπλέον, σε άλλο άρθρο τους δήλωσαν ότι είχαν ανακαλύψει μία γενικότερη εκδοχή του τύπου του Balmer που είχε εφαρμογή σε αρκετά στοιχεία, χωρίς, ωστόσο, να παραθέτουν πουθενά αυτόν τον τύπο. Επειδή, όμως, ο ακριβής προσδιορισμός των μηκών κύματος των γραμμών αποτελούσε βασική προϋπόθεση για την εφαρμογή του εν λόγω νόμου και οι μετρήσεις των Liveing και Dewar, από την άλλη μεριά, είχαν λάθη ακόμη και τριών μονάδων Ångström, αποφάσισαν να κάνουν τις δικές τους μετρήσεις χρησιμοποιώντας ένα κοίλο φράγμα περίθλασης Rowland. Το φάσμα που επέλεξαν να χαρτογραφήσουν και να χρησιμοποιήσουν ως σημείο αναφοράς για τον προσδιορισμό των μηκών κύματος των άλλων φασμάτων ήταν αυτό του σιδήρου, λόγω του μεγάλου πλήθους γραμμών που το απαρτίζουν. Έπειτα έλεγξαν τους τρεις νόμους του Deslandres από τους οποίους βρήκαν ότι ο πρώτος ήταν λανθασμένος, ενώ οι άλλοι δύο αποδείχτηκαν μη ακριβείς. Εν τω μεταξύ, συνέχισαν την προσπάθεια ανεύρεσης μίας γενικότερης εκδοχής του τύπου του Balmer μελετώντας αυτή τη φορά τα γραμμικά φάσματα των μεταλλικών αλκαλίων και εφαρμόζοντας την εμπειρική μέθοδο της δοκιμής και του λάθους. Οι Kayser και Runge αναδιατύπωσαν τον τύπο του Balmer δίνοντας του τη μορφή: $1 / \lambda = A - Bm^2$, όπου A και B ήταν σταθερές μίας συγκλίνουσας συνάρτησης, δηλαδή, μίας συνάρτησης με μικρό αριθμό όρων, καθώς το m αύξανε. Έτσι, μία γενικότερη εκδοχή του τύπου του Balmer θα μπορούσε να διατυπωθεί ως:

$$1 / \lambda = A + B m^{-1} + C m^{-2} \quad \text{ή}$$

$$1 / \lambda = A + B m^{-2} + C m^{-4} \quad \text{ή}$$

άλλες παρόμοιες με άλλους συνδυασμούς δυνάμεων. Δεδομένου, όμως, ότι ο τύπος του Balmer περιείχε τη δεύτερη δύναμη, οι Kayser και Runge προέκριναν ως καταλληλότερο ένα γενικό τύπο που θα περιείχε τη δεύτερη και την τέταρτη δύναμη,

γεγονός που επαληθεύτηκε και στην πράξη (McGucken, *ό.π.*: 138-140. Baly, 1905:195).

Έτσι, λοιπόν, εφάρμοσαν τους παραπάνω τύπους στα μεταλλικά αλκάλια ξεκινώντας από εκείνο με το μικρότερο ατομικό βάρος, δηλαδή, το λίθιο, του οποίου το φάσμα ήταν γνωστό ότι αποτελούνταν από τρεις φασματικές σειρές. Επιλέγοντας τρεις οποιεσδήποτε γραμμές από το φάσμα του λιθίου και αντικαθιστώντας στους παραπάνω τύπους τις αντίστοιχες, για τις εν λόγω γραμμές, τιμές του m , πήραν τρεις εξισώσεις, η κάθε μία από τις οποίες λυνόταν ως προς μία σταθερά. Στη συνέχεια, αν οι θεωρητικοί υπολογισμοί των μηκών κύματος των υπολοίπων συμφωνούσαν με τις τιμές που προέκυψαν από την παρατήρηση, η ακρίβεια του τύπου θα επαληθευόταν, ενώ σε αντίθετη περίπτωση μπορούσαν να δοκιμάσουν με άλλες τιμές για τον m ή να δοκιμάσουν έναν άλλο τύπο. Έτσι, λοιπόν, οι Kayser και Runge απέδειξαν ότι ξεκινώντας με το 3 ως τη μικρότερη τιμή που μπορούσε να πάρει ο m , ο καταλληλότερος τύπος για να περιγραφούν οι σειρές των αλκαλίων ήταν ο $1/\lambda = A + B m^{-2} + C m^{-4}$ (McGucken, *ό.π.*: 140-142. Baly, *ό.π.*: 495).

Την ίδια περίοδο περίοδο που οι Balmer και Kayser και Runge δημοσίευαν τους μαθηματικούς τους τύπους, ένας άλλος καθηγητής μαθηματικών και φυσικής, ο σουηδός Janne Rydberg έδειξε ενδιαφέρον για τη μελέτη των φασματικών σειρών. Αν και ο Rydberg άρχισε να ασχολείται με τις φασματικές σειρές λίγο πριν το 1885 έκανε τις πρώτες του δημοσιεύσεις πάνω στο θέμα αρκετά αργότερα, το 1890 (McGucken, *ό.π.*: 139-142. Baly, *ό.π.*: 473).

Προκειμένου να εκφράσει μαθηματικά τη σχέση μεταξύ των δυάδων ή και των τριάδων που αποτελούσαν τα φάσματα ουσιών του νατρίου, του καλίου, του μαγνησίου, του ασβεστίου και του ψευδαργύρου, ο Rydberg σχεδίασε τη γραφική αναπαράσταση των αριθμών κύματος των δυάδων και τριάδων με τους ακεραίους που δήλωναν την κάθε γραμμή. Η αναπαράσταση που προέκυψε ήταν μία σειρά από παράλληλες καμπύλες, οι οποίες είχαν τη μορφή της ισοσκελούς υπερβολής. Αυτό σήμαινε για τον Rydberg ότι η συνάρτηση που τις περιέγραφε θα έπρεπε να έχει τη μορφή: $(\lambda - \lambda_0)(m + \mu) = C$, όπου $\lambda - \lambda_0 = 0$ και $m + \mu = 0$ ήταν οι ασύμπτωτες και C κάποια σταθερά. Επειδή, όμως, αυτός ο τύπος έδινε μόνο μία πολύ γενική εικόνα της δομής του φάσματος, ο Rydberg επιδόθηκε στην αναζήτηση άλλων ακριβέστερων μαθηματικών εκφράσεων (McGucken, *ό.π.*: 142-143. Baly, *ό.π.*: 474-476).

Ο Rydberg είχε, επίσης, παρατηρήσει ότι στοιχεία που ανήκαν στην ίδια οικογένεια, όπως το λίθιο και το νάτριο ή το μαγνήσιο, ο ψευδάργυρος, το κάδμιο και

ο υδράργυρος παρουσίαζαν την ίδια μείωση στις αποστάσεις μεταξύ διαδοχικών σειρών, καθώς η τιμή του m αύξανε. Έτσι, αν Δ_{1n} , Δ_{2n} , Δ_{3n} ήταν οι σειρές ενός πλήθους διαφορετικών στοιχείων, οι όροι Δ_n μίας οποιασδήποτε σειράς θα ήταν μεγαλύτεροι από εκείνους της αμέσως επόμενης σειράς και μικρότεροι από εκείνους της αμέσως προηγούμενης σειράς. Η γραφική αναπαράσταση, επομένως, αυτών των σειρών θα ήταν μία σειρά από διαδοχικές καμπύλες, οι οποίες δεν θα τέμονταν μεταξύ τους. Επειδή οι καμπύλες αυτές ήταν εντελώς ίδιες με μόνη διαφορά τη θέση τους, ο Rydberg ισχυρίστηκε πως αν η μαθηματική έκφραση της κάθε μίας τους ήταν $\Delta_n = F(m)$, ο γενικός τύπος για όλες τις σειρές θα ήταν $\Delta_n = F(m + \mu)$, όπου μ μία σταθερά η οποία θα έπαιρνε διαφορετικές τιμές για την κάθε σειρά. Αντικαθιστώντας τον Δ_n με την ισοδύναμη έκφραση $F(m + \mu)$ στον τύπο της αρχικής σειράς, προέκυψε ότι:

$$n_m = n_{m+1} - \Delta_n$$

$$n_m = n_{m+1} - F(m + \mu)$$

ο οποίος για τις υπόλοιπες σειρές ήταν:

$$n_{m+1} = n_{m+2} - F(m + 1 + \mu)$$

$$n_{m+2} = n_{m+3} - F(m + 2 + \mu)$$

...

Επίσης, δεδομένου ότι για $m = \infty$ η τιμή του n έτεινε προς ένα συγκεκριμένο όριο, το οποίο συμβολίστηκε με n_0 , καθώς και ότι το όριο του Δ_n ήταν ίσο με μηδέν, το άθροισμα όλων των παραπάνω εξισώσεων μπορούσε να εκφραστεί με τον γενικό τύπο:

$$N = n_0 - f(m + \mu),$$

ο οποίος αποτελούσε τη γενική εξίσωση για όλες τις σειρές και στον οποίο n_0 και μ ήταν σταθερές διαφορετικές για κάθε ξεχωριστή σειρά, ενώ όλες οι άλλες σταθερές ήταν οι ίδιες για όλες τις σειρές (McGucken, *ό.π.*: 143-145. Baly, *ό.π.*: 477-480).

Επειδή, όπως είπαμε, από τη μορφή των καμπυλών προέκυπτε ότι είχαν δύο ασύμπτωτες, μία για κάθε άξονα, η πρώτη ασύμπτωτη θα δινόταν από τον τύπο $f(m + \mu) = 0$, ενώ η δεύτερη από τον $m + \mu = 0$. Έτσι, για $f(m + \mu) = \infty$, όταν $m + \mu = 0$ συνεπαγόταν ότι: $f(m + \mu) = C_0 / m + \mu$, όπου C_0 μία σταθερά κοινή για όλες τις σειρές. Συνεπώς, ο γενικός τύπος πήρε τη μορφή:

$$n = n_0 - C_0 / (m + \mu),$$

τον οποίο ο Rydberg απλούστευσε ακόμη περισσότερο γράφοντας τον ως:

$$n = n_0 - N_0 / (m + \mu)^2.$$

Έχοντας πάρει αυτόν τον γενικό τύπο προχώρησε στη συνέχεια να δείξει ότι ο τύπος του Balmer αποτελούσε ειδική περίπτωση αυτού, κάνοντας μία απλή αντικατάσταση στον τύπο του των μηκών κύματος με αριθμούς κύματος. Έτσι, ο τύπος του Balmer $\lambda = \lambda_0 \frac{m^2}{m^2 - 4}$ πήρε τη μορφή $n = n_0 \frac{(m^2 - 4)}{m^2}$, ο οποίος μπορούσε, επίσης, να γραφεί και $n = n_0 - 4 \frac{n_0}{m^2}$, ο οποίος για $4 n_0 = N_0$ και $\mu = 0$ έδινε τον τύπο του Rydberg: $n = n_0 - N_0 / (m + \mu)^2$ (McGucken, *ό.π.*: 145-146. Baly, *ό.π.*: 473).

Δίνοντας στις μεταβλητές n_0 και μ τις κατάλληλες κάθε φορά τιμές ο Rydberg έλεγξε την ισχύ του γενικού αυτού τύπου για τα στοιχεία της πρώτης, δεύτερης και τρίτης ομάδας του περιοδικού πίνακα διαπιστώνοντας ότι ο τύπος του, όντως, έδινε τις πιο βασικές γραμμές των σειρών, αλλά κατά προσέγγιση. Παρά τη δήλωση του Rydberg ότι θα προσπαθούσε να βρει ένα ακριβέστερο τύπο, σε όλες τις μεταγενέστερες ανακοινώσεις του πάνω στο θέμα διατήρησε τον παραπάνω τύπο λίγο-πολύ ως είχε (McGucken, *ό.π.*: 146-147).

Ο τύπος του Rydberg δέχτηκε την έντονη κριτική των Kayser και Runge στην οποία ο Rydberg δεν απάντησε, εκτός από το σημείο στο οποίο οι Kayser και Runge ισχυρίστηκαν πως ο δικός τους τύπος ήταν καλύτερος, παρά τη μεγάλη συμφωνία των αποτελεσμάτων που έδινε ο τύπος του Rydberg με τα δεδομένα της παρατήρησης. Ο Rydberg αντέτεινε πως μεταξύ των δύο τύπων υπήρχε ουσιαστική διαφορά, καθώς ο τύπος των Kayser και Runge δεν ήταν παρά ένας τύπος παρεμβολής, εν αντιθέσει με τον δικό του, ο οποίος πραγματικά περιέγραφε τις συνθήκες δημιουργίας των σειρών²⁴ (McGucken, *ό.π.*: 147-148. Baly, *ό.π.*: 494).

Παρά το γεγονός ότι το ζήτημα της εξεύρεσης ενός γενικού νόμου που να περιγράφει τις φασματικές σειρές όλων των στοιχείων παρέμεινε ανοικτό ακόμη και στις αρχές του 20^{ου} αιώνα, τη δεκαετία του 1890 η διαμάχη που ξέσπασε ανάμεσα στους Kayser και Runge και τον Rydberg γύρω από το θέμα φαινόταν να κλείνει υπέρ του τύπου του Rydberg, κυρίως, επειδή, δύο από τους σημαντικότερους φυσικομαθηματικούς που ασχολήθηκαν με φασματοσκοπικά ζητήματα έδειξαν ανοιχτά την προτίμησή τους σε αυτόν. Έτσι, ο Balmer βασιζόμενος σε ένα καθαρά μαθηματικό επιχείρημα προέκρινε ως αληθέστερο τον τύπο του Rydberg, επειδή αναπαριστούσε μία κλειστή συνάρτηση και σύμφωνα με τον Balmer μόνο μία τέτοιου

²⁴ Οι Kayser και Runge είχαν προβλέψει την κριτική ότι ο τύπος τους ήταν ένας τύπος παρεμβολής από την εποχή που τον πρωτοδημοσίευσαν και είχαν τότε αντιτείνει στους πιθανούς επικριτές τους ότι, αν και χρησιμοποίησαν και άλλους τύπους δεν κατάφεραν να αναπαραστήσουν τις γραμμές του λιθίου με την ίδια επιτυχία, όπως το έκαναν με το δικό τους τύπο. Επιπλέον, ο δικός τους τύπος υπερίσχυε σημαντικά σε ακρίβεια από όλες τις άλλες φόρμουλες με τρεις σταθερές, οι οποίες έδιναν, απλώς, κάποια προσεγγιστικά μήκη κύματος των σειρών που αναπαριστούσαν (McGucken, 1969: 142).

είδους κλειστή συνάρτηση με παρονομαστή που τείνει στο άπειρο θα μπορούσε να περιγράψει πραγματικά τις φασματικές σειρές (McGucken, *ό.π.*: 149-150, 153). Απ' την άλλη μεριά, ο Schuster προσέφερε ένα φυσικό επιχείρημα υπέρ της εξίσωσης του Rydberg ισχυριζόμενος ότι παρά το πλεονέκτημα της απλότητας των υπολογισμών που χαρακτηριζε τον τύπο των Kayser και Runge, ο τύπος του Rydberg περιέγραφε καλύτερα τόσο τις κανονικότητες, όσο και τις ανωμαλίες στην κατανομή των σειρών (McGucken, *ό.π.*: 149. Baly, *ό.π.*: 494).

1.6 ΤΟ ΦΑΙΝΟΜΕΝΟ ΤΗΣ ΔΙΑΣΠΑΣΗΣ ΤΩΝ ΦΑΣΜΑΤΙΚΩΝ ΓΡΑΜΜΩΝ

Σημαντική συμβολή στην κατανόηση της συμπεριφοράς των φασματικών γραμμών ήταν η ανακάλυψη από τον Δανό φυσικό Pieter Zeeman (1856-1943) της διάσπασης τους, όταν αυτές βρίσκονταν υπό την επίδραση ενός μαγνητικού πεδίου, γνωστή και ως φαινόμενο Zeeman. Ο Zeeman, ο οποίος δεν είχε κανένα ειδικό ενδιαφέρον για τα φασματοσκοπικά φαινόμενα, οδηγήθηκε σ' αυτήν την ανακάλυψη στο πλαίσιο των ερευνών του σχετικά με την επίδραση του μαγνητισμού πάνω στο φως και ειδικότερα με το φαινόμενο Kerr, σύμφωνα με το οποίο η πολικότητα μίας ακτίνας φωτός υφίσταται αλλαγές, όταν αυτή αντανακλάται από τους πόλους ενός μαγνήτη. Ο Zeeman που εκείνη την περίοδο ήταν επηρεασμένος από τη μηχανιστική ατομική θεωρία των Kelvin και Maxwell σύμφωνα με την οποία σε ένα μαγνητικό πεδίο ο αιθέρας κινείται περιστροφικά έχοντας τον άξονα περιστροφής του προς την κατεύθυνση των μαγνητικών δυνάμεων, προσπάθησε να διαπιστώσει πειραματικά την επίδραση του μαγνητικού πεδίου στο φάσμα νατρίου τοποθετώντας μία φλόγα νατρίου μέσα σε ένα ηλεκτρομαγνητικό πεδίο. Παρά το γεγονός ότι δεν κατάφερε να παρατηρήσει καμία μεταβολή στο φάσμα, δεν εγκατέλειψε την προσπάθεια. Έτσι, όταν το 1894 ή το 1895 έτυχε να διαβάσει μία βιογραφία του Faraday γραμμένη από τον Maxwell στην οποία αναφέρονταν παρόμοια πειράματα με τα ίδια ανεπιτυχή αποτελέσματα, αλλά και η πεποίθηση του Faraday ότι, παρά τη δική του αποτυχία να ανακαλύψει μία σχέση επιρροής ανάμεσα στο μαγνητικό πεδίο και το φάσμα, αυτή η σχέση υπήρχε, ο Zeeman αποφάσισε να επαναλάβει το πείραμα. Αυτή τη φορά η πειραματική διάταξη αποτελούνταν από ένα ηλεκτρομαγνήτη ανάμεσα στους πόλους

του οποίου ήταν τοποθετημένος ένας καυστήρας Bunsen, ο οποίος τροφοδοτούνταν με ασβέστη εμποτισμένο με αλάτι. Ο Zeeman παρατήρησε ότι με τον ηλεκτρομαγνήτη εκτός λειτουργίας οι γραμμές D του νατρίου εμφανίζονταν στενές και ευδιάκριτες. Αντιθέτως, όταν ετίθετο σε λειτουργία οι γραμμές διευρύνονταν. Τα ίδια αποτελέσματα παρατηρήθηκαν και στην περίπτωση των γραμμών λιθίου, ενώ, όταν ο καυστήρας αντικαταστάθηκε με φλόγα από φωταέριο που τροφοδοτούνταν με οξυγόνο το πλάτος τους έφτανε ακόμη και σε τετραπλάσιο μέγεθος από το αρχικό (Arabatzis, 1992: 369-372. Baly, 1905: 450. McGucken, 1969: 194-196).

Το φαινόμενο της διεύρυνσης των φασματικών γραμμών, ωστόσο, δεν ήταν κάτι πρωτόγνωρο, καθώς την ίδια επίδραση πάνω στις φασματικές γραμμές είχε τόσο η αύξηση της θερμοκρασίας, όσο και η αύξηση της πίεσης. Ο Zeeman, ο οποίος το γνώριζε αυτό, για να αποκλείσει το ενδεχόμενο η διεύρυνση, την οποία ο ίδιος παρατηρούσε, να οφείλεται σε κάποιον άλλο παράγοντα πέραν της επίδρασης του μαγνητικού πεδίου, εκτέλεσε ένα πείραμα προσαρμόζοντας την πειραματική του διάταξη, έτσι ώστε να εξαλείφεται η επίδραση αυτών των παραγόντων. Έτσι, ένας πορσελάνινος σωλήνας κλειστός και από τις δύο πλευρές, τοποθετήθηκε οριζόντια ανάμεσα στους πόλους του ηλεκτρομαγνήτη και κάθετα ως προς την κατεύθυνση του ηλεκτρομαγνητικού πεδίου. Χρησιμοποιώντας μία ειδική συσκευή ο Zeeman ήταν σε θέση να κρατά τη θερμοκρασία του σωλήνα χαμηλή. Αφού τοποθέτησε ένα κομμάτι νατρίου μέσα στο σωλήνα, αύξησε τη θερμοκρασία μέσω του καυστήρα Bunsen, ενώ την ίδια στιγμή το φως που εκπεμπόταν από μία ηλεκτρική λάμπα διέτρεξε όλο το μήκος του σωλήνα. Η καύση του νατρίου έδωσε το φάσμα απορρόφησής του, καθώς και τις γραμμές νατρίου D, οι οποίες, εξαιτίας της διαφορετικής πυκνότητας του ατμού στα διάφορα τμήματα του σωλήνα, παρουσίασαν μία ασυμμετρία στο πάχος τους. Η δημιουργία μαγνητικού πεδίου προκάλεσε τη διεύρυνση των γραμμών, οι οποίες επιπλέον έγιναν και πιο σκούρες. Όταν ο ηλεκτρομαγνήτης τέθηκε εκτός λειτουργίας, οι γραμμές επανήλθαν στην αρχική τους κατάσταση. Εν συνεχεία, και προκειμένου να επιτύχει την εμφάνιση ομοιόμορφων σε πλάτος γραμμών, ο Zeeman προσπάθησε να επιτύχει ομοιόμορφη πίεση και θερμοκρασία σε όλο το μήκος του σωλήνα. Για το σκοπό αυτό χρησιμοποίησε ένα μικρότερο σε μήκος σωλήνα, τον οποίο θέρμανε με ένα καμινέτο, ενώ ταυτόχρονα τον περιέστρεφε. Πράγματι οι γραμμές εμφανίστηκαν ομοιόμορφες αυτή τη φορά, ενώ η ενεργοποίηση του μαγνητικού πεδίου επέφερε τα ίδια αποτελέσματα με πριν, γεγονός που τον οδήγησε

στο συμπέρασμα ότι η διεύρυνση των γραμμών οφείλονταν αποκλειστικά στην επίδραση του μαγνητισμού (Arabatzis, *ό.π.*: 372-376).

Όντας, λοιπόν, πεπεισμένος ότι η διεύρυνση των γραμμών ήταν ένα μαγνητικό φαινόμενο στράφηκε στην ηλεκτρομαγνητική θεωρία του H. A. Lorentz ως την πλέον κατάλληλη για τη φυσική ερμηνεία του. Σύμφωνα με αυτή γύρω από κάθε άτομο περιστρέφονταν ηλεκτρικά φορτισμένα σωματίδια, τα «ιόντα», όπως τα αποκαλούσε. Όλα τα ηλεκτρικά φαινόμενα, ανάμεσα στα οποία και το φως, προκαλούνταν από τις ταλαντώσεις αυτών των σωματιδίων, οι οποίες μεταδίδονταν στον αιθέρα. Σύμφωνα με τη θεωρία του Lorentz, το μαγνητικό πεδίο προκαλούσε αλλαγές στις περιόδους ταλάντωσης αυτών των «ιόντων». «Ο καθηγητής Lorentz, στον οποίο γνωστοποίησα αυτές τις σκέψεις», έλεγε ο Zeeman, «είχε την ευγένεια να με ενημερώσει αμέσως για τον τρόπο με τον οποίο, σύμφωνα με τη θεωρία του, η κίνηση ενός ιόντος μέσα σε ένα μαγνητικό πεδίο πρέπει να υπολογίζεται και μου επεσήμανε ότι, εάν η εξήγηση που προκύπτει από τη θεωρία του είναι αληθής, τα άκρα των φασματικών γραμμών θα πρέπει να είναι κυκλικά πολωμένα» (Παρατίθεται στο McGucken, *ό.π.*: 197-198). Ο Zeeman θέλοντας να ελέγξει πειραματικά την ορθότητα της υπόθεσης του Lorentz, παρατήρησε σε ορθή γωνία τις γραμμές του νατρίου μέσα από τρύπες που άνοιξε στους πόλους του ηλεκτρομαγνήτη. Χρησιμοποιώντας ένα πρίσμα Nicol μπορούσε κάθε φορά να παρατηρεί είτε τις αριστερόστροφα κυκλικά πολωμένες γραμμές, είτε τις δεξιόστροφα πολωμένες, επιβεβαιώνοντας τη θεωρία του Lorentz. Από αυτήν, επίσης, προέκυπτε ότι η χρήση ενός ισχυρότερου μαγνητικού πεδίου θα έκανε τις διευρυμένες γραμμές να εμφανίζονται χωρισμένες σε δυάδες ή τριάδες. Ο Zeeman το επιβεβαίωσε και αυτό πειραματικά το 1897 αποδεικνύοντας την ορθότητα της θεωρία του Lorentz (McGucken, *ό.π.*: 198. Baly, *ό.π.*: 450-452).

2. Η ΣΗΜΑΣΙΑ ΤΗΣ ΑΚΡΙΒΕΙΑΣ

Η κρατική πειθαρχία, ο έλεγχος και η αυστηρή παρακολούθηση αποτέλεσαν τα θεμελιώδη ιδανικά πάνω στα οποία συγκροτήθηκε η κοινωνία του 19^{ου} αιώνα. Στο πλαίσιο αυτής της κουλτούρας η ακρίβεια των μετρήσεων, η ανάγκη για ακριβή δεδομένα και η αναζήτηση σταθερών κατανοήθηκαν, όχι μόνο ως βασικές επιστημονικές αρχές, αλλά απέκτησαν και την υπόσταση ηθικών αξιών, οι οποίες αποτελούσαν εγγύηση της ακεραιότητας και ορθότητας ολόκληρου του κοινωνικού οικοδομήματος, αλλά και της συνέχειάς του στο χρόνο. Χαρακτηριστικός αυτής της κουλτούρας είναι ο τρόπος με τον οποίο ο James Walvin περιγράφει την αντίληψη που είχε η εποχή εκείνη για τη μέτρηση του χρόνου με ακριβή μηχανικά μέσα: «επιμέλεια, καλό μέτρημα του χρόνου και καλή συμπεριφορά ανταμείβονταν. Ο χρόνος που είχε μετρηθεί από τη μηχανή, όχι αυτός που υπαγόρευε ο ήλιος ή οι εποχές, είχε επιβάλει μία διαφορετική και εντελώς νέα πειθαρχία στο βρετανικό λαό» (Παρατίθεται στο Schaffer, 1992: 25). Επίσης, ενδεικτική της μεγάλης εκτίμησης, της οποίας έχαιρε η ακρίβεια των μετρήσεων τον 19^ο αιώνα, είναι η άνθιση που γνώρισε η επιστήμη της μετρολογίας την περίοδο εκείνη, η οποία εκφράστηκε, κυρίως, μέσα από την ίδρυση πολλών μετρολογικών ιδρυμάτων, κυρίως προς το τέλος του αιώνα, όπως για παράδειγμα το Board of Trade, το Kew Observatory (υπεύθυνος του οποίου ήταν ένας από τους μεγαλύτερους υπέρμαχους της ακριβούς μέτρησης, ο Balfour Stewart), το Royal Observatory, αλλά και ένα εργαστήριο ακριβών μετρήσεων που λειτουργούσε μέσα στο πανεπιστήμιο του Cambridge (Aubin, 2002: 617. Schaffer, 1992: 25, 27).

Την ίδια εποχή η φυσική είχε αρχίσει να κατανοείται ως εργαστηριακή επιστήμη με σαφή προσανατολισμό τις ακριβείς μετρήσεις, οι οποίες θεωρούνταν από πολλούς φυσικούς της εποχής ως το μόνο μέσο επίτευξης της αληθινής γνώσης, στο πλαίσιο της οποίας η πρόοδος επιτυγχανόταν από την όλο και μεγαλύτερη ακρίβεια με την οποία μετρούνταν οι φυσικές σταθερές. Σαφή έκφραση αυτής της κατάστασης αποτελεί ένα ρητό που συνήθιζε να λέει ο λόρδος Kelvin ότι, όταν μπορείς να μετρήσεις αυτό για το οποίο μιλάς, μόνο τότε το γνωρίζεις πραγματικά (Widmalm, 2002: 655, 669). Και ο Maxwell, όμως, περιέγραψε αυτήν την τάση στην φυσική σε μία ομιλία του τού 1871 λέγοντας ότι, επειδή «τα σύγχρονα πειράματα ... αποτελούνται, κυρίως, από μετρήσεις», είχε δημιουργηθεί η γενική πεποίθηση ότι «σε

λίγα χρόνια όλες οι μεγάλες φυσικές σταθερές, θα έχουν υπολογιστεί προσεγγιστικά και ότι η μόνη ενασχόληση, η οποία θα μείνει τότε στους άνδρες της επιστήμης θα είναι να συνεχίσουν αυτές τις μετρήσεις στο επόμενο δεκαδικό σημείο» (Παρατίθεται στο Schaffer, *ό.π.*: 25). Επίσης, το 1890 ο σουηδός φιλόσοφος Viktor Rydberg ανέφερε χαρακτηριστικά ότι «ο κόσμος των πραγμάτων είναι για εμάς ο κόσμος των ποσοτήτων [...]. Το βασικό καθήκον της φυσικής επιστήμης είναι, κατά τη γνώμη μου, να ανάγει όλες τις ποιότητες σε ποσότητες, όλα τα φαινόμενα σε πραγματικότητα» (Παρατίθεται στο Widmalm, *ό.π.*: 669). Όπως, άλλωστε, είδαμε και στο προηγούμενο κεφάλαιο, ήταν η επίτευξη μεγαλύτερης ακρίβειας φασματικών μετρήσεων που επέτρεψε στον σουηδό καθηγητή μαθηματικών και φυσικής Janne Rydberg και σε άλλους, πριν και μετά από αυτόν, τη διατύπωση μαθηματικών νόμων που περιέγραφαν τις φασματικές δομές (Leone και Robotti, 2000: 242).

Σ' αυτό το πλαίσιο αναζήτησης μιας σταθερής βάσης από ακριβείς μετρήσεις που θα επέτρεπε τη μετατροπή της φασματοσκοπίας σε ακριβή επιστήμη πρέπει να αναζητήσουμε την αιτία για την τάση που δημιουργήθηκε, κυρίως, από το 1861, αλλά και νωρίτερα, για την σύνταξη φασματικών χαρτών (Maier, 1980: 166).

2.1 Η ΧΑΡΤΟΓΡΑΦΗΣΗ ΤΟΥ ΟΡΑΤΟΥ ΚΑΙ ΤΟΥ ΥΠΕΡΙΩΔΟΥΣ ΦΑΣΜΑΤΟΣ

Όπως έχουμε ήδη αναφέρει στο προηγούμενο κεφάλαιο, ο πρώτος χάρτης του ορατού ηλιακού φάσματος σχεδιάστηκε από τον Joseph Fraunhofer το 1815. Ο Fraunhofer εκτός από τη χάραξη των βασικών ηλιακών γραμμών, είχε επινοήσει και ένα σύστημα αναφοράς σε αυτές χρησιμοποιώντας τα κεφαλαία γράμματα από το Α έως το Η, καθώς και τα μικρά γράμματα a και b της αλφαβήτου για να τις συμβολίσει. Παρά το γεγονός ότι ο χάρτης αυτός είχε σχεδιαστεί από τον Fraunhofer με μεγάλη προσοχή και επιμέλεια, χαρακτηριζόταν, ωστόσο, από ένα βαθμό αυθαιρεσίας, ο οποίος οφειλόταν, κυρίως, στον καθαρά πρακτικό σκοπό για τον οποίο είχε σχεδιαστεί. Ο Fraunhofer μάλλον, όπως και ο Wollaston πριν από αυτόν, θεωρούσε τις φασματικές γραμμές ως τα όρια των χρωμάτων. Έτσι, λοιπόν, η καταγραφή αυτών των γραμμών σε ένα χάρτη αποσκοπούσε στο να δώσει στους οπτικούς της εποχής εκείνης μία συνοπτική εικόνα του συνόλου αυτών των ορίων

των βασικών χρωμάτων, διευκολύνοντας τους, κατ' αυτόν τον τρόπο, στον ακριβέστερο προσδιορισμό των δεικτών διάθλασης για κάθε χρώμα, βελτιώνοντας, κατ' αυτόν τον τρόπο, τις οπτικές ιδιότητες των γυαλιών που κατασκεύαζαν. Ο χάρτης του Fraunhofer παρέμεινε αναντικατάστατος για περίπου πενήντα χρόνια, οπότε και η ανάπτυξη της φασματοσκοπίας δημιούργησε την ανάγκη για όλο και περισσότερο λεπτομερείς χάρτες βασισμένους σε όλο και ακριβέστερες μετρήσεις (Hentschel, 2000β: 57-58. Brand, 1995: 47).

Εν τω μεταξύ, ωστόσο, κατά διαστήματα γίνονταν απόπειρες για τη σύνταξη κάπως πιο βελτιωμένων εκδόσεων του χάρτη του Fraunhofer. Η πρώτη τέτοιου είδους προσπάθεια έγινε το 1830 από τον David Brewster, εξαιτίας της ασυμφωνίας που διαπίστωσε ανάμεσα στις δικές του παρατηρήσεις του ηλιακού φάσματος και του φάσματος του αερίου νιτρικού οξέως και στο χάρτη του Fraunhofer. Για τις ανάγκες του εγχειρήματός του ο Brewster χρησιμοποίησε ένα αχρωματικό τηλεσκόπιο πέντε ποδών που είχε μία σχισμή διπλάσια σε μέγεθος από εκείνη του τηλεσκοπίου του Fraunhofer, καθώς και τετραπλάσια δύναμη ανάλυσης που του επέτρεψε να σχεδιάσει ένα χάρτη τετραπλάσιας κλίμακας συγκριτικά με εκείνον του Fraunhofer, ενώ παράλληλα μερίμνησε, ώστε να ξανασχεδιάσει ορισμένα τμήματά του ακόμη και δώδεκα φορές μεγαλύτερα σε κλίμακα, εξαιτίας της πληθώρας νέων σκούρων γραμμών που είχε ανακαλύψει, χάρις στην ισχυρότερη ανάλυση που χρησιμοποίησε. Έτσι, ενώ ο Fraunhofer είχε καταγράψει στο χάρτη του μόλις 354 γραμμές από τις 560 που είχε παρατηρήσει, ο Brewster κατέγραψε συνολικά πάνω από 2000 γραμμές, λιγότερο ή περισσότερο έντονες. Ανάμεσα σε αυτές κατάφερε να εντοπίσει και εκείνες του αερίου νιτρικού οξέως, οι οποίες αποτέλεσαν και την αφορμή για το εγχείρημά του (Hentschel, 2000α: 81, 89). Αναφορικά με αυτές τις νέες γραμμές, ο Brewster είχε γράψει ότι «σε μία σύγκριση με τον μεγάλο χάρτη του Fraunhofer, οι βασικές γραμμές και τα χαρακτηριστικά θα αναγνωριστούν εύκολα, αλλά θα δούμε ότι κάθε τμήμα του φάσματος περιέχει γραμμές που λείπουν στο προγενέστερο σχέδιο και ότι αυτά τα τμήματα που ο Fraunhofer έχει σημειώσει με μία γραμμή αναλύονται σε ομάδες από φωτεινά διαστήματα που εναλλάσσονται με σκούρες γραμμές» (Παρατίθεται στο *ό.π.*: 89).

Η ανακάλυψη αυτών των επιπλέον γραμμών επέβαλε την ανάγκη για επέκταση του συστήματος συμβολισμού που είχε επινοήσει ο Fraunhofer, ώστε να τις συμπεριλάβει. Ο Brewster στο ήδη υπάρχον αλφαβητικό σύστημα αναφοράς του Fraunhofer χρησιμοποίησε τους φυσικούς αριθμούς για να συμβολίσει τις διακόσιες

πιο έντονες γραμμές (από το σύνολο των νέων γραμμών που είχε ανακαλύψει), οι οποίες ήταν τοποθετημένες ενδιάμεσα των βασικών γραμμών του Fraunhofer. Έτσι, για παράδειγμα ο συμβολισμός D_1 αναφερόταν στην πρώτη σκούρα γραμμή δίπλα στη κίτρινη γραμμή D. Πέραν της έλλειψης ακρίβειας, αυτό το σύστημα αναφοράς παρουσίαζε ακόμη ένα μειονέκτημα που ήταν συνέπεια της συνεχούς ανακάλυψης νέων φασματικών γραμμών: την αδυναμία συμβολισμού των καινούργιων γραμμών που θα ανακαλύπτονταν ενδιάμεσα των ήδη γνωστών στις οποίες είχε ήδη αποδοθεί ήδη ένας συμβολισμός. Το πρόβλημα αυτό προσπάθησε να το ξεπεράσει ο Stokes προτείνοντας μία παραλλαγή του αλφαριθμητικού συστήματος του Brewster, η οποία του επέτρεπε να προσδιορίζει τη θέση μίας συγκεκριμένης φασματικής γραμμής ανάμεσα σε ένα οποιοδήποτε ζεύγος γραμμών Fraunhofer. Διαιρώντας, λοιπόν, την απόσταση ανάμεσα σε δύο γραμμές Fraunhofer σε 100 ίσα μέρη έγραφε για παράδειγμα 'D27E' για να αναφερθεί στην 27^η γραμμή μετά την γραμμή D, ενώ ο συμβολισμός $GH\frac{1}{2}$ αναφερόταν στη θέση που βρισκόταν 50 μονάδες μετά την τελευταία γραμμή H του διαστήματος G – H (Hentschel, 2000_a: 41).

Παρόμοιες προσπάθειες σχεδίασης λεπτομερέστερων εκδόσεων του φασματικού χάρτη του Fraunhofer επιχειρήθηκαν και από άλλους φυσικούς και χημικούς, οι οποίοι ασχολούνταν με τη φασματοσκοπία, με σκοπό την εξυπηρέτηση των συγκεκριμένων σε κάθε περίπτωση ερευνητικών τους αναγκών. Τέτοιου είδους εγχείρημα ήταν και η έκδοση δύο χρωματιστών χαρτών από τον άγγλο χημικό William Allen Miller (1817-1870), ο οποίος χρησιμοποίησε τις γραμμές Fraunhofer ως σημεία αναφοράς για να σχεδιάσει με αρκετή ακρίβεια τις σχετικές θέσεις και αποστάσεις των μεταλλικών φασμάτων που είχε ανακαλύψει στα πειράματά του. Οι χάρτες του Miller δεν διέφεραν σημαντικά από εκείνον του Fraunhofer. Αποτελούνταν από πέντε ζώνες: μία κόκκινη, μία πορτοκαλί, μία κίτρινη, μία πράσινη και μία μπλε, οι οποίες από το B έως το F συνέπιπταν με τις αντίστοιχες του Fraunhofer. Ο Miller απεικόνισε, επίσης, τις φασματικές γραμμές και ζώνες, καθώς και την ένταση τους γραμμοσκιάζοντας, περισσότερο ή λιγότερο έντονα, τις περιοχές στις οποίες τις είχε τοποθετήσει. Το σημαντικό στην περίπτωση του Miller είναι ότι είχε επίγνωση του αυθαίρετου χαρακτήρα των χαρτών του για την οποία, μάλιστα, επιστούσε την προσοχή σε όσους τους χρησιμοποιούσαν λέγοντας ότι: «καμιά αξίωση για ακρίβεια δεν γίνεται σ' αυτά τα σκίτσα· αποσκοπούν, απλώς, στο να μεταφέρουν μία ιδέα της γενικής θέσης και ομαδοποίησης των γραμμών [...] η σύγκριση, αν και όχι αυστηρά ακριβής, είναι, όμως, πολύ κοντά στο να είναι τέτοια

και είναι απολύτως επαρκής για το σκοπό μου» (Παρατίθεται στο Hentschel: *ό.π.*). Από την άλλη μεριά, όμως, αυτός ο τρόπος απεικόνισης των φασμάτων από τον Miller που χαρακτηριζόταν από τη μέριμνα για την αναπαράσταση και των ποιοτικών χαρακτηριστικών των φασμάτων, όπως οι μεταξύ τους αποστάσεις και οι σχετικές τους εντάσεις, υιοθετήθηκε από πολλούς μεταγενέστερους μελετητές (Hentschel, 2000_α : 42, 44).

Υπήρχαν, ωστόσο, και αρκετοί, οι οποίοι δεν συμμερίζονταν το ενδιαφέρον του Miller για τις λεπτομερείς φασματικές απεικονίσεις. Έτσι, τρία χρόνια αργότερα, το 1848 ο χημικός John William Draper (1811-1882) αρκέστηκε σε μία απλή αναπαράσταση των συνεχών φασμάτων φλόγας που μελετούσε με τη μορφή ορθογώνιων λωρίδων. Ενώ, το 1851 ο γάλλος καθηγητής φυσικής Antoine-Philibert Masson (1806-1860) κατέγραψε σε μορφή πίνακα τις πληροφορίες σχετικά με τη θέση, την έκταση του χρώματος και την ένταση των βασικών γραμμών των φασμάτων σπινθήρα των μετάλλων που μελετούσε. Την ίδια τακτική της καταγραφής των φασματικών γραμμών σε πίνακες ακολούθησε, επίσης, ο γιατρός David Alter (1807- 1881), ο οποίος, αφού πρώτα σχεδίασε ένα πίνακα των επτά βασικών χρωμάτων του Νεύτωνα, κατέγραψε με τη μορφή κάθετων γραμμών σε ένα πίνακα τις φασματικές γραμμές ή ζώνες δώδεκα χημικών στοιχείων που εμφανίζονταν σε κάθε χρωματική ζώνη. Αυτή η συμβολική αναπαράσταση των φασματικών γραμμών συμπληρωνόταν από ένα συνοδευτικό κείμενο που περιείχε λεκτικές περιγραφές των γραμμών, οι οποίες προσδιόριζαν τα ποιοτικά τους χαρακτηριστικά. Έτσι, εκφράσεις όπως «αμυδρή κίτρινη γραμμή» και «μία πολύ φωτεινή ζώνη στο πορτοκαλί, μία από κίτρινο και μία πράσινη – δύο αμυδρές ζώνες στο μπλε που δεν εμφανίζονται πάντα» χρησιμοποιήθηκαν για να περιγράψουν τις εν λόγω γραμμές (*ό.π.*: 39-41, 43-44). Στις αρχές της δεκαετία του 1860, ωστόσο, η ανάγκη για αυστηρότερες αναπαραστάσεις των φασμάτων των ουσιών οδήγησε στη σχεδίαση και δημοσίευση λεπτομερέστερων και ακριβέστερων φασματικών χαρτών.

Έτσι, όταν το 1860 οι Bunsen και Kirchhoff δημοσίευσαν το άρθρο τους πάνω στα φάσματα των αλκαλικών μετάλλων και γαιών, το συνόδευσαν με ένα χάρτη, ο οποίος αποτέλεσε το πρότυπο για τους χάρτες αυτού του είδους, αλλά και το φασματικό χάρτη που αναπαρήχθη περισσότερο από όλους τους άλλους κατά το δεύτερο μισό του 19^{ου} αιώνα. Το σημαντικό στη περίπτωση του εν λόγω χάρτη που αποτελεί το στοιχείο που τον διαφοροποιεί από όλους τους προγενεστέρους του ήταν ότι για τη σχεδίαση του χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά ως οδηγός μία αριθμητική

κλίμακα. Επρόκειτο για μία διάφανη αριθμητική κλίμακα τοποθετημένη στην σχισμή ενός τρίτου σωλήνα σκόπευσης, ο οποίος ήταν τοποθετημένος μπροστά από μία από τις πλευρές του πρίσματος που χρησιμοποιούνταν για την ανάλυση του φωτός της φλόγας. Έτσι, η εμφάνιση του φάσματος φλόγας συνοδευόταν από την ταυτόχρονη παρουσία μίας αριθμητικής κλίμακας. Η κλίμακα αυτή, αν και έπαιξε σημαντικό ρόλο στη σχεδίαση των θέσεων των φασματικών γραμμών, χρησιμεύοντας ως σημείο αναφοράς, δεν έπαυε να είναι παντελώς αυθαίρετη. Ο Bunsen, ο οποίος ήταν αυτός που σχεδίασε το χάρτη, είχε, απλώς, αποδώσει την τυχαία τιμή 50 στην πιο ευδιάκριτη γραμμή όλων των φασμάτων, τη γραμμή D, και ξεκινώντας με αυτήν ως δεδομένη σχεδίασε τις σχετικές θέσεις των υπολοίπων φασματικών γραμμών. Ως εκ τούτου και οι λοιπές μονάδες της κλίμακας ήταν εξίσου αυθαίρετες, όχι μόνο γιατί η ακρίβειά τους ήταν συνάρτηση της ακρίβειας της αρχικής μονάδας, αλλά και γιατί η θέση τους εξαρτόταν σε μεγάλο βαθμό από το είδος των πρισμάτων που χρησιμοποιούνταν για την παρατήρησή τους. Αφού, λοιπόν, ο βαθμός πρισματικής διάχυσης διαφέρει ανάλογα με το πρίσμα, δύο φασματοσκόπια με διαφορετικού είδους πρίσματα θα έδειχναν τις υπό παρατήρηση γραμμές σε διαφορετικές θέσεις. Έτσι, λοιπόν, οι Bunsen και Kirchhoff, αν και αξιοποίησαν την αριθμητική κλίμακα ως ένα μέσο αναφοράς για τη σχεδίαση των γραμμών, δεν θεώρησαν εξίσου αναγκαία την δημοσίευσή της ως αναπόσπαστου πληροφοριακού δεδομένου της φωτογραφίας του φάσματος που συνόδευε το δημοσιευμένο τους άρθρο (Hentschel, 2000_α : 49-50. Hentschel, 2000_β: 59-60).

Δεν συνέβη το ίδιο, ωστόσο, και με τον δεύτερο χάρτη που σχεδίασε ο Bunsen με τον οποίο αποσκοπούσε στο να αποδώσει με μεγαλύτερη πιστότητα τα ποιοτικά χαρακτηριστικά των φασμάτων. Για τη σχεδιάσή του χρησιμοποίησε ακριβώς την ίδια αυθαίρετη κλίμακα που είχε χρησιμοποιήσει και στον πρώτο χάρτη με τη διαφορά ότι αυτή τη φορά δεν την παρέλειψε από τον δημοσιευμένο χάρτη. Έχοντας, λοιπόν, ως σημείο αναφοράς την αριθμητική κλίμακα, ο Bunsen αποτύπωσε στο χαρτί τις φασματικές γραμμές που παρατηρούσε μέσα από το φασματοσκόπιο του τραβώντας μαύρες γραμμές στο σημείο της κλίμακας που είχαν εμφανιστεί. Εάν επρόκειτο για ζώνη ή συνεχές φάσμα ο Bunsen την απέδιδε μαυρίζοντας ένα κομμάτι πάνω στο χαρτί ανάλογου πλάτους, όσο και η ζώνη ή το συνεχές φάσμα που παρατηρούσε. Την ένταση την απέδιδε συμβολικά αυξομειώνοντας το μήκος των γραμμών: όσο πιο μακριά η γραμμή, τόσο πιο μεγάλης έντασης ήταν, όπως παρατηρήθηκε στο φασματοσκόπιο και το αντίστροφο (Hentschel, 2000_α : 51).

Παρά το γεγονός ότι οι Bunsen και Kirchhoff αναγνώριζαν το συμβατικό χαρακτήρα των αριθμητικών κλιμάκων που χρησιμοποιούσαν στα σχέδιά τους, αποδέχονταν τη χρησιμότητά τους σε πρακτικό επίπεδο ως βοηθημάτων για την εύκολη αναφορά στα διάφορα τμήματα του φάσματος. Άλλοι, όμως, ερευνητές, και περισσότερο οι χημικοί, έτειναν να αγνοούν αυτήν την πληροφορία και εξελάμβαναν τις τιμές που διάβαζαν πάνω σε αυτές τις κλίμακες ως απόλυτες αξιοποιώντας τις, μάλιστα, στις πειραματικές τους έρευνες. Ενδεικτική περίπτωση αποτελεί ο χημικός Alexander Mitscherlich (1836-1918), ο οποίος προκειμένου να αποδείξει ότι τα φάσματα των μετάλλων ήταν διαφορετικά από εκείνα των ενώσεών τους αντιπαρέβαλε, απλώς, τους φασματικούς τους χάρτες εναποθέτωντας τον ένα πάνω στον άλλο. Για τις ανάγκες της δικής του χαρτογράφησης των φασμάτων δεν αρκέστηκε, απλώς, σε μία τεχνική απεικόνιση, αλλά συνδυάζοντας διαφορετικές τεχνικές, όπως αυτές που είχε εισάγει ο Bunsen, προσπάθησε αξιοποιώντας τα πλεονεκτήματα της κάθε μίας να αποκτήσει το ακριβέστερο δυνατό αποτέλεσμα. Επιπλέον, βασιζόμενος στις παρατηρήσεις των χαρτών του των μεταλλικών ενώσεων παρατήρησε μετρώντας τις μονάδες που χώριζαν τις βασικές φασματικές γραμμές των διαφόρων ενώσεων ενός μετάλλου πάνω στην κλίμακα, μία κανονικότητα στον τρόπο με τον οποίο μεταβάλλονταν οι αποστάσεις τους, γεγονός που τον οδήγησε στο συμπέρασμα ότι οι εν λόγω γραμμές μετατοπίζονταν προς τα δεξιά ανάλογα με τα ατομικά βάρη των ενώσεών τους. Το ενδιαφέρον στην περίπτωση του Mitscherlich ήταν πως με τις αλληπάλληλες συγκρίσεις των διαφόρων ειδών φασματικών χαρτών, κατάφερε να αποκτήσει μία όσο το δυνατόν μεγαλύτερη ακρίβεια, όσον αφορά στις θέσεις των φασματικών γραμμών, δείχνοντας κατ' αυτόν τον τρόπο πως, όχι μόνο τα ποιοτικά, αλλά και τα ποσοτικά στοιχεία ενός φασματικού χάρτη είχαν μεγάλη σημασία για έναν ερευνητή, γεγονός που καθιστούσε την παρουσία της αριθμητικής κλίμακας αναπόσπαστο κομμάτι των φασματικών αναπαραστάσεων (Hentschel, 2000_a : 52-53).

Την ίδια χρονιά, το 1861, ο Kirchhoff ανέλαβε το εγχείρημα της σχεδίασης και έκδοσης ενός χάρτη του ηλιακού φάσματος μεγάλης κλίμακας, ο οποίος αποτελεί και τον πρώτο χάρτη του είδους του που έφερε στην δημοσιευμένη του εκδοχή την αριθμητική κλίμακα που χρησιμοποιήθηκε για τη σχεδιάσή του. Για τις ανάγκες του χάρτη του, ο Kirchhoff χρησιμοποίησε έναν εξοπλισμό αποτελούμενο από ένα φασματοσκόπιο και μία συστοιχία τεσσάρων πρισμάτων που του εξασφάλισαν μία αρκετά μεγάλη διάχυση φωτός και του επέτρεπαν να παρατηρήσει μία αρκετά μεγάλη

έκταση του ηλιακού φάσματος με σχετικά μεγάλη λεπτομέρεια και ένταση. Ο Kirchhoff, αρχικά, δημοσίευσε μόνο ένα πρώτο τμήμα του ηλιακού χάρτη που περιελάμβανε τις περιοχές περίπου γύρω από το D έως και λίγο μετά το F, ενώ το 1862 δημοσίευσε μία συμπληρωματική έκδοση του αρχικού χάρτη που περιελάμβανε την προέκτασή του και προς τα δύο άκρα, δηλαδή περίπου έως τη γραμμή Fraunhofer A, το όριο της κόκκινης περιοχής του φάσματος και από την αντίθετη κατεύθυνση έως το σημείο G. Ο Kirchhoff συμπλήρωσε το χάρτη του προσαρτώντας στην πάνω μεριά του σχεδίου του μία αυθαίρετη αριθμητική κλίμακα αναφοράς, η οποία χώριζε το χάρτη σε χιλιοστά. Ξεκινώντας, λοιπόν, όπως και ο Bunsen πριν από αυτόν, από το αυθαίρετα επιλεγμένο σημείο D στο οποίο απέδωσε την τιμή 1000, ο Kirchhoff κατέγραψε τις βασικές γραμμές του ηλιακού φάσματος έως το 2250, λίγο μετά τη γραμμή F. Ενώ στο χάρτη του 1862 είχε αποδώσει την τιμή 381 για το σημείο κοντά στο A και την τιμή 2875 για το σημείο κοντά στο G. Ο ρόλος της κλίμακας πάνω στον χάρτη ήταν, όπως παραδεχόταν και ο ίδιος, καθαρά πρακτικός: ένα σύστημα ονοματολογίας των γραμμών για την εύκολη και γρήγορη ταυτοποίησή τους (Hentschel, 2000_α: 53-55, 82. Hentschel, 2000_β: 61-63).

Εκτός από τον αυθαίρετο χαρακτήρα της κλίμακας που τον συνόδευε, ο χάρτης του Kirchhoff αντιμετώπιζε και άλλα προβλήματα, όσον αφορά στο θέμα της ακρίβειας, το σημαντικότερο από τα οποία ήταν ότι τα τυπωμένα αντίγραφα του χάρτη διέφεραν, εξαιτίας τεχνικών δυσκολιών κατά τη διάρκεια της εκτύπωσης, τόσο μεταξύ τους, όσο και σε σχέση με το πρωτότυπο, κυρίως, όσον αφορά στις θέσεις των φασματικών γραμμών, οι οποίες στα διάφορα αντίγραφα εμφανίζονταν ελαφρώς μετατοπισμένες. Επίσης, η ίδια αιτία ευθυνόταν και για αλλοιώσεις σε κάποια από τα ποιοτικά χαρακτηριστικά ορισμένων γραμμών, όπως για παράδειγμα το πλάτος τους. Χαρακτηριστική ήταν η περίπτωση του πλάτους των γραμμών της ζώνης A, των οποίων η γενικότερη απεικόνιση ήταν «άθλια παραμορφωμένη», σύμφωνα με την έκφραση του Piazzì Smyth αρκετά χρόνια αργότερα (Hentschel, 2000_α: 126-127).

Πέραν του καθαρά συμβατικού χαρακτήρα της, ωστόσο, η κλίμακα του Kirchhoff βρήκε μεγάλη απήχηση στην επιστημονική κοινότητα της εποχής, από την οποία γρήγορα έγινε αποδεκτή, για πρακτικούς, κυρίως, λόγους, αφού, αν και αυθαίρετη η ίδια, θα μπορούσε να παρέχει κάποια αντικειμενική βάση συζήτησης μεταξύ των επιστημόνων της εποχής, αν γινόταν από όλους αποδεκτή ως ένα κοινό σύστημα αναφοράς για τις φασματικές γραμμές. Ενδεικτικό αυτού είναι το σχόλιο ενός ανώνυμου κριτή της αγγλικής μετάφρασης του άρθρου του Kirchhoff το 1862, ο

οποίος ανέφερε ότι «τουλάχιστον προσωρινά, η κλίμακα του Kirchhoff είναι βέβαιο πως έχει υιοθετηθεί. Ολόκληρη η επιστήμη θα έπεφτε σε μεγάλη σύγχυση, εάν διαφορετικές κλίμακες, η κάθε μία με το δικό της μηδέν, υιοθετούνταν από διαφορετικούς παρατηρητές, όπως συμβαίνει με τα πολλά συστήματα μετρήσεων του μήκους. Πρόθυμα αποδοκιμάζουμε μία τέτοια διαδικασία» (Παρατίθεται στο Hentschel, 2002_a: 55).

Παρά το γεγονός ότι ο χάρτης του Kirchhoff, έστω και προσωρινά, όπως αναφέρεται στο παραπάνω απόσπασμα, έπαιξε το ρόλο ενός συστήματος αναφοράς για τις φασματικές γραμμές, το οποίο, έστω και κατά συνθήκη, είχε γίνει αποδεκτό από το σύνολο της επιστημονικής κοινότητας, δεν έπαυε, ωστόσο, εξαιτίας της αυθαίρετης κλίμακας στην οποία είχε βασιστεί, να είναι αρκετά δύσχρηστος για τους ερευνητές, οι οποίοι έπρεπε κάθε φορά να αντιπαραβάλλουν τις δικές τους μετρήσεις με εκείνες του χάρτη του Kirchhoff και να κάνουν τις ανάλογες συσχετίσεις προκειμένου να μπορέσουν να ταυτοποιήσουν τα φάσματά τους. Όσο, όμως, η φασματοσκοπία αναπτυσσόταν ως μία νέα μέθοδος χημικής ανάλυσης, τόσο μεγαλύτερη ήταν η ανάγκη αυτή να βασίζεται σε ακριβή δεδομένα, τα οποία θα γίνονταν καθολικώς αποδεκτά από το σύνολο της επιστημονικής κοινότητας. Αυτήν την έλλειψη αντικειμενικών δεδομένων, η οποία καθίσταται εμφανής στο απόσπασμα που παραθέσαμε παραπάνω, ήρθε να καλύψει η δημοσίευση ενός νέου χάρτη του ηλιακού φάσματος, λίγα χρόνια αργότερα, από τον Ångström, ο οποίος είχε αφιερώσει ένα μεγάλο μέρος της ερευνητικής του δουλειάς στη διεξαγωγή απόλυτων μετρήσεων της ηλιακής ακτινοβολίας (Maier, 1980: 166. Baly, 1905: 29. Widmalm, 2002: 654).

Ακολουθώντας το παράδειγμα του Kirchhoff, ο Ångström συνέταξε ένα χάρτη του ηλιακού φάσματος συνολικού μήκους 360 εκατοστών στον οποίο οι φασματικές γραμμές προσδιορίζονταν από τα μήκη κύματος τους. Ο χάρτης του Ångström, τον οποίο ο ίδιος ονόμασε *‘Το Κανονικό Ηλιακό Φάσμα’* και δημοσίευσε το 1868 ως τμήμα του άρθρου του *Recherches sur le Spectre Solaire*, κάλυπτε το σύνολο του ορατού φάσματος, δηλαδή, την περιοχή από το Α έως το Η και περιείχε συνολικά χίλιες περίπου φασματικές γραμμές. Ο Ångström μερίμνησε, ώστε ο προσδιορισμός των μηκών κύματος αυτών των γραμμών να γίνει με τη μέγιστη δυνατή ακρίβεια. Για το σκοπό αυτό χρησιμοποίησε τρία γυάλινα φράγματα περίθλασης, στα οποία, ακριβώς επειδή ο Ångström, αντίθετα από τον Kirchhoff, ήθελε να δημιουργήσει ένα αντικειμενικό σύστημα αναφοράς βασισμένο σε απόλυτες μετρήσεις, το πλάτος των

διαστημάτων καθορίστηκε με βάση το καθιερωμένο μέτρο μήκους της Ουψάλας. Για την αποφυγή λάθους ο Ångström είχε ζητήσει από τον μετρολόγο Henri Edward Tresca να ελέγξει το μήκος της ράβδου της Ουψάλας σε σχέση με εκείνη του Conservatoire des Arts et Métiers, όπου εργαζόταν ο Tresca, η οποία με τη σειρά της είχε ελεγχθεί σε σχέση με το *Mètre des Archives*. Ο Tresca ανέφερε στον Ångström ότι το μήκος της ήταν 999.81 χιλιοστά. Με βάση αυτό το μέτρο αναφοράς ο Ångström έκανε όλους τους υπολογισμούς των μηκών κύματος της κλίμακάς του. Η μονάδα που χρησιμοποίησε ο Ångström για να μετρήσει τα μήκη κύματος - η οποία προς τιμήν του πήρε το όνομά του - ήταν ίση με δέκα εκατομμυριοστά του χιλιοστού, ενώ οι μετρήσεις των μηκών κύματος έφταναν σε ακρίβεια δύο δεκαδικών ψηφίων. Το σύστημα αναφοράς του Ångström ήταν πολύ πιο εύχρηστο και πρακτικό από εκείνο του Kirchhoff, καθώς έδινε την δυνατότητα στους ερευνητές να υπολογίζουν τα μήκη κύματος των γραμμών των αγνώστων φασμάτων με μία απλή αντιπαραβολή του αγνώστου φάσματος με το ηλιακό και με τη χρήση στη συνέχεια της μεθόδου παρεμβολής με τα γνωστά μήκη κύματος των γραμμών του χάρτη του Ångström. Ο χάρτης του Ångström καθιερώθηκε ως το γενικώς αποδεκτό σύστημα αναφοράς για τα επόμενα δώδεκα χρόνια περίπου δίνοντας, κατ' αυτόν τον τρόπο, την δυνατότητα απευθείας σύγκρισης των πειραματικών αποτελεσμάτων που είχαν αποκτηθεί από διαφορετικούς ερευνητές. Για παρόμοιους λόγους διευκόλυνσης της εργαστηριακής πρακτικής ξεκίνησε μία διαδικασία μετατροπής των παλαιότερων κλιμάκων που συνόδευαν τους προγενέστερους πίνακες στη νέα κλίμακα του Ångström, μία πρακτική καθόλου πρωτόγνωρη δεδομένου ότι παλαιότερα, αλλά και μετέπειτα είχαν επιχειρηθεί ανάλογες μετατροπές, όποτε κάποιος νέος χάρτης κατάφερε να κερδίσει ευρεία αποδοχή (Maier, *ό.π.*: 166. Baly, *ό.π.*: 29. Hentschel, 2002_a: 57, 82).

Όμως, όσο ακριβής και αν ήταν ο χάρτης του Ångström δεν κατάφερε να ξεφύγει από την μοίρα των προγενέστερων χαρτών με τις αυθαίρετες κλίμακες, οι οποίοι αντικαθίσταντο κάθε φορά που ένας νέος χάρτης ακριβέστερος και λεπτομερέστερος δημοσιεύονταν. Έτσι, λοιπόν, η διαπίστωση λίγο αργότερα από τον αστρονόμο της Ουψάλας Daniel Lindhagen ότι η μέτρηση του Tresca ήταν λανθασμένη, καθώς το πραγματικό μήκος της ράβδου της Ουψάλας ήταν 999.94 χιλιοστά, υπονόμευσε σε ένα βαθμό την ακρίβεια της κλίμακας του Ångström, αφού όλες οι μετρήσεις μηκών κύματος ήταν λίγο μικρότερες από τις πραγματικές. Ο Ångström ακολουθώντας το πνεύμα της εποχής εκείνης, για την οποία η αναζήτηση των απόλυτων τιμών δεν ήταν αυτοσκοπός, καθώς μία σχετική ακρίβεια στις

μετρήσεις ήταν επαρκής για τις ανάγκες της φασματοσκοπικής ανάλυσης, δεν έσπευσε να διορθώσει το λάθος. Χρειάστηκε να περάσουν αρκετά χρόνια, ώσπου να αναθέσει, όπως, άλλωστε, συνηθιζόταν την εποχή εκείνη, στον βοηθό του Tobias Thalén να διορθώσει όλες τις μετρήσεις. Ο διορθωμένος πίνακας των μετρήσεων δημοσιεύτηκε το 1885 μετά τον αιφνίδιο θάνατο του Ångström και περιείχε επιπλέον τα μήκη κύματος των φασμάτων σπινθήρα και των σαράντα τεσσάρων τότε γνωστών μετάλλων, είχε, όμως, ελάχιστη απήχηση, καθώς είχαν, εν τω μεταξύ, δημοσιευτεί άλλες μετρήσεις μηκών κύματος, όπως αυτή του Hermann Carl Vogel (1841 – 1907) που δημοσιεύτηκε το 1879 και φημιζόταν για τις απόλυτες μετρήσεις μηκών κύματος που περιείχε και του βέλγου αστρονόμου Charles Fievez (1844 – 1890) το 1883 που χαρακτηριζόταν, όπως και εκείνος του Vogel, από την υψηλή του ανάλυση που ήταν τουλάχιστον τρεις φορές μεγαλύτερη από εκείνη που είχε χρησιμοποιήσει ο Ångström. Η κλίμακα, ωστόσο, που ήρθε να αντικαταστήσει οριστικά εκείνη του Ångström ως το καθιερωμένο σύστημα μηκών κύματος δημοσιεύτηκε τμηματικά, το 1886 και το 1888, από τον Henry Augustus Rowland (Brand, 1995: 47. Baly, *ό.π.*: 28-29. Hentschel, *ό.π.*: 57, 82-84, 141, 229. Maier, *ό.π.*).

Ο Rowland (1848 – 1901) ανήκε σε εκείνη την ομάδα ιδεαλιστών της εποχής του που πίστευαν ότι μία κατανόηση της φύσης βασισμένη πάνω σε ακριβείς μετρήσεις, θα μπορούσε να διασφαλίσει την προαγωγή της επιστήμης. Στο πλαίσιο αυτής της προσέγγισης, εάν η αναδυόμενη επιστήμη της φασματοσκοπίας ήθελε, σύμφωνα με τον Rowland, να αποκτήσει το κύρος μίας σοβαρής επιστημονικής δραστηριότητας, θα έπρεπε να θεμελιωθεί σε σταθερές και ακριβείς τιμές των μηκών κύματος. Έτσι, ο Rowland χρησιμοποιώντας ένα κοίλο φράγμα περιθλασης σχεδίασε ένα χάρτη του ηλιακού φάσματος μήκους είκοσι μέτρων, ο οποίος συνοδευόταν από αριθμητική κλίμακα και περιελάμβανε οκτακόσιες μετρήσεις ηλιακών ακτίνων και τετρακόσιες μετρήσεις τόξου. Οι μετρήσεις αυτές που ήταν οι ακριβέστερες που είχαν γίνει έως τότε με επιτρεπτό όριο λάθους που δεν ξεπερνούσε το 0.01 της μονάδας Ångström σε όλο το μήκος της κλίμακας, έγιναν με σημείο αναφοράς, όπως και στις περιπτώσεις προγενέστερων κλιμάκων, τις γραμμές D, αφού πρώτα επαναπροσδιορίστηκε το μήκος κύματός τους. Έτσι, καθορίστηκαν αρχικά τα μήκη κύματος δεκατεσσάρων γραμμών κατά μήκος όλου του φάσματος, οι οποίες εν συνεχεία χρησιμοποιήθηκαν για τον προσδιορισμό μέσω παρεμβολής των μηκών κύματος όλων των βασικών γραμμών του φάσματος. Όπως είναι φυσικό, τα μήκη κύματος της κλίμακας του Rowland είχαν τιμές, οι οποίες ήταν μεγαλύτερες από

εκείνες της κλίμακας Ångström – Thalén από 0.5 έως και 1.8 μονάδες Ångström ανάλογα με το τμήμα του φάσματος. Ο *Φωτογραφικός Χάρτης του Κανονικού Ηλιακού Φάσματος* του Rowland, αποτελούμενος από είκοσι χιλιάδες γραμμές, ήρθε να αντικαταστήσει το χάρτη του Ångström ως το καθιερωμένο σύστημα αναφοράς σε παγκόσμιο επίπεδο με την «κοινή συναίνεση», όπως χαρακτηριστικά αναφέρει ο Sweetnam, της επιστημονικής κοινότητας (Brand, *ό.π.*: 44-45, 49-50. Baly, *ό.π.*: 33-34, 39-40. Sweetnam, 1995: 289).

Την περίοδο που ο Rowland σχεδίαζε το χάρτη του ηλιακού φάσματος, δημοσιεύτηκαν παράλληλα μία σειρά από εναλλακτικούς φασματικούς χάρτες, οι οποίοι είτε βασίζονταν σε μετρήσεις αριθμών κύματος, αντί μηκών κύματος, των φασμάτων, είτε είχαν ως βάση τους το φάσμα του σιδήρου, αντί για το ηλιακό. Αυτοί οι χάρτες αποσκοπούσαν στην διευκόλυνση εκείνων των ερευνητών, οι οποίοι ασχολούνταν με περισσότερο θεωρητικά ζητήματα, όπως ήταν η μελέτη των φασματικών σειρών. Μία τέτοιου είδους κλίμακα σχεδιάστηκε τη δεκαετία του 1890 από τους γερμανούς καθηγητές Kayser και Runge, οι οποίοι για τις ανάγκες των ερευνών τους πάνω στις φασματικές σειρές ξεκίνησαν μία σειρά από μετρήσεις μηκών κύματος χρησιμοποιώντας ένα φράγμα περίθλασης του Rowland. Αντί, όμως, να χρησιμοποιήσουν ως σημείο αναφοράς τις γραμμές του ηλιακού φάσματος, χρησιμοποίησαν κάποιες από τις γραμμές του φάσματος τόξου του σιδήρου, με βάση τις οποίες υπολόγισαν τα μήκη κύματος των φασματικών γραμμών των υπολοίπων στοιχείων, τα οποία και κατέγραψαν σε πίνακες. Ακολουθώντας μία διαφορετική οπτική γωνία, ο σκοτσέζος αστρονόμος Charles Piazzi Smyth (1819-1900) σκέφτηκε να σχεδιάσει μία κλίμακα βασισμένη σε μετρήσεις αριθμών κύματος. Καθώς οι αριθμοί κύματος είναι το αντίστροφο μέγεθος των μηκών κύματος, έτσι και η σειρά των χρωμάτων στο φασματικό χάρτη που σχεδιάστηκε βάσει αυτής της κλίμακας θα ήταν αντίστροφη ξεκινώντας από το κόκκινο χρώμα στα αριστερά, το οποίο περιλάμβανε τους μικρούς αριθμούς κύματος, προς το ιώδες στα δεξιά, το οποίο περιλάμβανε τους μεγάλους αριθμούς κύματος. Το βασικό πλεονέκτημα ενός τέτοιου χάρτη ήταν ότι απέφευγε, σε ένα βαθμό, την αρνητική συνέπεια τόσο των πρισμάτων, όσο και των φραγμάτων περίθλασης να παραμορφώνουν το κόκκινο και το ιώδες άκρο αντίστοιχα συμπιέζοντας τις πολυάριθμες φασματικές ζώνες και γραμμές που εμφανίζονται σε αυτά τα τμήματα του φάσματος. Από την άλλη μεριά, αφού ο χάρτης του Smyth βασιζόταν σε μετρήσεις αριθμών κύματος, οι οποίοι είναι ευθέως

ανάλογοι της συχνότητας, αποδείχτηκε ιδιαίτερα εύχρηστος για όλους εκείνους που αναζητούσαν φασματικές σειρές (Brand, *ό.π.*: 50. Hentschel, 2002_a: 59-60).

Η ανακάλυψη του υπεριώδους τμήματος του φάσματος δημιούργησε, όπως και στην περίπτωση του ορατού, την ανάγκη χαρτογράφησής του. Το εγχείρημα αυτό ανέλαβε ο Marie Alfred Cornu (1841-1902), το οποίο και έφερε εις πέρας σταδιακά, όταν το 1874 δημοσίευσε το πρώτο κομμάτι του χάρτη, το οποίο και ολοκλήρωσε το 1880 δημοσιεύοντας το υπόλοιπο τμήμα του χάρτη του. Χρησιμοποιώντας πρίσματα, άλλοτε από χαλαζία, άλλοτε από κρύσταλλο Ισλανδίας και άλλοτε από μολυβδύαλο σε συνδυασμό με ένα φράγμα περίθλασης, ο Cornu κατάφερε να φωτογραφήσει το υπεριώδες φάσμα έως και τη γραμμή W στο 2948.4 \AA , εντός του οποίου κατάφερε να προσδιορίσει, παρά τη χαμηλή ανάλυση κάτω από την οποία έγιναν οι μετρήσεις, το μήκος κύματος τριάντα έξι έντονων γραμμών του σιδήρου. Η επιλογή των εν λόγω γραμμών έναντι εκείνων του ηλιακού φάσματος, ήταν απολύτως συνειδητή από την μεριά του Cornu και οφειλόταν στην πληθώρα γραμμών που παρουσιάζει ο σίδηρος στο συγκεκριμένο τμήμα του φάσματος, αλλά και την ευκολία με την οποία εμφανιζόταν το συγκεκριμένο φάσμα. Με την επιλογή του φάσματος σιδήρου ως συστήματος αναφοράς για την υπεριώδη περιοχή συμφωνούσαν και άλλοι πειραματιστές, όπως οι Liveing και Dewar, οι οποίοι παραδέχονταν ότι ο σίδηρος «φαινόταν να ανταποκρίνεται καλά στο σκοπό, τόσο εξαιτίας του αριθμού των γραμμών που παρουσιάζει, όσο και της χαρακτηριστικής ομαδοποίησής τους, χάρις στην οποία εύκολα μπορούν να αναγνωριστούν» (Παρατίθεται στο Brand, *ό.π.*: 47). Εν συνεχεία, χρησιμοποιώντας αυτές τις γραμμές ως σημεία αναφοράς υπολόγισε με παρεμβολή τα μήκη κύματος των άλλων ηλιακών γραμμών που βρίσκονταν ενδιάμεσα. Επειδή, όμως, ο αριθμός τους ήταν αρκετά μεγάλος, σε σημείο που ήταν δύσκολο για τον Cornu τόσο να τις ταυτοποιήσει με απόλυτη βεβαιότητα, όσο και να υπολογίσει τα απόλυτα μήκη κύματός τους, αποφάσισε να κάνει μία επιλογή των πιο χαρακτηριστικών από αυτές τις γραμμές, αποδίδοντας, κατ' αυτόν τον τρόπο, την γενική εικόνα του φάσματος, η οποία θα παρέμενε αμετάβλητη ακόμη και μετά από μία μεγέθυνση εκατό φορές μεγαλύτερη σε σχέση με το αρχικό φάσμα. Όπως, χαρακτηριστικά, έλεγε ο ίδιος:

«άξιζε πολύ περισσότερο να αφιερώσω όλη μου την προσοχή στο να αναπαράγω τη μορφή ή το αποτέλεσμα κάθε ομάδας γραμμών, παρά την απόλυτη τοποθέτηση της κάθε

μίας ξεχωριστά από αυτές: με μία λέξη, ένα λάθος στις σχετικές αποστάσεις μέσα σε μία ομάδα ήταν πολύ περισσότερο ζημιογόνο απ' ό,τι μία ίση μετατόπιση της ομάδας ως συνόλου» (Παρατίθεται στο ό.π.: 135 η έμφαση δική μου).

Προκειμένου να αποδώσει και τα υπόλοιπα ποιοτικά χαρακτηριστικά των γραμμών ο Cornu κατέφυγε στη χρήση ποικίλων τεχνικών. Έτσι, χρησιμοποιώντας διαφορετικού είδους μελάνια κατάφερε να αποδώσει τις διαφορές στις εντάσεις των γραμμών, ενώ με ένα ασθενές ξέπλυμα του μελανιού κατάφερε να αποδώσει το συγκεχυμένο περίγραμμα των διάχυτων γραμμών ή ακόμη και το σκούρο υπόβαθρο του συνεχούς φάσματος (Baly, *ό.π.*: 33,47. Hentschel, 2002_a: 132-134).

Την ίδια γραμμή για μία απεικόνιση της γενικότερης εικόνας του ορατού φάσματος αυτή τη φορά ακολούθησε, βασιζόμενος στον χάρτη του Cornu, και ο Louis Thollon (1824-1887). Απαραίτητη προϋπόθεση για ένα τέτοιο εγχείρημα ήταν η αύξηση της ανάλυσης του φασματοσκοπίου, την οποία ο Thollon πέτυχε χρησιμοποιώντας αρχικά μία συστοιχία οκτώ γυάλινων πρισμάτων, την οποία αντικατέστησε την επόμενη χρονιά, το 1879, με μία σειρά αποτελούμενη από δύο πρίσματα από στεφανύαλο και ένα υγρό πρίσμα γεμάτο από ένα διάλυμα αιθέρα και διθειούχο άνθρακα εφαπτόμενα το ένα με το άλλο, χωρίς να αφήνουν κανένα ενδιάμεσο κενό. Επίσης, μία αυτοσχέδια κατασκευή που είχε προσαρτήσει στην πειραματική διάταξη του επέτρεπε να καταγράφει αυτόματα πάνω σε χαρτί τις φασματικές γραμμές που παρατηρούσε. Περιστρέφοντας μέσω μίας μικρομετρικής βίδας τη συστοιχία των πρισμάτων μπορούσε, αφήνοντας με το άλλο χέρι ένα μοχλό, να τραβάει μία γραμμή πάνω σε ένα πάπυρο χαρτιού προσαρτημένο στη διάταξη πρισμάτων, κάθε φορά που στο οπτικό πεδίο του φασματοσκοπίου εμφανίζονταν μια φασματική γραμμή. Παράλληλα, η χρήση μίας κλίμακας τοποθετημένης ανάμεσα στο μικρόμετρο και τον πάπυρο καθιστούσε δυνατή τη χάραξη των φασματικών γραμμών στις αποστάσεις που εμφανίζονταν να έχουν, όταν παρατηρούνταν με το τηλεσκόπιο (Hentschel, *ό.π.*: 135-137).

Ο Thollon, ο οποίος διεξήγαγε αυτό το κομμάτι της δουλειάς του εξολοκλήρου στο Παρίσι, δεν αρκέστηκε σ' αυτό το αποτέλεσμα, αλλά συνέχισε τις προσπάθειες χαρτογράφησης του ορατού φάσματος κάτω από μεγάλη διάχυση αξιοποιώντας αυτή τη φορά και το πλεονέκτημα που του παρείχε το άπλετο φως του ήλιου της Ιταλίας. Έτσι, το 1879 κατάφερε μόλις μέσα σε τρεις μήνες να ολοκληρώσει ένα χάρτη του ηλιακού φάσματος έκτασης περίπου δέκα έως δεκαπέντε

μέτρων, ο οποίος περιείχε τέσσερις χιλιάδες φασματικές γραμμές. Ο Thollon, ωστόσο, δεν προχώρησε στη δημοσίευση του χάρτη αυτού, διότι επιστρέφοντας στη Γαλλία είχε ήδη ξεκινήσει ένα ακόμη πιο φιλόδοξο εγχείρημα. Χρησιμοποιώντας μία ειδική πειραματική διάταξη αποτελούμενη από τέσσερα πρίσματα, δύο εκ των οποίων υψηλής διάχυσης υγρά πρίσματα γεμάτα με διθειούχο άνθρακα, κατάφερε να κάνει το φως να περνάει όχι μία αλλά δύο φορές από το κάθε πρίσμα, γεγονός που του εξασφάλιζε μία εξαιρετικά υψηλή για τα δεδομένα της εποχής διάχυση του φωτός, την οποία μόνο ένα κοίλο φράγμα περίθλασης μπορούσε να ξεπεράσει. Μετά από πέντε χρόνια ο Thollon είχε καταφέρει να χαρτογραφήσει το μισό ορατό φάσμα καλύπτοντας την περιοχή του κόκκινου και φτάνοντας έως τη μέση του πράσινου, καταγράφοντας συνολικά τρεις χιλιάδες τετρακόσιες σαράντα οκτώ γραμμές (ό.π.: 137-138).

Αυτός ο χάρτης του Thollon, ο οποίος δημοσιεύτηκε το 1890 με χρηματοδότηση του παρατηρητηρίου της Νίκαιας, όπου και διεξήχθη το όλο εγχείρημα, ολοκλήρωσε μία μακρά παράδοση χαρτογράφησης των φασμάτων, η οποία είχε ως βασικό χαρακτηριστικό της την έμφαση στην απόδοση της γενικότερης εικόνας του κάθε φάσματος, η οποία ήταν χαρακτηριστική αυτού και το διαφοροποιούσε από όλα τα άλλα. Όχι μόνο η ακριβής θέση, αλλά και τα ποιοτικά χαρακτηριστικά, όπως το πάχος, η ένταση και η ευκρίνεια των χαρακτηριστικών γραμμών κάθε φάσματος ήταν σημαντικές πληροφορίες για ένα πειραματιστή, όπως ο Thollon, βασική μέριμνα του οποίου ήταν να τα αποδώσει, όπως έλεγε, «με κάθε δυνατή πιστότητα, έτσι ώστε όταν κοιτά κανείς εναλλακτικά το φάσμα και τα σχέδιά μου είναι παντού πολύ εύκολο να προσανατολιστεί και να βρει όλες τις λεπτομέρειες» (Παρατίθεται στο Hentschel, 2002_a: 138). Η διευκόλυνση της εργαστηριακής πρακτικής, επομένως, ήταν ένας από τους λόγους που επέβαλαν τη σχεδίαση αυτών των χαρτών. Ιδιαίτερα από το 1860 και εξής, οπότε η ανάπτυξη της φασματικής ανάλυσης επέβαλε τη χρήση μίας όλο και μεγαλύτερης διάχυσης του φωτός, η οποία έδινε μία διαφορετική εικόνα από εκείνη που είχε προκύψει από την παρατήρηση του φάσματος με χαμηλή ανάλυση, κυρίως, όταν ομάδες γραμμών τοποθετημένων κοντά η μία στην άλλη αναλύονταν σε σειρές από έντονες και ευδιάκριτες φασματικές γραμμές που χωρίζονταν μεταξύ τους από σαφείς αποστάσεις. Τέτοιου είδους αλλαγές στη συνολική εικόνα του φάσματος ήταν συνήθως τόσο μεγάλες, ώστε να μπερδεύουν ακόμη και έμπειρους μελετητές των φασμάτων, δυσκολεύοντας, κατ' αυτόν τον τρόπο, σημαντικά τη διαδικασία της

ταυτοποίησης των φασματικών γραμμών. Έτσι, το 1839 ο Baden Powell δήλωνε ότι «στην πορεία των παρατηρήσεών μου κάποια αμφιβολία προέκυψε σχετικά με την ακριβή ταύτιση ορισμένων από τις στάνταρ ακτίνες, όπως τις είχε καθορίσει ο Fraunhofer, εξαιτίας των πολύ ελαττωματικών παραστάσεων τους σε διάφορες οπτικές πραγματείες, οι οποίες αποτυγχάνουν να μεταδώσουν τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά που σημαίνουν τις διαφορετικές ζώνες» (Παρατίθεται στο *ό.π.*: 84). Ακόμα και ο Kirchhoff, όταν σχεδίασε το δικό του χάρτη του ηλιακού φάσματος, δήλωσε ότι καμιά από τις φασματικές γραμμές που ο ίδιος κατέγραψε δεν μπορούσε να ταυτιστεί με τις παράξενες ζώνες και τα σημάδια που τις χαρακτήριζαν στον χάρτη του Brewster. Ούτε, όμως, ο χάρτης του Kirchhoff είχε κάποια συνάφεια με τον μεταγενέστερο χάρτη του Ångström. Όπως χαρακτηριστικά αναφέρει στην έκθεσή της μία επιστημονική επιτροπή το 1878 «ο Kirchhoff καταγράφει πενήντα επτά ακτίνες λιγότερο διαθλαστές από την 480.1, αλλά καμιά από αυτές δεν έχει ταυτιστεί με αυτές τις ακτίνες του Ångström» (Παρατίθεται στο *ό.π.*: 85). Η ίδια ιστορία επαναλήφθηκε και αργότερα, όταν ο Piazzzi Smyth παραπονέθηκε σχετικά με τον χάρτη του Ångström ότι «στις ιώδεις περιοχές οι γραμμές μου φάνηκαν τόσο πολύ πιο καθαρές, πιο μαύρες, πιο έντονες και πιο πολλές και πιο διασκορπισμένες απ' ότι στην έκδοση του Ångström γι' αυτές, ώστε ήταν γι' αυτό το λόγο συχνά πολύ δύσκολο να ταυτοποιήσω τις λίγες, λεπτές, μαζεμένες γραμμές και ομάδες ανάμεσα σε πλήθη από πιο μεγάλες γραμμές, όλες τους πολύ πιο αξιοσημείωτες» (Παρατίθεται στο *ό.π.*: 85). Αποτέλεσμα αυτής της ριζικής διαφοροποίησης στην γενική εικόνα του φάσματος με κάθε νέα αύξηση της διάχυσης του φωτός, ήταν η ανάγκη για τη σχεδίαση νέων κάθε φορά χαρτών, σκοπός των οποίων ήταν η διατήρηση του γενικού χαρακτήρα των φασμάτων, η οποία θα διευκόλυνε την άμεση και γρήγορη ταυτοποίησή τους (*ό.π.*: 80, 84-86, 98).

2.2 Η ΦΩΤΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΠΕΙΚΟΝΙΣΗ ΤΩΝ ΦΑΣΜΑΤΩΝ

Η ανάγκη για μεγαλύτερη πιστότητα και ακρίβεια στις φασματικές αναπαραστάσεις αντικατοπτρίστηκε, επίσης, στη μετάβαση από τις συμβατικές μεθόδους απεικόνισης των φασμάτων, όπως η λιθογραφία και η χαρακτηριστική, σε πιο άμεσες τεχνικές, όπως η φωτογραφία, η οποία γνώρισε σημαντική ανάπτυξη κατά τη διάρκεια του 19^{ου} αιώνα (Hentschel, 2002_a: 155, 176).

Η ιδιότητα των αλάτων αργύρου να μαυρίζουν υπό την επίδραση του φωτός ήταν γνωστή από τον 18^ο αιώνα, όταν ορισμένοι φυσικοί φιλόσοφοι παρατήρησαν και περιέγραψαν διάφορες πτυχές αυτής της αντίδρασης. Έτσι, τη δεκαετία του 1720 ο καθηγητής ανατομίας Johann Heinrich Schulze (1687-1744) διαπίστωσε ότι μπορούσε να αντιγράψει γράμματα από μία σελίδα χαρτί πάνω σε μία άλλη επιφάνεια επιστρωμένη με ένα μίγμα ανθρακικού ασβεστίου και νιτρικού αργύρου μετά από έκθεση στο ηλιακό φως. Τη δεκαετία του 1770, ο σουηδός χημικός Charles William Scheele (1742-1786) παρατήρησε ότι το μαύρισμα των αλάτων του αργύρου οφειλόταν στην αναγωγή τους σε μέταλλο, εξαιτίας της επίδρασης του ηλιακού φωτός και, κυρίως, των ακτίνων μπλε χρώματος. Ήταν την επόμενη δεκαετία, το 1782, όταν ο βοτανολόγος Jean Senebier (1742-1809) ανακάλυψε ότι το κάθε τμήμα του φάσματος απαιτούσε διαφορετικό χρόνο έκθεσης για να αναγάγει τα άλατα αργύρου, ο οποίος κυμαινόταν από μερικά δευτερόλεπτα για τις ιώδεις και μπλε ακτίνες έως αρκετά λεπτά για τις κίτρινες, πορτοκαλί και, κυρίως, κόκκινες ηλιακές ακτίνες (ό.π., 178. Brand, 1995: 71).

Τα πρώτα χρόνια του 19^{ου} αιώνα ο Humphry Davy (1778-1829), διευθυντής του χημικού εργαστηρίου στο Royal Institution, σε συνεργασία με τον Thomas Wedgwood (1771-1805) ήταν σε θέση να αποτυπώσουν για πρώτη φορά μία ολόκληρη εικόνα πάνω σε μία λευκή δερμάτινη επιφάνεια εμποτισμένη με νιτρικό άργυρο, η οποία, όμως, καταστρεφόταν μόλις εκτίθετο στο ηλιακό φως. Χρειάστηκε να περάσουν είκοσι περίπου χρόνια, ώσπου τη δεκαετία του 1820, ο γάλλος λιθογράφος Joseph Nicéphore Niépce (1765-1833) κατάφερε να επινοήσει την 'ηλιογραφία', μία μέθοδο σταθεροποίησης της εικόνας, χρησιμοποιώντας ένα επίστρωμα από άσφαλτο (ένα είδος βερνικιού που χρησιμοποιούνταν στη λιθογραφία) για να αλείψει τη γυάλινη πλάκα πάνω στην οποία τοποθέτησε την εικόνα και κατόπιν την εξέθεσε στην ηλιακή ακτινοβολία. Η επίδραση του ηλίου είχε ως αποτέλεσμα το τμήμα της πλάκας που δεν καλυπτόταν από την εικόνα να ξεραθεί

και να ασπρίσει, αφήνοντας στο υπόλοιπο μη εκτεθειμένο τμήμα της πλάκας ένα αποτύπωμα της εικόνας, αφού πρώτα ξεπλένονταν τα υπολείμματα της ασφάλτου με ένα μίγμα λεβάντας και πετρελαίου. Αν και σταθερές, οι εικόνες που παράγονταν με αυτή τη τεχνική υστερούσαν σημαντικά σε ποιότητα, αφού στην πραγματικότητα επρόκειτο για θολές και χοντροκομμένες απεικονίσεις. Λίγο πριν πεθάνει ο Νιέρσε, το 1833, ξεκίνησε μία συνεργασία με τον γάλλο τοπιογράφο Louis Daguerre (1789-1851) πάνω στη βελτίωση της τεχνικής του· προσπάθεια που ο Daguerre συνέχισε μετά το θάνατο του Νιέρσε με το γιό του, Isidore Niépce. Οι Daguerre - Niépce ανέπτυξαν τη μέθοδο της δαγεροτυπίας, όπως ονομάστηκε, κατά την οποία μία επαργυρωμένη χάλκινη πλάκα εκτίθετο στον ατμό του ιωδίου προκειμένου να γίνει ευαίσθητη στις ηλιακές ακτίνες. Στη συνέχεια και αφού πρώτα τοποθετούνταν σε ένα προστατευτικό περίβλημα, έμπαινε μέσα στη φωτογραφική μηχανή, όπου και παρέμενε για ένα χρονικό διάστημα από πέντε έως τριάντα λεπτά, ανάλογα με την ένταση του φωτισμού. Για την εμφάνιση της εικόνας χρησιμοποιήθηκε ατμός υδραργύρου. Η μέθοδος παρουσιάστηκε επίσημα στην Γαλλική Ακαδημία Επιστημών το 1839, προκαλώντας ιδιαίτερη αίσθηση στην επιστημονική κοινότητα της εποχής. Από την άλλη μεριά, ωστόσο, οι μεγάλοι χρόνοι έκθεσης, ο ογκώδης εξοπλισμός, το μεγάλο βάρος της κάθε πλάκας ήταν μερικά μόνο από τα μειονεκτήματα της δαγεροτυπίας. Σε αυτά θα πρέπει, επίσης, να προσθέσουμε την ευκολία με την οποία καταστρεφόταν η ασημένια επίστρωση της πλάκας, την οξειδωση της εικόνας, αλλά και την δυσκολία περαιτέρω μαζικής αναπαραγωγής της, η οποία καθιστούσε αδύνατη τη χρήση της για την εικονογράφηση βιβλίων, περιορίζοντας την, έτσι, στους τομείς της τοπιογραφίας και της προσωπογραφίας (Hentschel, *ό.π.*: 178-181. Brand, *ό.π.*: 71-72).

Την ίδια, περίπου, περίοδο ο άγγλος φυσικός William Henry Fox Talbot (1800-1877) ασχολήθηκε, επίσης, με την επινόηση τεχνικών απεικόνισης αντικειμένων μέσω της χρήσης φωτός συνεχίζοντας την παράδοση που είχαν ξεκινήσει στην Αγγλία οι Wedgwood και Davy. Από το 1834 ο Talbot είχε ανακαλύψει μία σειρά από τεχνικές αναπαραστάσης, εκ των οποίων η πρώτη η 'φωτογενική σχεδίαση' (photogenic drawing) ή 'σκιαγραφία' (sciagraphy), όπως την αποκαλούσε, βασιζόταν στην ευαισθητοποίηση χαρτιού είτε με νιτρικό άργυρο, είτε με χλωρίδιο του αργύρου. Το πρόβλημα της σταθεροποίησης της εικόνας, το οποίο δεν μπόρεσε να επιλύσει, αλλά και το περιορισμένο μέγεθος των εικόνων που μπορούσαν να αναπαρασταθούν, έκαναν τον Talbot να σταματήσει τα πειράματα

πάνω σ' αυτό το αντικείμενο μέχρι το 1839, όταν έγινε γνωστή η ανακάλυψη του Daguerre, γεγονός που αποτέλεσε κίνητρο για εκείνον να συνεχίσει τις έρευνες του πάνω στη βελτίωση της 'φωτογενικής σχεδίασης'. Αυτή τη φορά ευαισθητοποίησε το χαρτί εμποτίζοντας το αρχικά σε αλατούχο διάλυμα και, αφού στέγνωσε με τη φλόγα ενός κεριού, ξαναβρεχόταν από τη μία μόνο πλευρά με νιτρικό άργυρο και ξαναστέγνωσε με τον ίδιο τρόπο. Μετά την έκθεση η σχηματισμένη εικόνα σταθεροποιούνταν με ένα αραιό διάλυμα ιωδίου του καλίου. Συνεχίζοντας τις προσπάθειες βελτίωσης της τεχνικής του ο Talbot επινόησε το 1840 μία νέα μέθοδο αναπαράστασης, την οποία ονόμασε 'καλοτυπία' (calotype). Η ιδιαιτερότητα της 'καλοτυπίας' ήταν ότι η εικόνα δεν εμφανιζόταν αυτόματα μετά την έκθεση στον ήλιο, αλλά μετά την εμφάνισή της μέσα σε ειδικό για το σκοπό αυτό υγρό. Έτσι, μετά τον εμποτισμό του χαρτιού, αρχικά με ένα διάλυμα χλωριούχου νατρίου και με ένα διάλυμα γαλλικού οξέως και νιτρικού αργύρου στη συνέχεια, αφηνόταν να στεγνώσει και, έπειτα, εκτίθετο για ένα έως τρία λεπτά. Εν συνεχεία, η εικόνα εμφανιζόταν, αφού πρώτα βυθιζόταν μέσα σε μία πιο αραιωμένη μορφή του διαλύματος από γαλλικό οξύ και νιτρικό άργυρο. Για τη σταθεροποίηση της εικόνας χρησιμοποιήθηκε ένα διάλυμα από αλογονούχο κάλιο ή νάτριο. Η χρήση χαρτιού έκανε τη μέθοδο της 'καλοτυπίας' περισσότερο εύχρηστη και οικονομική, ενώ μείωσε σημαντικά το χρόνο έκθεσης και διευκόλυνε την παραγωγή περισσότερων αντιτύπων από μία και μόνη έκθεση. Από την άλλη μεριά, όμως, η ποιότητα της εικόνας ήταν υποδεέστερη σε σχέση με τις εικόνες που τυπώνονταν πάνω σε γυάλινες πλάκες και, επίσης, ξεθώριαζε με την πάροδο του χρόνου (Hentschel, *ό.π.*: 181-184. Brand, *ό.π.*: 72).

Έτσι, όταν το 1839 ο John Herchel καταπιάστηκε με την φωτογραφία, όπως ο ίδιος ονόμασε αυτήν την τεχνική απεικόνισης, αν και υιοθέτησε την τεχνική του Talbot, προτίμησε τις γυάλινες πλάκες αντί για το χαρτί, ενώ χρησιμοποίησε ως μέσο σταθεροποίησης της εικόνας ένα διάλυμα θειοθειϊκού νατρίου. Κατά τη δεκαετία του 1840 κατάφερε να παράγει τις πρώτες έγχρωμες φωτογραφίες, επίτευγμα στο οποίο είχε φτάσει ανεξάρτητα από τον Herchel και ο Edmond Becquerel με τη διαφορά ότι αυτός χρησιμοποιούσε πλάκες δαγροτυπίας επιχρισμένες με ένα διάλυμα χλωριούχου αργύρου. Το σημαντικότερο, όμως, στην περίπτωση του Herchel ήταν ότι αντιλήφθηκε τη δυνατότητα χρήσης της φωτογραφίας για επιστημονικούς σκοπούς, όπως για παράδειγμα στην αστρονομία, η οποία αποτελούσε και τον τομέα των ερευνητικών του ενδιαφερόντων (Hentschel, *ό.π.* Brand, *ό.π.*: 72-73).

Στο δεύτερο μισό του 19^{ου} αιώνα δύο ήταν οι φωτογραφικές τεχνικές που κυριάρχησαν. Η πρώτη από αυτές ήταν η ‘φωτογραφία υγρής πλάκας’, που εφευρέθηκε από τον φωτογράφο Frederick Scott Archer (1813-1857) και επικράτησε στο χώρο της φωτογραφίας για δύο δεκαετίες, από το 1850 έως το 1870. Η τεχνική αυτή βασιζόταν στις αρχές της ‘καλοτυπίας’ με τη διαφορά ότι χρησιμοποιούνταν γυάλινες πλάκες, οι οποίες καλύπτονταν από ένα στρώμα οξεικού ιωδίου, το οποίο δημιουργούνταν μετά από την εξάτμιση ενός γαλακτώματος κολλοδίου που στην ουσία αποτελούνταν από ένα διάλυμα οξεικής κυτταρίνης και ιωδιούχου καλίου με το οποίο είχε αρχικά καλυφθεί η πλάκα Έπειτα, η πλάκα ευαισθητοποιούνταν μέσα σε ένα δίλεπτο μπάνιο από διάλυμα νιτρικού αργύρου. Μετά την έκθεση της πλάκας, η οποία δεν διαρκούσε περισσότερο από κάποια δευτερόλεπτα έως το πολύ δύο λεπτά, η εικόνα εμφανιζόταν με ένα διάλυμα πυρογαλλικού οξέως και σταθεροποιούνταν μέσα σε θειοθειικό νάτριο. Εν συνεχεία, χρησιμοποιώντας αυτό το αρνητικό αποτύπωμα της εικόνας μπορούσε να αποτυπωθεί η θετική εικόνα, είτε πάνω σε χαρτί, είτε σε γυάλινη πλάκα, τα οποία είχαν καλυφθεί με ένα μίγμα αλμπουμίνης, αλατιού και νιτρικού αργύρου²⁵. Οι φωτογραφίες αυτές διακρίνονταν για την υψηλή τους ευκρίνεια, ενώ στα πλεονεκτήματα της μεθόδου αυτής συγκαταλεγόταν η ευκολία παραγωγής πολλών θετικών αντιτύπων σε χαμηλό κόστος. Από την άλλη μεριά, όμως, δεν έπαυε να είναι μία δύσχρηστη μέθοδος, αφού απαιτούσε γρήγορους χειρισμούς, προτού η μεγάλη ποσότητα νιτρικού αργύρου κρυσταλλοποιηθεί δημιουργώντας στίγματα πάνω στην πλάκα. Επιπλέον, ο σύντομος χρόνος έκθεσης, ώσπου να εξατμιστεί πλήρως το γαλάκτωμα, καθιστούσε πρακτικά αδύνατη τη φωτογράφιση αμυδρών αντικειμένων (Hentschel, *ό.π.*: 184-185. Brand, *ό.π.*: 73).

Οι προσπάθειες που έγιναν για την αντιμετώπιση των προβλημάτων των υγρών πλακών οδήγησαν στην εφεύρεση της στεγνής πλάκας ζελατίνης από τον άγγλο φυσικό Richard Leach Maddox (1816-1902) το 1871. Μία γυάλινη πλάκα αλειφόταν με ένα γαλάκτωμα ζελατίνης αποτελούμενο από ένα μίγμα διαλυτού βρομιούχου και νιτρικού αργύρου. Το γαλάκτωμα αφηνόταν να στεγνώσει και εν συνεχεία, η πλάκα εκτίθετο για περίπου τριάντα με ενενήντα δευτερόλεπτα. Η εικόνα εμφανιζόταν μετά από ένα μπάνιο με διάλυμα πυρογαλλικού οξέως σε νερό και σταθεροποιούνταν με ένα διάλυμα από θειοθειικού νατρίου. Το μεγάλο πλεονέκτημα των στεγνών πλακών ζελατίνης ήταν η μεγάλη ευαισθησία τους, χάρις στην οποία

²⁵ Οι όροι ‘αρνητικό’ και ‘θετικό’ για την περιγραφή των αποτυπωμάτων μιας εικόνας χρησιμοποιήθηκαν για πρώτη φορά από τον John Herschel το 1839 (Hentschel, 2002_a: 184).

μπορούσαν να αποτυπωθούν ακόμη και τα λεπτομερή στοιχεία των εικόνων, αλλά και μία γκάμα αποχρώσεων που κυμαίνονταν από το ανθρακί έως το λαδί. Από την άλλη μεριά, το μεγαλύτερο μειονέκτημά της ήταν οι σχετικά μεγάλοι χρόνοι έκθεσης που ξεπερνούσαν αυτούς των υγρών πλακών, γι' αυτό και στα χρόνια που ακολούθησαν οι βελτιώσεις που έγιναν αποσκοπούσαν στη μείωση αυτού του χρόνου μέσω της αύξησης της ευαισθησίας τους. Ένας τρόπος ήταν η παρατεταμένη θέρμανση της πλάκας κατά την προετοιμασία της, γεγονός που μείωνε το χρόνο έκθεσης σε λιγότερο από ένα δευτερόλεπτο καθιστώντας τη στεγνή πλάκα έως και είκοσι φορές πιο ευαίσθητη από την υγρή πλάκα κολλοδίου. Έως τις αρχές του 1880 είχε ήδη περάσει από τα χέρια των μεμονωμένων φωτογράφων στο χώρο της βιομηχανικής παραγωγής, ενώ από τα μέσα της δεκαετίας του 1870 κυκλοφορούσε ήδη στην αγορά η χάρτινη εκδοχή της στεγνής πλάκας ζελατίνης, η οποία είχε το επιπλέον πλεονέκτημα της δυνατότητας παραγωγής μεγεθυμένων θετικών απεικονίσεων της αρνητικής εικόνας με τη χρήση ενός μεγεθυντή (Hentschel, *ό.π.*: 185-187. Brand, *ό.π.*).

Η δυνατότητα χρήσης της φωτογραφίας για την απεικόνιση των φασμάτων έγινε αντιληπτή σχετικά γρήγορα, όταν μετά την παρουσίαση της δαγεροτυπίας στα τέλη της δεκαετίας του 1830, ερευνητές, όπως ο Jean Baptist Biot, ο Edmond Becquerel (182-1891) και ο John William Draper (1811-1822) προσπάθησαν να διαπιστώσουν πειραματικά με ποιόν τρόπο το πρισματικά ανελυμένο φως, ηλιακό και τεχνητό, αντιδρούσε με μία χημικά ευαισθητοποιημένη επιφάνεια. Το 1842 ο Becquerel κατάφερε χρησιμοποιώντας τόσο την δαγεροτυπία, όσο και την τεχνική του Talbot, να αποκτήσει με παρατεταμένη έκθεση που έφτανε ακόμη και τη μία ώρα το πρώτο μόνιμο φωτογραφικό αποτύπωμα του ηλιακού φάσματος, το οποίο εκτεινόταν σημαντικά προς την υπεριώδη πλευρά. Επιπλέον, χρησιμοποιώντας ένα πρίσμα χαμηλής διάχυσης κατάφερε να απεικονίσει στις δαγεροτυπίες του τις βασικότερες γραμμές Fraunhofer, τόσο στο ορατό, όσο και στο υπεριώδες φάσμα, την αποτύπωση, ή ακριβέστερα την μη αποτύπωση, των οποίων απέδωσε στην απουσία χημικής αντίδρασης στις εν λόγω περιοχές που οφειλόταν στην έλλειψη ακτινοβολίας, η οποία έκανε τις υπόλοιπες περιοχές του φάσματος να μαυρίζουν. Την ίδια περίπου περίοδο και ο αμερικανός χημικός και φωτογράφος Draper κατάφερε χρησιμοποιώντας τη δαγεροτυπία να καταγράψει φωτογραφικά το ηλιακό φάσμα, καθώς, επίσης, και μία σειρά από φάσματα φλόγας, αλλά και το πρώτο φάσμα που παρήχθη μέσω ενός φράγματος περίθλασης. Επιπλέον, όπως και ο Becquerel πριν

από αυτόν, ανακάλυψε φασματικές γραμμές στο υπεριώδες, αλλά και στο υπέρυθρο (Hentschel, *ό.π.*: 192-199. Mc Gucken, 1969: 116. Brand, *ό.π.*: 73).

Καθώς το φάσμα αποτελείται από μία σειρά από χρωματιστές ζώνες, η δυνατότητα φωτογραφικής αποτύπωσής τους ήταν μεγάλης σημασίας για τη φασματική φωτογραφία. Από το 1839 ο Herchel είχε καταφέρει χρησιμοποιώντας ένα πρίσμα από στεφανύαλο και χαρτί εμβαπτισμένο με χλωριούχο άργυρο να αποτυπώσει τις χρωματικές διαβαθμίσεις του ηλιακού φάσματος με τη μορφή σκούρων ζωνών διαφορετικής απόχρωσης για κάθε χρώμα. Την ίδια, περίπου, περίοδο ο Hunt κατάφερε να αποκτήσει τις πρώτες πραγματικά έγχρωμες φωτογραφίες του ηλιακού φάσματος χρησιμοποιώντας χαρτί εμβαπτισμένο με ένα διάλυμα φθοριούχου αργύρου. Αργότερα πειραματίστηκε με μία σειρά από ενώσεις του νιτρικού αργύρου με διάφορες χημικές ουσίες προκειμένου να καταστήσει το φωτογραφικό χαρτί χημικά ευαίσθητο στα διάφορα χρώματα μετά, φυσικά, από έκθεση στο ηλιακό φως, το οποίο φιλτραρόταν μέσα από χρωματιστά γυαλιά, το καθένα από τα οποία χρησιμοποιούνταν για την αποτύπωση του αντίστοιχου χρώματος. Την πρακτική του Hunt, της χρήσης διαφόρων χημικών ενώσεων για την αποτύπωση των φασματικών χρωματιστών ζωνών, ακολούθησαν, έκτοτε, και άλλοι, όπως ο Herchel, αλλά και ο Becquerel, ο οποίος, μάλιστα, επινόησε για το σκοπό αυτό μια ηλεκτροχημική μέθοδο έκθεσης του χλωριούχου αργύρου που κάλυπτε τη φωτογραφική πλάκα, κατά την οποία η χλωρίνη που προέκυπτε από την ηλεκτρόλυση του υδροχλωρικού οξέως μέσα στο οποίο είχε βυθιστεί η ασημένια πλάκα προσκολλόταν σε αυτή. Επακόλουθη έκθεση στο ηλιακό φως προκαλούσε την εμφάνιση μίας σειράς χρωμάτων. Ομοίως, ο Niépce συνήθιζε να χρησιμοποιεί διαφορετικές χημικές ουσίες, όπως τα χλωρίδια, τα οξέα ή τα άλατα διαφόρων στοιχείων, όπως το κάλιο, το νάτριο, το ασβέστιο, το ουράνιο και ο χαλκός για την εμφάνιση των διαφορετικών φασματικών χρωμάτων. Καμία από αυτές τις τεχνικές, ωστόσο, δεν ήταν σε θέση να παράγει μόνιμες έγχρωμες φωτογραφίες του ηλιακού φάσματος, το οποίο σήμαινε ότι για να μπορέσουν να διατηρηθούν αυτές οι εικόνες, έπρεπε να φυλάσσονται μέσα σε σκοτεινούς χώρους και μακριά από την καταστροφική δράση της φωτεινής ακτινοβολίας (Hentschel, *ό.π.*: 203-206).

Από τις αρχές της δεκαετίας του 1860 και μετά την ανακάλυψη των υγρών πλακών κολλοδίου, η φωτογραφία άρχισε, πλέον, να χρησιμοποιείται συστηματικά στο χώρο της φασματοσκοπίας, χάριν, κυρίως, της μεγάλης αποτελεσματικότητας αυτής της τεχνικής στην απεικόνιση του υπεριώδους τμήματος του φάσματος. Ένα

πλεονέκτημα ικανό να υποσκελίσει τα κατά τα άλλα αρκετά και σημαντικά μειονεκτήματα της, όπως η χρονοβόρος προετοιμασία των πλακών μόλις λίγο πριν την έκθεση, τα στενά χρονικά περιθώρια για την πραγματοποίηση των απαιτούμενων χειρισμών, αλλά και μία ευαισθησία που εξαρτόταν από το χρόνο εξάτμισης του γαλακτώματος και συχνά δεν επέτρεπε την αποτύπωση των ασθενών φασματικών γραμμών, τα οποία καθιστούσαν τη μέθοδο αυτή δύσχρηστη για τους ερευνητές της φασματοσκοπίας, οι οποίοι, όποτε μπορούσαν, προτιμούσαν να καταφεύγουν σε άλλες τεχνικές απεικόνισης. Για ερευνητές, όμως, όπως ο W. A. Miller και ο E. Mascart, σκοπός των οποίων ήταν η μελέτη του υπεριώδους, ήταν η μόνη τεχνική που μπορούσε να τους εξασφαλίσει μόνιμες φωτογραφίες αυτού του τμήματος των φασμάτων. Έτσι, το 1862 ο Miller χρησιμοποίησε υγρές πλάκες κολλοδίου για την φωτογραφική απεικόνιση του υπεριώδους φάσματος τριάντα περίπου μετάλλων, ενώ λίγα χρόνια αργότερα, το 1867, ο Mascart χρησιμοποίησε την ίδια τεχνική για να καταγράψει και να μετρήσει με ακρίβεια τις υπεριώδεις γραμμές του ηλιακού φάσματος. Ακόμη, όμως, και σε αυτόν τον τομέα η φωτογραφία υγρών πλακών δεν ήταν πλήρως απαλλαγμένη από προβλήματα, ένα από τα οποία ήταν η σταδιακή μείωση της ευκρίνειας των γραμμών προς το πιο διαθλαστό άκρο του υπεριώδους φάσματος, οι οποίες, όταν δεν απουσίαζαν εντελώς από τη φωτογραφία, εμφανίζονταν αρκετά εξασθενημένες. Αυτός ο διαφορετικός βαθμός ευαισθησίας του υγρού κολλοδίου στις διάφορες φασματικές περιοχές, εξαιτίας των διαφορετικών γαλακτωμάτων που χρησιμοποιούνταν σε μία και μόνη πλάκα, δημιουργούσε στις περιοχές εκείνες που υφίσταντο υπερέκθεση την εμφάνιση μαύρων κηλίδων πάνω στις φωτεινές γραμμές, οι οποίες τις έκαναν να μοιάζουν ανεστραμμένες, χωρίς πραγματικά να είναι, γεγονός που δημιουργούσε τον κίνδυνο σοβαρής σύγχυσης για τους ερευνητές της φασματοσκοπίας. Το συγκεκριμένο πρόβλημα ήταν γνωστό και στους Liveing και Dewar, οι οποίοι, μάλιστα, είχαν επινοήσει ένα πρακτικό τρόπο αντιμετώπισής του. Στο άρθρο τους *On the Circumstances Producing the Reversal of Spectral Lines of Metals* του 1882 ανέφεραν ότι:

«Ο καθηγητής Hartley έχει τώρα τελευταία επιστήσει την προσοχή στις φευδο-αντιστροφές αυτής της τάξεως που μπορούν να δημιουργηθούν στην περίπτωση μίας έντονης γραμμής με υπερέκθεση. Είναι πολύ γνωστό ότι η υπερέκθεση (ηλιασμός, όπως συνηθίζαμε να το λέμε παλαιότερα) παράγει μία τέτοια αλλαγή στην ευαίσθητη προετοιμασία της φωτογραφικής πλάκας, ώστε τα υπερεκτεθειμένα τμήματα παύουν

να είναι εμφανίσιμα, με αποτέλεσμα μία πολύ έντονη γραμμή μπορεί να εμφανίζεται άσπρη στο αρνητικό, ενώ θα έπρεπε να είναι μαύρη, αλλά με ένα σκούρο πλαίσιο και έτσι να έχει την εμφάνιση μίας ανεστραμμένης γραμμής. Ο καθηγητής Hartley δυσκολεύεται να ξεχωρίσει τις πραγματικές αντιστροφές του είδους που τώρα συζητάμε από αυτές τις ψευδο-αντιστροφές. Εμείς δεν αντιμετωπίσαμε αυτήν την δυσκολία πρώτον, γιατί έχουμε πάντα τη συνήθεια να βγάουμε τις φωτογραφίες μας διαδοχικά με ποικίλες εκθέσεις, ώστε να πάρουμε εντυπώσεις τόσο των ασθενών γραμμών σε κάποιες, όσο και των έντονων γραμμών σε άλλες. Και δεύτερον, διότι εμείς σχεδόν πάντα κλείνουμε ένα μέρος της σχισμής του φασματοσκοπίου με ένα φωτοφράχτη, έτσι ώστε η εικόνα κόβεται ξεκάθαρα από τη σκιά του φωτοφράχτη. Έντονες γραμμές εκτείνονται μέσα στη σκιά λιγότερο ή περισσότερο και εάν υπάρχει μία πραγματική αντιστροφή, η προέκταση του ανεστραμμένου τμήματος μέσα στην σκιά έχει το σχήμα τρομπέτας, ενώ αν είναι απλώς μία ψευδο-αντιστροφή, είναι κλειστό» (Liveing και Dewar, 1915 [1882_θ] : 246).

Επιπλέον, οι φωτογραφίες αυτές, εκτός του ότι ήταν πολύ μικρές σε μέγεθος, καθιστώντας έτσι απαραίτητη τη χρήση μεγεθυντικού φακού για την παρατήρησή τους, ήταν, επίσης, δύσκολο να αναπαραχθούν μαζικά, γεγονός που καθιστούσε δύσκολη, αν όχι αδύνατη, την ευρύτερη κυκλοφορία και διάθεσή τους μέσω των επιστημονικών περιοδικών. Έτσι, οι εικόνες που συνόδευαν τα φασματοσκοπικά άρθρα στα διάφορα επιστημονικά περιοδικά ήταν, συνήθως, λιθογραφικές απεικονίσεις της αρχικής φωτογραφίας του φάσματος (Hentschel, *ό.π.*: 95, 208-212. Mc Gucken, *ό.π.*: 116-118. Brand, *ό.π.*).

Η ανακάλυψη των στεγνών πλακών στις αρχές της δεκαετίας του 1870 συνέβαλε σημαντικά στην αύξηση της χρήσης της φωτογραφίας στο χώρο της φασματοσκοπικής έρευνας και, κυρίως, στους τομείς της αστρικής και ηλιακής φασματοσκοπίας, αφού η νέα αυτή φωτογραφική τεχνική ήταν απαλλαγμένη από πολλά από τα μειονεκτήματα των υγρών πλακών, γεγονός που έγινε γρήγορα αντιληπτό από τους ερευνητές της φασματοσκοπίας. Έτσι, το 1880 ο αστρονόμος William Huggins επεσήμανε το μεγάλο τους πλεονέκτημα να μην δημιουργούν λεκέδες κατά το στέγνωμα, αλλά και τον ιδιαίτερα πρακτικό τους χαρακτήρα, αφού ήταν έτοιμες για άμεση χρήση, χωρίς να απαιτείται κάποια ιδιαίτερη προετοιμασία, όπως στην περίπτωση των υγρών πλακών. Επίσης, ο Huggins, όπως και ο Vogel, πριν από αυτόν, είχε παρατηρήσει την μεγάλη ευαισθησία των στεγνών πλακών, η οποία σύμφωνα με τον Vogel, ήταν ακόμη και δεκαπέντε φορές μεγαλύτερη από εκείνη των υγρών πλακών. Η μεγάλη ευαισθησία των στεγνών πλακών ήταν που, κατά τον Vogel, του επέτρεψε την ανακάλυψη μίας σειράς γραμμών του υδρογόνου στο

υπεριώδες, οι οποίες ήταν πολύ αμυδρές για να μπορούν να αποτυπωθούν πάνω σε μία υγρή πλάκα. Αυτή η ιδιότητα των στεγνών πλακών τις καθιστούσε ιδιαίτερα αποτελεσματικές για τη φωτογράφιση του ασθενούς φωτός, όπως ήταν το αστρικό ή το φως που παραγόταν από έναν σωλήνα Geissler (McGucken, *ό.π.*: 118-119. Hentschel, *ό.π.*: 187, 211-212). Στο εμπόριο κυκλοφορούσαν τριών ειδών στεγνές πλάκες. Αφ' ενός οι συνηθισμένες στεγνές πλάκες του Beechy, και αφ' ετέρου οι πλάκες ζελατίνης, είτε του Kennett, είτε των Wratten και Wainwright (McGucken, *ό.π.*), τις οποίες προτιμούσαν οι Liveing και Dewar, αν κρίνουμε από τα ελάχιστα αποσπάσματα στα οποία έκαναν αναφορά στο είδος των πλακών που χρησιμοποιούσαν στα πειράματά τους. Έτσι, στο άρθρο τους *On the Spectra of the Compounds of Carbon with Hydrogen and Nitrogen, No II* (1880) ανέφεραν ότι χρησιμοποίησαν «τις στιγμιαίες στεγνές πλάκες των Wratten και Wainwright» (Liveing και Dewar, 1915 [1880_β]: 101). Επίσης, τρία χρόνια αργότερα στο άρθρο τους *On the Ultra-Violet Spectra of the Elements. Part I* (1883) ανέφεραν ότι «όλες οι μετρήσεις γίνονταν μέσω φωτογραφιών, οι οποίες τραβήχτηκαν σε πλάκες στιγμιαίας ζελατίνης των Wratten και Wainwright» (*ό.π.*, 1915 [1883_α]: 194). Ενώ στο άρθρο τους με τίτλο *Note on the Absorption of Ultra-Violet Rays* της ίδιας χρονιάς είπαν πως για τις φωτογραφίες χρησιμοποίησαν στεγνές πλάκες ζελατίνης, χωρίς, ωστόσο, να αναφέρουν την εταιρεία κατασκευής τους (*ό.π.*, 1915 [1883_ε]: 272).

Παρά τον αρχικό ενθουσιασμό που προκάλεσε η εμφάνιση της φασματικής φωτογραφίας ως πιστής καταγραφής της φύσης απαλλαγμένης από κάθε είδους ανθρώπινη παρέμβαση, η πραγματική εφαρμογή της φωτογραφίας στο χώρο του επιστημονικού εργαστηρίου γρήγορα κατέδειξε τις αδυναμίες της νέας απεικονιστικής τεχνικής. Προβλήματα, όπως η υπερέκθεση, η άνιση ευαισθησία των φωτεινών πλακών στα διάφορα τμήματα του φάσματος, η μεταφορά στο φωτογραφικό αποτέλεσμα οποιασδήποτε αλλοίωσης δημιουργούνταν πάνω στη φωτογραφική πλάκα, αλλά και η αδυναμία επαρκούς αποτύπωσης κάποιων ποιοτικών χαρακτηριστικών, όπως οι διαφορετικοί βαθμοί έντασης του φωτός, απαιτούσαν μία εκ των υστέρων παρέμβαση πάνω στο φωτογραφικό αποτέλεσμα για τη διόρθωση αυτών των ατελειών, η οποία έθετε υπό αμφισβήτηση την ιδιότητα της φωτογραφικής τεχνικής ως αυτόματης απεικόνισης της πραγματικότητας. Οι Liveing και Dewar παραδέχονταν πως οι φωτογραφίες τους παρουσίαζαν ατέλειες και πως έκαναν τέτοιου είδους διορθωτικές παρεμβάσεις πάνω στο φωτογραφικό αποτέλεσμα. Στο άρθρο τους με τίτλο *On the Variation of Intensity of the Absorption Bands of*

Different Didymium Salts Dissolved in Water and its Bearing on the Ionization Theory of the Color of Solutions of Salts (1898) ανέφεραν ότι «τα φάσματα που συγκρίθηκαν φωτογραφίζονταν πάντα διαδοχικά πάνω στην ίδια πλάκα, ώστε οι ανωμαλίες κατά την εμφάνιση, όπως, επίσης, και στην ένταση του φωτός που χρησιμοποιήθηκε, να μπορούν να αποφευχθούν όσο είναι δυνατό» (ό.π., 1915 [1898_β]: 434-435). Επίσης, στο άρθρο τους *On the Effects of Dilution, Temperature and Other Circumstances, on the Absorption Spectra of Solutions of Didymium and Erbium Salts* (1899) παραδέχτηκαν ότι επανέλαβαν τις περισσότερες από τις παρατηρήσεις που είχαν κάνει πάνω στο φάσμα απορρόφησης των αλάτων του διδυμίου «με βελτιωμένο εξοπλισμό, μέσω του οποίου αφαιρέθηκαν αρκετές φωτογραφίες στις ανωμαλίες» (ό.π., 1915 [1899]: 438).

Σε επίπεδο εργαστηριακής πρακτικής, συνειδητοποίηση των περιορισμών της φωτογραφικής τεχνικής οδήγησε στην συνδυαστική χρήση συμβατικών και φωτογραφικών τεχνικών απεικόνισης. Συνήθως οι οπτικές παρατηρήσεις χρησιμοποιούνταν για το ορατό τμήμα του φάσματος και ειδικότερα για το κόκκινο, πορτοκαλί και κίτρινο τμήμα του φάσματος, περιοχές που δύσκολα αποτυπώνονταν φωτογραφικά, ενώ η φωτογραφία είχε αποδειχτεί αποτελεσματικότερη για τη μπλε, την ιώδη και, κυρίως, για την υπεριώδη περιοχή. Αυτό φαίνεται ξεκάθαρα στο φασματοσκοπικό έργο των Liveing και Dewar στο οποίο απαντάται πληθώρα χωρίων σχετικά με την καταλληλότητα της φωτογραφίας σ' αυτήν την περιοχή του φάσματος (Liveing και Dewar, 1915 [1880_α]: 83. [1881_α]: 119. [1881_γ]: 140. [1881_ε]: 150,152. [1882_γ]: 186. [1882_ζ]: 232. [1882_θ]: 251. [1883_α]: 196. [1883_ε]: 271. [1881_ζ]: 242, [1884_α]: 298, 299, 301. [1888_β]: 323. [1888_δ]: 339-363. [1888_ζ]: 371, 378. [1890]: 391. [1891]: 397. [1892_α]: 405. [1901_α]: 492. [1904_α]: 521). Αν και, εξαιτίας του πλήθους τους, δεν είναι δυνατό να παραθέσουμε το σύνολό των χωρίων, μπορούμε, ωστόσο, να αναφέρουμε ενδεικτικά κάποια χαρακτηριστικά αποσπάσματα. Έτσι, στο άρθρο τους *On the Spectra of the Compounds of Carbon with Hydrogen and Nitrogen, No I* (1880) απέδωσαν το γεγονός ότι «δεν παρατηρούν όλοι την υπεριώδη ομάδα, αλλά αυτό αναμφίβολα οφείλεται στην απορρόφηση αυτών των ακτίνων από τα πρίσματα που χρησιμοποιούνται, διότι στις φωτογραφίες που πάρθηκαν του φάσματος της φλόγας κυανίου στον αέρα, αυτή η ομάδα εμφανίζεται έντονα» (Liveing και Dewar, 1915 [1880_β]: 87). Ενώ δύο χρόνια αργότερα στο άρθρο τους *General Observations on the Spectra of Carbon and its Compounds* ανέφεραν ότι «για να απαντήσουμε αυτό το ερώτημα πήραμε φωτογραφίες του υπεριώδους

φάσματος της φλόγας κυανίου που τροφοδοτούνταν με οξυγόνο και με παρατεταμένες εκθέσεις δεν είχαμε δυσκολία στο να ανιχνεύσουμε μία από τις πιο έντονες γραμμές του άνθρακα» (ό.π., 1915 [1882_η]: 241). Επίσης, στο άρθρο τους με τίτλο *On the Circumstances Producing the Reversal of Spectral Lines of Metals* (1882) δήλωσαν ότι «για το υπεριώδες κομμάτι του φάσματος χρησιμοποιήθηκε η φωτογραφία» (ό.π., 1915 [1882_θ]: 245), ενώ στο άρθρο τους *On the Spectral lines of the Metals Developed by Exploding Gases* (1884) είπαν ότι «για το μπλε και το ιώδες υιοθετήσαμε τη φωτογραφική μέθοδο σαν την λιγότερο κουραστική για το μάτι» (ό.π., 1915 [1884_γ]: 311).

Αυτό, ωστόσο, δεν απέκλειε την ταυτόχρονη χρήση και των δύο τεχνικών απεικόνισης για το ίδιο τμήμα του φάσματος και τη μετέπειτα αντιπαράβολή των αποτελεσμάτων που έδινε η κάθε μια τους με σκοπό την πληρέστερη καταγραφή του. Έτσι, όταν ο ερευνητής φασματοσκοπίας J. N. Lockyer δεν έμεινε ικανοποιημένος από το αποτέλεσμα των φασματικών φωτογραφιών του, δεν δίστασε να καταφύγει στην οπτική παρατήρηση και τη σχεδίαση με το χέρι ενός χάρτη του φάσματος, τον οποίο προσάρτησε δίπλα στη φωτογραφική του απεικόνιση. Επίσης, οι Liveing και Dewar στο άρθρο τους *On the Spectra of the Compounds of Carbon with Hydrogen and Nitrogen* (1880) παραδέχτηκαν ότι χρησιμοποίησαν και τις δύο μεθόδους προκειμένου να κάνουν τις παρατηρήσεις που τους ενδιέφεραν. «Εξετάζοντας», έλεγαν, «τώρα το φάσμα, κανένα ίχνος καμιάς από τις ζώνες που αποδώσαμε στους ‘νιτράνθρακες’ δεν μπόρεσε να εντοπιστεί, είτε με το μάτι, είτε με τη φωτογραφία...» (ό.π., 1915 [1880_δ]: 105). Την ίδια θέση εξέφρασαν, επίσης, στο άρθρο τους *On the Disappearance of Some Spectral Lines and the Variations of Metallic Spectra Due to Mixed Vapours* (1882) όπου υποστήριξαν ότι «σ’ αυτήν την περίπτωση, δηλαδή, όπου η εμφάνιση των γραμμών εξαρτάται από τη σχετική τους φωτεινότητα σε σχέση με το συνεχές φάσμα, δεν υπάρχει πλεονέκτημα, όσον αφορά στις ορατές ακτίνες, της φωτογραφικής μεθόδου έναντι της παρατήρησης με το μάτι. Ίσως, να υπάρχει ένα μειονέκτημα, καθώς η φωτογραφία παρουσιάζει μόνο το μέσο αποτέλεσμα ενός ορισμένου χρόνου. Αλλά, όπου οι αμυδρές γραμμές ενός ασυνεχούς φάσματος μας αφορούν, η φωτογραφική μέθοδος έχει το πλεονέκτημα ...» (ό.π.: 1915 [1882_γ]: 186). Στο άρθρο τους *On an Arrangement of the Electric Arc for the Study of the radiation of Vapours* (1882) δήλωσαν ότι οι φασματικές παρατηρήσεις που είχαν καταγράψει αποτελούσαν «είτε οπτικά είτε φωτογραφικά αρχεία της ακτινοβολίας του ηλεκτρικού τόξου» (ό.π., 1915 [1882_ε]: 231). Επίσης, στην περίπτωση της

μελέτης του φάσματος φλόγας του υδρογονάνθρακα που δημοσίευσαν το 1882 ανέφεραν ότι δεν κατάφεραν να εντοπίσουν το συνεχές φάσμα του κυανίου σε κανένα σωλήνα, «είτε στο μάτι, είτε στις φωτογραφίες του φάσματος», ενώ στη συνέχεια του πειράματος αναφέρθηκαν σε ένα σωλήνα στον οποίο «οι ραβδώσεις του κυανίου δεν ήταν ορατές στο μάτι, αλλά η υπεριώδης ομάδα ανάμεσα στο K και το L εμφανίστηκε ξεκάθαρα στις φωτογραφίες» (ό.π., 1915 [1882₁]: 260). Επιπλέον, στο άρθρο που δημοσίευσαν το 1892 με τίτλο *Note on Plücker's Supposed Detection of the Line Spectrum of Hydrogen in the Oxy-hydrogen Flame* ανέφεραν ότι είχαν πραγματοποιήσει «πάρα πολλές παρατηρήσεις του φάσματος της φλόγας οξυυδρογόνου, τόσο απευθείας, όσο και μέσω φωτογραφίας», χωρίς, ωστόσο, να καταφέρουν να εντοπίσουν καμία γραμμή του υδρογόνου (ό.π., 1915 [1892]: 415). Τέλος, το 1899 στο άρθρο τους *On the Effects of Dilution, Temperature and Other Circumstances, on the Absorption Spectra of Solutions of Didymium and Erbium Salts* οι Liveing και Dewar ανέφεραν σχετικά με τις τεχνικές απεικόνισης του φάσματος που χρησιμοποίησαν ότι «όλες οι παρατηρήσεις έγιναν εν μέρει απευθείας με το μάτι με ένα συνηθισμένο φασματοσκόπιο και, εν μέρει, μέσω φωτογραφίας. Στο πρώτο βασιζόμαστε μόνο για το τμήμα του φάσματος κάτω από το ιώδες, στο δεύτερο για το πιο διαθλαστό τμήμα» (ό.π., 1915 [1899]: 438). Και σε άλλο σημείο στο ίδιο άρθρο βρίσκουμε το απόσπασμα στο οποίο ανέφεραν ότι «μία γενική εξασθένιση του φωτός έχει ως συνέπεια να κάνει τις ζώνες απορρόφησης να φαίνονται πιο έντονες. Αυτή η εμφάνιση είναι απατηλή, διότι η εξέταση πάρα πολλών φωτογραφιών, καθώς, επίσης, και άμεσες παρατηρήσεις των φασμάτων με το μάτι έχουν οδηγήσει στο συμπέρασμα ότι η επίδραση της θερμότητας είναι να διαχέει και όχι να δυναμώνει τις ζώνες απορρόφησης που αποδίδονται στα μέταλλα» (ό.π., 1915 [1899]: 450).

Εκτός από την υπό έρευνα φασματική περιοχή, ένα άλλο κριτήριο επιλογής ανάμεσα στις δύο τεχνικές αποτελούσε το είδος της έρευνας που διεξαγόταν. Η φωτογραφία, συνήθως, επιλεγόταν για ποιοτικές έρευνες, οι οποίες απαιτούσαν την καταγραφή του μεγαλύτερου δυνατού πλήθους φασματικών γραμμών μιας ουσίας, εν αντιθέσει με τις οπτικές παρατηρήσεις, οι οποίες θεωρούνταν καταλληλότερες για την πραγματοποίηση ακριβών μετρήσεων των μηκών κύματος (Hentschel, 2002_a: 219-226). Έτσι, το 1879 ο Vogel αντιπαραβάλλοντας τα αποτελέσματα που πήρε από τις δύο τεχνικές για το ορατό φάσμα, πλην του ιώδους τμήματος, παρατήρησε ότι «οι φωτογραφίες δίνουν λίγες περισσότερες ασθενείς γραμμές που δεν μπορούσαν να παρατηρηθούν απευθείας, αλλά σε αντάλλαγμα η απευθείας μέτρηση έχει

επιβεβαιώσει επιτυχείς χωρισμούς ανάμεσα σε γραμμές που βρίσκονταν πολύ κοντά, οι οποίες στην φωτογραφική έκθεση ενώνονται σε μία μοναδική γραμμή. Γενικά, ωστόσο, οι διαφορές είναι πολύ ασήμαντες» (Παρατίθεται στο Hentschel, *ό.π.*: 226). Στην ίδια διαπίστωση οδηγήθηκαν, επίσης, δύο καθηγητές του Harvard, ο John Trowbridge και ο Wallace Clement Sabine, οι οποίοι το 1887 δήλωσαν ότι «στις απόλυτες μετρήσεις του μήκους κύματος η μέθοδος του φασματομέτρου με παρατηρήσεις με το μάτι και με ένα μικρόμετρο είναι αδιαμφισβήτητα πιο ακριβείς από οποιαδήποτε φωτογραφική μέθοδο» (Παρατίθεται στο *ό.π.*). Έτσι, οι Liveing και Dewar, οι οποίοι χρησιμοποιούσαν πολύ συχνά στα πειράματά τους τη μέθοδο της φωτογραφίας για την απεικόνιση των φασμάτων, είχαν δηλώσει στο άρθρο τους *On the Spectrum of the Oxy-hydrogen Flame* ότι « ένας χάρτης του φάσματος σε κλίμακα αντιστρόφων μηκών κύματος συνοδεύει αυτό το άρθρο, όπως, επίσης, και μία μεγεθυμένη φωτογραφία που δίνει τα γενικά χαρακτηριστικά του φάσματος, αν και στο πιο έντονο τμήμα της έχει υπερεκτεθεί» (Liveing και Dewar, 1915 [1888β]:337· η έμφαση δική μου). Επίσης, στο άρθρο τους με τίτλο *On the Effects of Dilution, Temperature, and other Circumstances, on the Absorption Spectra of Solution of Didymium and Erbium Salts* (1899) ανέφεραν χαρακτηριστικά πως «οι φωτογραφίες που πάρθηκαν έτσι διαδοχικά είναι κατάλληλες για σύγκριση των εντάσεων και άλλων χαρακτηριστικών των ζωνών απορρόφησης, αλλά δεν μπορεί να βασίζεται κανείς σε αυτές για την ανίχνευση μίας πολύ μικρής μετατόπισης στη θέση μίας ζώνης. Αυτό θα μπορούσε να γίνει μόνο εάν τα δύο φάσματα που πρόκειται να συγκριθούν ήταν ταυτόχρονα στο πεδίο, το ένα με αντανάκλαση, αλλά δεν έχω επιχειρήσει να φωτογραφήσω δύο φάσματα κατ' αυτόν τον τρόπο και αρκέστηκα στην ανίχνευση διαφοροποιήσεων των μηκών κύματος στις ζώνες που είναι πιο εύκολα ορατές με το μάτι, χωρίς φωτογραφία» (*ό.π.*, 1915 [1899]: 440). Ενώ, το 1900 στο άρθρο τους *On the Spectrum of the More Volatile Gases of Atmospheric Air which are not Condensed at the Temperature of Liquid Hydrogen* παρατήρησαν ότι «το ιώδες και υπεριώδες τμήμα του φάσματος φαίνεται να συναγωνίζεται σε δύναμη αυτό των κόκκινων και κίτρινων ακτίνων, εάν κρίνουμε από την ένταση της εντύπωσης της πάνω στις φωτογραφικές πλάκες (...). Κάναμε προσεγγιστικές μετρήσεις των μηκών κύματος όλων των ακτίνων, οι οποίες είτε είναι επαρκώς ισχυρές για να τις δούμε εύκολα, είτε φωτογραφήθηκαν με μία έκθεση τριάντα λεπτών» (*ό.π.*, 1915 [1900]: 485).

Αυτή η δυνατότητα της φωτογραφίας για πληρέστερη καταγραφή των φασματικών γραμμών βρήκε πρακτική εφαρμογή στη δημιουργία φασματικών χαρτών. Ο πρώτος φωτογραφικός χάρτης του ηλιακού φάσματος δημοσιεύτηκε το 1864 από τον Rutherford. Επειδή τη δεκαετία του 1860 οι υγρές πλάκες κολλοδίου αποτελούσαν την τελευταία εξέλιξη στη φωτογραφία, ο χάρτης του Rutherford κάλυπτε μόνο το φάσμα από τη γραμμή b στο πράσινο έως τη γραμμή H στο ιώδες, αφού οι υγρές πλάκες δεν μπορούσαν να αποτυπώσουν την κίτρινη και κόκκινη περιοχή του φάσματος, λόγω της γρήγορης εξάτμισης του γαλακτώματος που δεν επέτρεπε την απαιτούμενη γι' αυτές τις φασματικές περιοχές παρατεταμένη έκθεση. Η κιτρινοκόκκινη περιοχή απουσίαζε ακόμη και από τους κατά πολύ βελτιωμένους φωτογραφικούς χάρτες του ηλιακού φάσματος των είκοσι χιλιάδων γραμμών που δημοσιεύτηκαν από τον Rowland δύο δεκαετίες αργότερα. Η πρώτη έκδοση του χάρτη του Rowland αποτελούνταν από έξι φωτογραφίες, κάθε μία από τις οποίες περιλάμβανε δύο ή τρεις φασματικές περιοχές καλύπτοντας συνολικά μία φασματική έκταση που ξεκινούσε από τη γραμμή F στο μπλε και έφτανε έως το απώτατο άκρο του ιώδους. Οι εικόνες αυτές φωτογραφήθηκαν μετά από μία σειρά εκθέσεων διαφορετικής χρονικής διάρκειας και με χρήση διαφορετικών γαλακτωμάτων για την ευαισθητοποίηση της πλάκας στις ακτίνες που αντιστοιχούσαν στις φασματικές περιοχές που φωτογραφήθηκαν. Το μεγάλο κενό του πρώτου χάρτη του Rowland στην κιτρινοκόκκινη φασματική περιοχή αποτέλεσε κίνητρο για ένα βρετανό ερασιτέχνη αστρονόμο, τον Frank McClean (1837-1904) να ασχοληθεί με τη φωτογραφική χαρτογράφηση αυτού του τμήματος του φάσματος. Το 1888 ο McClean παρουσίασε στην Royal Astronomical Society μία φωτογραφική αποτύπωση του ορατού φάσματος που κάλυπτε την κιτρινοκόκκινη περιοχή από το D έως το A. Την ίδια χρονιά, ωστόσο, ο Rowland δημοσίευσε την δεύτερη και σημαντικά βελτιωμένη έκδοση του φωτογραφικού του χάρτη του ηλιακού φάσματος. Χρησιμοποιώντας στεγνές πλάκες έβγαλε δέκα φωτογραφίες του ηλιακού φάσματος, κάθε μία από τις οποίες περιλάμβανε από δύο φασματικές ζώνες, οι οποίες στο σύνολό τους κάλυπταν τη φασματική περιοχή από το 6950 Å έως το 2900 Å, δηλαδή, ολόκληρο το ορατό φάσμα, καθώς και ένα μέρος του υπεριώδους τμήματος. Επιπλέον, σε αυτήν την έκδοση αποτυπώνονταν τα ποιοτικά χαρακτηριστικά των φασμάτων, όπως για παράδειγμα οι διαφοροποιήσεις στην ένταση, το μέγεθος και την ευκρίνεια των φασματικών γραμμών (Hentschel, *ό.π.*: 208-211, 229-232, 237-238).

Η δημοσίευση των χαρτών του Rowland ενέπνευσε και άλλους ερευνητές να ασχοληθούν με τη φωτογράφιση του ηλιακού φάσματος. Έτσι, ο ερασιτέχνης αστρονόμος George Higgs (1841-1914), ο οποίος είχε δείξει ενδιαφέρον για το θέμα από τα μέσα της δεκαετίας του 1880, επιδόθηκε σε μία προσπάθεια περαιτέρω βελτίωσης του χάρτη του Rowland, η οποία ολοκληρώθηκε το 1889 με τη δημοσίευση ενός χάρτη που κάλυπτε μία έκταση από το υπεριώδες έως και το υπέρυθρο, το οποίο επεξεργάστηκε σημαντικά περαιτέρω σε σχέση με το χάρτη του Rowland. Χρησιμοποιώντας στεγνές πλάκες και μία σειρά από ειδικά γαλακτώματα κατάφερε να καταγράψει με ευκρίνεια ένα μεγάλο αριθμό γραμμών στο υπέρυθρο μέχρι τη γραμμή με μήκος κύματος 8400. Ένα χρόνο αργότερα, το 1890, ο σκοτσέζος αστρονόμος Charles Piazzi Smyth επίσης σκέφτηκε να αξιοποιήσει τις δυνατότητες της νέας αναπαραστατικής τεχνικής για τη χαρτογράφηση του ηλιακού φάσματος δίνοντας έμφαση αυτή τη φορά στην ιώδη και υπεριώδη περιοχή του φάσματος. Για το σκοπό αυτό ζήτησε και πήρε από μία επιτροπή αποτελούμενη από τους Arthur Schuster, George Liveing, James Dewar και τον ίδιο μία μικρή επιδότηση για να προμηθευτεί ένα μεγάλο αχρωματικό φακό Barlow. Όταν, μετά από δύο χρόνια, το 1892, κατάφερε να αποκτήσει και ένα φράγμα περίθλασης του Rowland ήταν, πλέον, σε θέση να αποκτήσει φωτογραφίες του ορατού και υπεριώδους φάσματος που έφταναν μέχρι τη γραμμή 3550 (ό.π.: 234-236, 239). Εκτός από τους Higgs και Smyth και άλλοι ερευνητές δημοσίευσαν τους δικούς τους φωτογραφικούς φασματικούς χάρτες. Ήταν, όμως, ο χάρτης του ηλιακού φάσματος του Rowland αυτός που, χάρις στην υψηλή του ποιότητα και ακρίβεια, καθιερώθηκε ως χάρτης αναφοράς για τουλάχιστον μισό αιώνα μετά τη δημοσίευσή του (Hentschel, ό.π.: 233-234, 243-244).

2.3 Η ΣΗΜΑΣΙΑ ΤΗΣ ΑΚΡΙΒΕΙΑΣ ΤΩΝ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ ΓΙΑ ΤΟΥΣ ΦΥΣΙΚΟΥΣ ΚΑΙ ΤΟΥΣ ΧΗΜΙΚΟΥΣ ΤΟΥ 19^{ου} ΑΙΩΝΑ

Η ανακάλυψη, άλλα και η μελέτη, των φασματικών γραμμών κατά το πρώτο μισό του 19^{ου} αιώνα έγινε στο πλαίσιο της ενασχόλησης των φυσικών της περιόδου με άλλα ερευνητικά τους ενδιαφέροντα, αποσκοπώντας, κυρίως, στην εξυπηρέτηση πρακτικών αναγκών της οπτικής, και όχι για το επιστημονικό ενδιαφέρον που παρουσίαζαν οι φασματικές γραμμές αυτές καθ' εαυτές. Ο κυριότερος πρακτικός σκοπός ήταν η ανεύρεση σταθερής πηγής μονοχρωματικού φωτός, η οποία θα επέτρεπε τον ακριβή προσδιορισμό των δεικτών διάθλασης των ουσιών. Έτσι, όταν φυσικοί, όπως ο Fraunhofer το 1814, αλλά και οι Brewster, Talbot και Herschel κατά τη δεκαετία του 1820, παρατήρησαν την παρουσία των σκούρων γραμμών στο ηλιακό φάσμα δεν έδειξαν ιδιαίτερο ενδιαφέρον για θεωρητικά ζητήματα γύρω από την φύση και την προέλευσή τους²⁶, άλλα περισσότερο οδηγήθηκαν στο να αξιοποιήσουν σε πρακτικό επίπεδο το βασικό χαρακτηριστικό τους – το σταθερό βαθμό διάθλασης – χρησιμοποιώντας τις ως σταθερά σημεία αναφοράς για τον καθορισμό των υπολοίπων δεικτών διάθλασης. Οι αναφορές στα φάσματα των διαφόρων ουσιών γίνονταν εκείνη την περίοδο σχεδόν αποκλειστικά με λεκτικές περιγραφές των ποιοτικών χαρακτηριστικών των φασμάτων, όπως ήταν τα χρώματά του, αλλά και το πλήθος των φασματικών γραμμών που εμφανίζονταν σε κάθε χρωματική περιοχή. Ενίοτε αυτές οι περιγραφές συνοδεύονταν και από κάποιες πρόχειρες, σχεδιασμένες με το χέρι, οπτικές απεικονίσεις της γενικής εικόνας του φάσματος (McGucken, 1969: 2-3. Frank, 1985_a: 2. Frank, 1985_β: 58-59, 60-61, 63-64, 66. Hentschel, 2002_a: 36-37).

Επίσης, παρά το γεγονός ότι οι φυσικοί του πρώτου μισού του 19^{ου} αιώνα ήταν αυτοί που πρώτοι συνειδητοποίησαν τη δυνατότητα χρήσης των φασμάτων για την ανάπτυξη μίας νέας οπτικής μεθόδου χημικής ανάλυσης, οι ίδιοι σε καμία

²⁶ Παρά το γεγονός ότι σε ένα άρθρο του για τα φάσματα περίθλασης ο Fraunhofer έθιξε κάπως φευγαλέα την ανάγκη της εξήγησης των φασματικών γραμμών και ζωνών δεν προχώρησε στο να δώσει ο ίδιος μία ερμηνεία γι' αυτές, γεγονός που μαρτυρά την έλλειψη θεωρητικού ενδιαφέροντος από τη μεριά του για τις φασματικές γραμμές. Μόνο κάποια χρόνια αργότερα, το 1827, ο Herschel πραγματεύτηκε το ζήτημα αυτό στην οπτική του πραγματεία με τίτλο *Essay on Light* δίνοντας μία εξήγηση για την προέλευσή τους εμπνευσμένη από την ερμηνεία του για τις ηλιακές κηλίδες (βλ. κεφάλαιο 1, ενότητα 1.2, σελ. 11). Σύμφωνα με αυτή, όπως οι ηλιακές κηλίδες είναι ψυχρότερα τμήματα της ηλιακής ατμόσφαιρας, έτσι και οι σκούρες γραμμές που εμφανίζονται στο ηλιακό φάσμα είναι ακτίνες, οι οποίες υφίστανται κάποια απορροφητική δράση κατά τη διέλευση τους από την ατμόσφαιρα (Frank, 1985_β : 63-64).

περίπτωση δεν έδειξαν να ενδιαφέρονται να αναλάβουν αυτό το εγχείρημα, το οποίο άφηναν στους χημικούς. Έτσι, ο Talbot από το 1826 κιόλας είχε αναφερθεί ξεκάθαρα στην χρησιμότητα των φασμάτων που παράγονταν από την καύση χημικών στοιχείων και ενώσεων στη διαδικασία της χημικής ανάλυσης, παρά το γεγονός ότι ο ίδιος είχε διακριθεί περισσότερο στα μαθηματικά και, όχι στη χημεία, με την οποία ασχολούνταν στο περιθώριο των ενδιαφερόντων του, κάτι το οποίο παραδεχόταν λέγοντας ότι «δεν είμαι τόσο ένα χημικός, άλλα μερικές φορές διασκεδάζω με πειράματα» (Frank, 1985β: 61). Ομοίως, ο John Herschel αναφερόμενος στην πραγματεία του με τίτλο *Essay on Light* στη μοναδικότητα του κάθε φάσματος παρατήρησε ότι «τα χρώματα που με αυτόν τον τρόπο μεταδίδονται από τις διάφορες βάσεις στη φλόγα, παρέχουν σε πολλές περιπτώσεις έναν εύκολο και ξεκάθαρο τρόπο ανίχνευσης εξαιρετικά μικρών ποσοτήτων τους» (Παρατίθεται στο Sutton, 1976: 16). Χωρίς, ωστόσο, να παραλείψει να αναφέρει ότι «αυτό, όμως, ανήκει περισσότερο στη χημεία απ' ό,τι στο παρόν θέμα μας» (Παρατίθεται στο *ό.π.*). Ενδεικτική της έλλειψης ενδιαφέροντος από τη μεριά των φυσικών για τις φασματοσκοπικές μελέτες είναι η στάση που κράτησε ο Foucault σχετικά με την ανακάλυψή του της σύμπτωσης της διπλής κίτρινης γραμμής του νατρίου με τις γραμμές D. Εκτός του ότι ο ίδιος ο Foucault δεν έκανε καμία ενέργεια για να την κάνει ευρύτερα γνωστή – θυμίζουμε πως ο Stokes έμαθε γι' αυτήν τυχαία από τον ίδιο τον Foucault έξι χρόνια αργότερα, κατά τη διάρκεια μίας συνάντησής τους στο περιθώριο της τελετής βράβεισής του για τις έρευνές του πάνω στην ταχύτητα του φωτός – δεν ενδιαφέρθηκε να διεκδικήσει ούτε καν την πατρότητά της δεδομένου ότι σε μία ιστορική αφήγηση των γεγονότων που προηγήθηκαν της ανακάλυψης των Bunsen και Kirchhoff, την οποία δημοσίευσε στο περιοδικό *Journal des Débats*, δεν έκανε την παραμικρή αναφορά στην, κατά πολλά χρόνια προγενέστερη, δική του ανακάλυψη του ίδιου φαινομένου το 1849 (Frank, 1985α: 2-3. Frank, 1985β: 61-62. Sutton, *ό.π.* Brand, 1995: 61. Aubin, 2002: 623).

Η σταδιακή ανάπτυξη, ωστόσο, της φασματοσκοπικής ανάλυσης κατά τη δεκαετία του 1860 και η συνειδητοποίηση από τη μεριά των ερευνητών ότι θα μπορούσε να αποτελέσει ένα χρήσιμο εργαλείο στο πλαίσιο της πρακτικής του χημικού εργαστηρίου, συνέβαλε, ώστε η μελέτη των φασματικών γραμμών να περάσει σταδιακά από τα χέρια των φυσικών σε εκείνα των χημικών, αλλά και των αστρονόμων, οι οποίοι έως τότε φαίνεται πως, είτε αγνοούσαν, είτε δεν ήταν σε θέση να κατανοήσουν, σε περίπτωση που τις γνώριζαν, τις όποιες έρευνες είχαν διεξάγει οι

συνάδελφοί τους φυσικοί πάνω σε αυτό το αντικείμενο, τόσο επειδή οι χημικοί ήταν ικανοποιημένοι με τις καθιερωμένες υγρές και στεγνές μεθόδους χημικής ανάλυσης, αλλά, κυρίως, επειδή την περίοδο εκείνη οι χημικοί και οι φυσικοί μπορούμε να πούμε ότι κατά κάποιον τρόπο «μιλούσαν διαφορετική γλώσσα». Έτσι, παρότι και οι φυσικοί και οι χημικοί μελετούσαν τις χημικές αντιδράσεις, ήταν, όμως, διαφορετικό το είδος των πληροφοριών που τους ενδιέφερε να αντλήσουν από αυτές. Οι χημικοί ενδιαφέρονταν για τη διαδικασία της χημικής αντίδρασης αυτή καθ' εαυτή, ενώ οι φυσικοί ενδιαφέρονταν στην πραγματικότητα για την μελέτη των ταλαντώσεων που προκαλούνταν από την ενέργεια που παραγόταν από τις διάφορες χημικές αντιδράσεις. Ακόμη, όμως, και στις ελάχιστες περιπτώσεις που χημικοί επεχείρησαν να μελετήσουν τα φάσματα την περίοδο πριν το 1860, ώστε να τα αξιοποιήσουν ως εναλλακτικό μέσο χημικής ανάλυσης, όπως οι John Frederick Daniell και William Allen Miller, αναγκάστηκαν να εγκαταλείψουν την προσπάθεια, κυρίως, επειδή τους ήταν ιδιαίτερα δύσκολο να αξιοποιήσουν για σκοπούς χημικούς τις γνώσεις πάνω στα φάσματα που είχαν αποκτηθεί από τους φυσικούς μέσα σε ένα εντελώς διαφορετικό ερευνητικό πλαίσιο που είτε αποσκοπούσε στη μελέτη αμιγώς φυσικών ζητημάτων, όπως η φύση και η απορρόφηση του φωτός και η φύση του ηλεκτρισμού, είτε εξυπηρετούσε πρακτικούς σκοπούς της οπτικής (Frank, 1985_a: 6. Frank, 1988: 182).

Όταν, λοιπόν, το 1860 τέθηκαν οι βάσεις για την ανάπτυξη της φασματικής ανάλυσης, ήταν μέσα από τη συνεργασία ενός χημικού με ένα φυσικό που αυτό το εγχείρημα καρποφόρησε. Παρά το γεγονός ότι ο χημικός Bunsen ήδη από το 1858 εργαζόταν προς την κατεύθυνση της ανάπτυξης μίας οπτικής μεθόδου χημικής ανάλυσης και παρά τη μεγάλη του εμπειρία στο χειρισμό φλογών, η επιτυχία στο εγχείρημά του ήρθε μόνο, όταν ο φυσικός και προσωπικός του φίλος Kirchhoff του υπέδειξε τη χρήση των φασμάτων εκπομπής ως την καταλληλότερη μέθοδο για την ανάπτυξη της νέας αναλυτικής τεχνικής: μία μέθοδο την οποία ο Kirchhoff ως φυσικός γνώριζε καλά μέσα από την ενασχόλησή του με την οπτική, εν αντιθέσει με τον χημικό Bunsen, ο οποίος, καθώς φαίνεται, όπως και άλλοι χημικοί της εποχής του, δεν γνώριζε τις διαπιστώσεις στις οποίες είχαν καταλήξει οι φυσικοί κατά το πρώτο μισό του αιώνα σχετικά με τη χρησιμότητα των φασματικών γραμμών για τη χημική ανάλυση (Frank, 1988: 183-184. Sutton, *ό.π.*: 17-18). Ακόμη και στο πλαίσιο της συνεργασίας τους ήταν ο Bunsen αυτός που ανέλαβε την καταγραφή των φασματικών γραμμών κάθε χημικού στοιχείου, εν αντιθέσει με τον Kirchhoff, ο

οποίος ασχολήθηκε περισσότερο με τη μελέτη των φυσικών φαινομένων που σχετίζονταν με τη φασματική ανάλυση και, κυρίως, με την κατανόηση του φαινομένου της αντιστροφής των γραμμών. Ήταν εκείνος, άλλωστε, που έχοντας πια κατανοήσει το ρόλο των σκούρων ηλιακών γραμμών, ανέλαβε την πραγματοποίηση συστηματικών μετρήσεων, κατεξοχήν δουλειά των φυσικών, με τις οποίες θα μπορούσε να αποδείξει την ταύτιση ανάμεσα στις σκούρες γραμμές του ηλιακού φάσματος και των φασματικών γραμμών των χημικών στοιχείων (Frank, 1985_a: 9. Frank, 1983: 42. Brand, *ό.π.*: 63). Ο Kirchhoff, ωστόσο, απέφυγε να πραγματευτεί θεωρητικά φυσικά ζητήματα, όπως αυτό της προέλευσης των φασματικών γραμμών, περιοριζόμενος αυστηρά μόνο στο πειραματικό αποτέλεσμα που του ήταν απαραίτητο για την θεμελίωση της φασματικής ανάλυσης, τη διαπίστωση, δηλαδή, ότι οι φασματικές γραμμές ήταν χαρακτηριστικές του κάθε μετάλλου και πως η θέση τους παρέμενε αμετάβλητη κάτω από όλες τις πειραματικές συνθήκες. Η επιλογή του να μην επιχειρήσει να συνδέσει, όπως είχαν κάνει άλλοι φυσικοί, όπως ο Herschel και ο Stokes πριν από αυτόν, το πειραματικό αυτό αποτέλεσμα με κάποια φυσική θεωρία περί δομής της ύλης ήταν απολύτως συνειδητή και ήταν απόρροια του τρόπου με τον οποίο αυτός και ο Bunsen αντιμετώπιζαν τη δουλειά τους πάνω στα φάσματα ως ρήξη με τη δουλειά των προκατόχων τους. Πριν τους Bunsen και Kirchhoff η πραγμάτευση του ζητήματος των φασματικών γραμμών γινόταν από φυσικούς και στο πλαίσιο της φυσικής έρευνας. Η διαφορά στην προσέγγιση των Bunsen και Kirchhoff έγκειται στο ότι τοποθέτησαν την πραγμάτευση του θέματος σε αμιγώς χημικό πλαίσιο, θέτοντας αποκλειστικά χημικής φύσεως ερωτήματα και έχοντας ως μοναδικό και ξεκάθαρο στόχο τη θεμελίωση μίας νέας ποιοτικής μεθόδου χημικής ανάλυσης, η οποία θα βασιζόταν στη χρήση του φωτός (Frank, 1983: 41-42. Frank, 1985_a: 9-11. Brand, *ό.π.*: 63). Οι Bunsen και Kirchhoff, λοιπόν, είχαν συνειδητά τοποθετήσει την έρευνα των φασματικών γραμμών σε εντελώς νέα βάση, γεγονός το οποίο ο ίδιος ο Kirchhoff φρόντισε να καταστήσει σαφές, όπως φαίνεται και από τα παρακάτω σχόλια που έκανε σχετικά με τη δουλειά του Swan:

« Ο Swan ... συνέβαλε σημαντικά στη λύση της προτεινόμενης ερώτησης σχετικά με το εάν οι φωτεινές γραμμές ενός αερίου που λάμπει εξαρτώνται μόνο από τα χημικά συστατικά τους, αλλά δεν το απάντησε θετικά ή στην πιο θετική τους μορφή ... *Κανένας απ' ότι φαίνεται δεν είχε ξεκάθαρα προτείνει αυτό το ερώτημα πριν από τον Bunsen και εμένα και ο βασικός σκοπός της κοινής μας έρευνας ήταν να αποφανθούμε*

πάνω σε αυτό το θέμα. Τα πειράματα που είχαν μεγάλη ποικιλία ανάμεσά τους και ήταν, κυρίως, καινούργια μας οδήγησαν στο συμπέρασμα πάνω στο οποίο τα θεμέλια 'της χημικής ανάλυσης μέσω φασματικών παρατηρήσεων' βρίσκονται τώρα» (Παρατίθεται στο Frank, 1985_a: 10-11· η έμφαση δική μου).

Τον καινοτόμο χαρακτήρα της δουλειάς των Bunsen και Kirchhoff και τη ρήξη που επέφερε με τις προγενέστερες ανακαλύψεις πάνω στα φάσματα τόνισε, επίσης, και ο βρετανός συνεργάτης τους Roscoe. Σε μία διάλεξη το 1861 στο Royal Institution πάνω στη φασματική ανάλυση δεν έκανε καμία αναφορά στους προκατόχους των Bunsen και Kirchhoff, ενώ στην αντίθετη επ' αυτού άποψη που εξέφρασε ο Crookes ισχυριζόμενος ότι πολλές από τις παρατηρήσεις των Bunsen και Kirchhoff έχουν γίνει στο παρελθόν από άγγλους πειραματιστές, όπως οι Talbot και Wheatstone (Frank, 1985_a: 11), του απάντησε με το εξής επιχείρημα:

«Οφείλω ... να αναφέρω ότι οι Bunsen και Kirchhoff δεν ήταν σε καμία περίπτωση οι πρώτοι που παρατήρησαν τις συγκεκριμένες γραμμές των μετάλλων. Στο άρθρο τους ξεκινούν λέγοντας ότι είναι πολύ γνωστό ότι ορισμένα σώματα, όταν τοποθετούνται σε μία φλόγα παράγουν φάσματα που περιέχουν ζώνες με έντονα χρώματα. Γνώριζαν τις έρευνες που είχαν γίνει πριν. Έχω την εξουσιοδότησή τους να το πω αυτό. Στη δική μας χώρα οι Talbot, Wheatstone και Dr Miller παρατήρησαν στενά τα ίδια πράγματα· όπως και να 'χει, παρατήρησαν κάποια από τα σημεία που επεσήμαναν οι Bunsen και Kirchhoff, αλλά στους Bunsen και Kirchhoff ανήκει η τιμή να έχουν πρωτοφέρει το θέμα σε ένα συγκεκριμένο αποτέλεσμα και το έκαναν ένα διακεκριμένο και ξεχωριστό κλάδο της χημικής ανάλυσης» (Παρατίθεται στο Frank, 1985_a: 12· η έμφαση δική μου).

Με την ανάπτυξη από τους Bunsen και Kirchhoff της φασματικής ανάλυσης ως μίας νέας μεθόδου χημικής ανάλυσης η μελέτη των φασματικών γραμμών μετατέθηκε από το πεδίο της φυσικής σε εκείνο της χημείας. Η νέα μέθοδος γρήγορα γνώρισε την αποδοχή στους κόλπους της χημικής κοινότητας, κυρίως, χάρις στο μεγάλο κύρος που είχε η προσωπικότητα του Bunsen ανάμεσα στους χημικούς της εποχής του, αλλά και στις προσπάθειες για τη διάδοσή της μεταξύ των χημικών που κατέβαλλαν οι χημικοί, συνεργάτες του Bunsen, Roscoe και αδελφοί Dupré, αλλά και

οι χημικοί που προηγουμένως είχαν προσπαθήσει ανεπιτυχώς να δουλέψουν με φάσματα, όπως οι Crookes, Miller και Gladstone. Ήταν, πλέον, οι χημικοί αυτοί που μελετούσαν, συστηματικά αυτή τη φορά και για το ίδιο τους το ενδιαφέρον και, όχι αποσπασματικά και στο πλαίσιο άλλων ερευνητικών ενδιαφερόντων, τις φασματικές γραμμές, κυρίως, επειδή μέσα από τη δουλειά των Bunsen και Kirchhoff είδαν τη δυνατότητα περαιτέρω αξιοποίησης της φασματικής ανάλυσης, όχι μόνο ως μεθόδου ταυτοποίησης των χημικών στοιχείων, αλλά και ως μίας μεθόδου για την ανακάλυψη νέων χημικών στοιχείων που ανέκαθεν αποτελούσε μία κατεξοχήν χημική δραστηριότητα (Frank, 1988: 185, 190, 187. Frank, 1983: 45. McGucken, 1969: 50).

Το γεγονός ότι η δουλειά των Bunsen και Kirchhoff απευθυνόταν στους χημικούς και αποσκοπούσε κατά κύριο λόγο στην εξυπηρέτηση των πρακτικών αναγκών του χημικού εργαστηρίου, γίνεται φανερό, κυρίως, από τον τρόπο με τον οποίο οι Bunsen και Kirchhoff αντιμετώπιζαν το ζήτημα της ακρίβειας των μετρήσεων των φασματικών γραμμών των χημικών ουσιών που μελετούσαν. Όπως έχουμε ήδη αναφέρει, οι φασματικές αναπαραστάσεις των Bunsen και Kirchhoff ήταν αρκετά υπεραπλουστευμένες σε σημείο, μάλιστα, να περιορίζονται απλώς στην καταγραφή των πιο βασικών και χαρακτηριστικών γραμμών της κάθε ουσίας, οι οποίες, όμως, ήταν ικανές να την διαφοροποιήσουν οπτικά από όλες τις άλλες. Αυτή η πρακτική ήταν καθόλα νόμιμη στο πλαίσιο της εργαστηριακής πρακτικής ενός χημικού, ο οποίος για τις ανάγκες της χημικής ανάλυσης αρκούσε απλώς να γνωρίζει τη γενική εικόνα του φάσματος μίας χημικής ουσίας, ώστε να μπορεί γρήγορα και εύκολα να την αντιπαραβάλλει με εκείνη των υπολοίπων ουσιών. Δεν είναι τυχαίο, άλλωστε, το γεγονός ότι ο συγκεκριμένος τρόπος φασματικής απεικόνισης γνώρισε την ευρεία αποδοχή των χημικών, κυρίως χάρις στο πλεονέκτημα που η εν λόγω μέθοδος είχε στην απεικόνιση των ποιοτικών στοιχείων των φασματικών γραμμών (McGucken, *ό.π.*: 28-29. Hentschel, 2002_a: 51-52). Η μεγάλη σημασία που είχαν για τους χημικούς τα ποιοτικά χαρακτηριστικά ενός φάσματος αποτυπώνεται αρκετά γλαφυρά στα λόγια με τα οποία περιέγραψε τη μέθοδο των Bunsen και Kirchhoff ο έμπειρος ερευνητής φασματοσκοπίας William Marshall Watts το 1881:

«Δεν υπάρχει καλύτερο σχέδιο για να σημειώνει κανείς τις ιδιαιτερότητες ενός φάσματος απ' αυτό που χρησιμοποιήθηκε από τον Bunsen στο οποίο κάθε φωτεινή γραμμή αναπαρίσταται από ένα μαύρο σημάδι στο χαρτί, του οποίου το ύψος αναπαριστά την ένταση των γραμμών» (Παρατίθεται στο Hentschel, *ό.π.*: 52).

Όσο μεγάλη ήταν, όμως, η έμφαση που έδωσαν στα ποιοτικά στοιχεία των φασμάτων, τόσο μικρότερο ήταν το ενδιαφέρον που οι Bunsen και Kirchhoff έδειξαν για τα ποσοτικά τους χαρακτηριστικά, για τον προσδιορισμό, δηλαδή, των θέσεών τους, τις οποίες υπολόγισαν μόνο κατά προσέγγιση και όχι με τη μέγιστη δυνατή ακρίβεια, αφού, όπως έχουμε αναφέρει και σε προηγούμενο κεφάλαιο, η κλίμακα την οποία είχαν χρησιμοποιήσει για το σκοπό αυτό ήταν αυθαίρετη και ως εκ τούτου δεν ήταν σε θέση να εκτελούν απόλυτες, αλλά μόνο σχετικές μετρήσεις των μηκών κύματος των φασματικών γραμμών. Η επιλογή της χρήσης μίας αυθαίρετης κλίμακας εκ μέρους των Bunsen και Kirchhoff ήταν συνειδητή και δεν εκλαμβάνόταν ως μειονέκτημα, αφού, όπως εξήγησε και ο ίδιος ο Kirchhoff, ο ρόλος της δεν ήταν να παρέχει ακριβείς αριθμητικές τιμές για τις θέσεις των φασματικών γραμμών, αλλά να λειτουργήσει ως ένα πρακτικό εργαλείο για τον προσδιορισμό από τον χημικό των σχετικών θέσεων τους μέσα στο φάσμα, αλλά και ως ένα εύκολο και πρακτικό σύστημα αναφοράς σε αυτές (McGucken, *ό.π.*: 28-29. Hentschel, *ό.π.*: 51-55. Hentschel, 2002β: 63). Όπως χαρακτηριστικά είχε αναφέρει ο ίδιος ο Kirchhoff:

«Πάνω από το σχέδιο του φάσματος έχω τοποθετήσει μία κλίμακα διαιρεμένη σε χιλιοστά, η οποία έχει ένα αυθαίρετο ξεκίνημα. Αυτό, κατ' αρχήν, είναι χρήσιμο, γιατί εξυπηρετεί το σκοπό του να αποκτήσει κανείς ένα εύκολο μέσο ονοματολογίας για τις γραμμές (...). Μέσω αυτής της κλίμακας διευκολυνόμαστε, ομοίως, να καθορίσουμε με μεγαλύτερο βαθμό ακρίβειας τις θέσεις στο φάσμα εκεί όπου δεν υπάρχουν σκούρες γραμμές. Μία σχέση ανάμεσα στους αριθμούς της κλίμακας που αντιστοιχούν στις ατομικές γραμμές και τους δείκτες διάθλασης των πρισμάτων μου γι' αυτές τις γραμμές δεν υπάρχει, διότι τα πρίσματα ήταν μερικές φορές τοποθετημένα με μεγαλύτερη ακρίβεια απ' ό,τι άλλες στη γωνία της ελάχιστης απόκλισης για τις συγκεκριμένες ακτίνες» (Παρατίθεται στο Hentschel, 2002α: 54· η έμφαση δική μου).

Όσο συνειδητή ήταν η χρήση μίας αυθαίρετης κλίμακας, αλλά και η παράλειψή της από τον δημοσιευμένο χάρτη, άλλο τόσο συνειδητή εκ μέρους των Bunsen και Kirchhoff ήταν η παράλειψη από τον χάρτη αρκετών φασματικών γραμμών, τις οποίες θεωρούσαν ήσσονος σημασίας σε σχέση με τις βασικές, είτε γιατί ήταν πολύ εξασθενημένες, είτε γιατί δεν είχαν κάποιο ιδιαίτερο ποιοτικό στοιχείο που να τις καθιστά χαρακτηριστικές για το φάσμα. Έτσι, όταν το 1862 δύο αμερικανοί χημικοί ο S. W. Johnson και ο O. D. Allen άσκησαν κριτική στον χάρτη

των Bunsen και Kirchhoff για ελλιπή καταγραφή των φασματικών γραμμών, αλλά και για ανακρίβεια στις μετρήσεις, ο Bunsen δικαιολόγησε αυτές τις παραλείψεις και ανακρίβειες αναφερόμενος στα διακριτά ερευνητικά ενδιαφέροντα και πρακτικές των φυσικών και των χημικών, τονίζοντας παράλληλα ότι ο ίδιος είχε εργαστεί ως χημικός και όχι ως φυσικός και ως εκ τούτου δεν ενδιαφερόταν για εξαντλητικές καταγραφές του συνόλου των φασματικών γραμμών ούτε για απόλυτες μετρήσεις των μηκών κύματός τους (Hentschel, 2002_α: 50-51. Hentschel, 2002_β: 60). Όπως ο ίδιος δήλωσε, παρέκλινε

«όχι χωρίς καλό λόγο (...) από τα πολύ πιο ακριβή μέσα μέτρησης που χρησιμοποιούσαν οι φυσικοί στον προσδιορισμό των δεικτών διάθλασης των διάφανων σωμάτων, αφού ο χημικός, για τον οποίο η συσκευή μας έχει ειδικά σχεδιαστεί, δεν απαιτεί τόσο μία ακριβή γνώση της απόλυτης θέσης των μεμονωμένων γραμμών στο φάσμα, όσο χρειάζεται να είναι σε θέση να παρατηρεί γρήγορα και εύκολα, κυρίως, όταν πρέπει να αναγνωριστούν γραμμές που αναβοσβήνουν για μία μόνο στιγμή» (Παρατίθεται στο Hentschel, 2002_α: 50-51· η έμφαση δική μου).

Και συνέχισε λέγοντας ότι:

«Δεν προσπαθήσαμε να καταγράψουμε τις γραμμές πλήρως, αλλά να αναπαραστήσουμε, όσο πιο πιστά ήταν δυνατό, τις χαρακτηριστικές εμφανίσεις των φασμάτων αρκετών ουσιών. Εξαιτίας της δυσκολίας να απονείμουμε με ακρίβεια πολλές αποχρώσεις του ίδιου χρώματος στη χρωμολιθογραφική εκτύπωση, οι ασθενέστερες γραμμές αφαιρέθηκαν αναγκαστικά από τα σχέδιά μας» (Παρατίθεται στο ό.π.· η έμφαση δική μου).

Ενδεικτικός της έλλειψης ενδιαφέροντος από τη μεριά του Bunsen για ακριβή μήκη κύματος είναι ο τρόπος με τον οποίο αντιμετώπιζε τις αποκλίσεις στα μήκη κύματος των φασματικών γραμμών που παρατηρούνταν στις διαφορετικές εκτυπώσεις της ίδιας φωτογραφίας. Ο Bunsen, ο οποίος είχε συνείδηση του συμβατικού χαρακτήρα των φασματικών απεικονίσεων, αλλά και των μετρήσεων που τις συνόδευαν συνήθιζε να αναφέρει ότι «αυτό δεν εμποδίζει ουσιαστικά τη χρήση αυτών των φωτογραφιών» (Παρατίθεται στο Hentschel, 2002_β: 61), αφού σκοπός αυτών των απεικονίσεων, όπως, άλλωστε, και του χάρτη του Bunsen, ήταν να

λειτουργήσουν ως απλά οπτικά βοηθήματα για τους χημικούς μεταφέροντας απλώς τη γενικότερη και πιο χαρακτηριστική εικόνα της κάθε φασματικής περιοχής, διευκολύνοντας, κατ' αυτόν τον τρόπο, τη διαδικασία της ταυτοποίησης των χημικών στοιχείων. Για το σκοπό αυτό, μάλιστα, δεν ήταν καθόλου σπάνια πρακτική η εκ νέου σχεδίαση με χαμηλή διάχυση αυτή τη φορά χαρτών, οι οποίοι είχαν σχεδιαστεί με υψηλή ανάλυση φωτός γεγονός που είχε ως συνέπεια την αλλοίωση των ποιοτικών στοιχείων των γραμμών, τα οποία, όμως, ήταν απαραίτητα στην διαδικασία της ταυτοποίησης (Hentschel, 2002_α: 98, 100. Hentschel, 2002_β: 61). Χαρακτηριστικά είναι τα λόγια με τα οποία ο γερμανός παρατηρητής στο Astrophysical Observatory Gustav Müller (1851-1925) περιέγραψε το 1881 τις αλλοιώσεις που επέφερε στην γενικότερη εικόνα του φάσματος μία αύξηση της ανάλυσης:

«Γίνεται πιο δύσκολο να χρησιμοποιήσει κανείς αυτές τις πλάκες [εν. της μεγάλης κλίμακας] ως οδηγό, όταν χρησιμοποιεί μικρότερα όργανα χαμηλότερης διάχυσης για να παρατηρήσει το ηλιακό φάσμα. Ένας σημαντικός αριθμός γραμμών, τότε, εξαφανίζεται εντελώς, ομάδες γραμμών που με πιο ισχυρά όργανα αναλύονται εύκολα, εξαφανίζονται συγχωνευμένες σε μία μονή γραμμή, άλλες γραμμές ενώνονται σε περισσότερο ή λιγότερο θολές λωρίδες. *Η εμφάνιση του φάσματος συνολικά αλλάζει τόσο σημαντικά με αυτό, ώστε κάποιες φορές χρειάζεται προσπάθεια για να προσδιοριστεί μία γραμμή σωστά αμέσως με τη βοήθεια των περιεκτικών φασματικών χαρτών ...*» (Παρατίθεται στο Hentschel, 2002_α: 100-101· η έμφαση δική μου).

Εκτός από τον Bunsen και άλλοι ερευνητές της φασματοσκοπίας είχαν υιοθετήσει ανάλογες πρακτικές, όπως για παράδειγμα ο ερευνητής της φασματοσκοπίας William Marshall Watts (1844 – 1919), ο οποίος το 1881 ανέφερε πως για τις ανάγκες της χημικής ανάλυσης «μόνο πολύ χονδρικές μετρήσεις χρειάζονται· πράγματι, στις περισσότερες περιπτώσεις το χρώμα της γραμμής ή η γενική εμφάνιση του φάσματος αρκεί» (Παρατίθεται στο Hentschel, 2002_β: 61, υποσημείωση 13). Ακόμη και ο φυσικός και βοηθός του Ångström, Thalén, γνωστός για τις «υποδειγματικά ακριβείς μετρήσεις» του (Dunér, 1905: 342-343) στο άρθρο του *Mémoire sur la Détermination des Longueurs d' Onde des Raies Métalliques* του 1868 παραδέχτηκε ότι στους χάρτες που είχε σχεδιάσει είχε σκόπιμα παραλείψει τις ασθενέστερες γραμμές (Hentschel, *ό.π.*).

Η σημασία που έδιναν στα ποιοτικά χαρακτηριστικά των φασματικών γραμμών ήταν τόσο μεγάλη, ώστε ο φυσικός Arthur Schuster έκανε λόγο ακόμη και για «προσωπικότητα» και «φυσιογνωμία» των φασματικών γραμμών. Έτσι, σε μία επιστολή του προς τον ερευνητή φασματοσκοπίας P. C. Smyth ανέφερε σχετικά με μία μπλε γραμμή που είχε παρατηρήσει στο φάσμα του υδρογόνου ότι «συχνά προβληματίζομαι σχετικά με αυτήν τη μπλε γραμμή. Όπως έχεις σίγουρα διαπιστώσει υπάρχει μία ατομικότητα σχετικά με τις γραμμές ενός φάσματος που σε κάνει να νοιώθεις, ακόμη και χωρίς απόδειξη, ποιες ανήκουν μαζί και ποιές όχι» (Παρατίθεται στο Hentschel, 2002_a: 135· η έμφαση δική μου). Ενώ, σε μία άλλη επιστολή του προς τον ίδιο παραλήπτη έκανε λόγο για ορισμένες «γιγάντιες, καθώς, επίσης, πολυάριθμες λεπτότερες γραμμές, όλες τους με ευδιάκριτα άκρα και καλοσχηματισμένες (...) που σχεδόν έχουν προσωπικότητα στις πιο εντυπωσιακές φυσιογνωμίες τους» (Παρατίθεται στο ό.π. · η έμφαση δική μου).

Αν και, όπως είπαμε, στις αρχές της δεκαετίας του 1860 η ακρίβεια των φασματικών χαρτών, αλλά και των μετρήσεων των μηκών κύματος ήταν συμβατικού χαρακτήρα, υπήρχαν αρκετοί, κυρίως χημικοί, οι οποίοι έδειχναν να αγνοούν αυτήν την παράμετρο, κυρίως, όσο τα χρόνια περνούσαν και η φασματική ανάλυση καθιερώνονταν στις συνειδήσεις τους ως νόμιμη πρακτική. Αυτό είχε, επίσης, ως συνέπεια μία αλλαγή στον τρόπο που οι ερευνητές φασματοσκοπίας αντιμετώπιζαν τους φασματικούς χάρτες, οι οποίοι από απλά οπτικά βοηθήματα, χωρίς ιδιαίτερο γνωστικό περιεχόμενο, άρχισαν να μετατρέπονται σε αντικείμενα επιστημονικής μελέτης, κυρίως, όταν ορισμένοι ερευνητές φασματοσκοπίας άρχισαν να μελετούν συστηματικότερα κάποια από τα ποιοτικά χαρακτηριστικά των φασμάτων, όπως αυτά εμφανίζονταν πάνω στους χάρτες. Έτσι, το 1865 η παρατήρηση του γάλλου χημικού Lecoq de Boibaudran μίας περιοδικότητας στην κατανομή των γραμμών πάνω στο φάσμα κατά την οποία όμοιες ομάδες γραμμών επαναλαμβάνονταν ανά τακτά διαστήματα τον οδήγησε στη συστηματική μελέτη της ενδεχόμενης ύπαρξης κάποιου είδους συσχετισμού μεταξύ τους. Ένα από τα βασικά ερευνητικά ενδιαφέροντα των χημικών της περιόδου εκείνης ήταν η αναζήτηση, στο πλαίσιο της προσπάθειας για την περιοδική ταξινόμηση των στοιχείων, κάποιας σύνδεσης ανάμεσα στα ατομικά βάρη των στοιχείων και τις χημικές τους ιδιότητες. Ο Lecoq προφανώς επηρεασμένος από αυτό το πλαίσιο έρευνας σκέφτηκε ότι και η περιοδικότητα των φασματικών γραμμών θα μπορούσε να σχετίζεται με το ατομικό βάρος των στοιχείων. Επίσης, συνειδητοποίησε πως για να αποδειχτεί αυτός ο ισχυρισμός χρειαζόταν να γίνουν

αριθμητικές συγκρίσεις ανάμεσα στα μήκη κύματος των φασματικών γραμμών. Επειδή, όμως, ο χάρτης των Bunsen και Kirchhoff, τον οποίο χρησιμοποιούσε ο Lecoq δεν περιείχε καθόλου μετρήσεις των μηκών κύματος, χρειάστηκε να πραγματοποιήσει τις δικές του μετρήσεις, κάτι το οποίο ήταν σε θέση να φέρει σε πέρας το 1869. Οι μετρήσεις του ήταν μόνο προσεγγιστικές, του επέτρεψαν, όμως, μέσα από χονδρικές συγκρίσεις αρχικά των αποστάσεων και αργότερα των μηκών κύματος των φασματικών γραμμών να οδηγηθεί στη διαπίστωση ότι στην μεν πρώτη περίπτωση οι αποστάσεις αυξάνονταν με γεωμετρική πρόοδο, στη δε δεύτερη ότι οι φασματικές γραμμές σχημάτιζαν αρμονίες (Hentschel, 2002_a: 52-53. McGucken, 1969: 106-108, 135).

Η ιδιαίτερη κατανομή των φασματικών γραμμών τράβηξε, επίσης, το ενδιαφέρον του ιταλού χημικού Giacomo Luigi Ciamician, ο οποίος το 1877 είδε σε αυτή μία σχέση ανάμεσα στις χημικές ιδιότητες των στοιχείων και το μήκος κύματος των φασματικών γραμμών τους. Κάνοντας, όπως και ο Lecoq, μία σειρά από χονδρικούς υπολογισμούς πάνω στις γραμμές του ψευδαργύρου και του χαλκού κατέληξε στη διαπίστωση ότι στη μεν πρώτη περίπτωση οι διαφορές των μηκών κύματος ήταν πολλαπλάσια του είκοσι, ενώ στη δεύτερη ήταν πολλαπλάσια του τριάντα. Παρά το γεγονός ότι ακόμη και ο ίδιος ο Ciamician γνώριζε ότι αυτά τα αριθμητικά αποτελέσματα δεν ήταν σωστά, πίστευε, ωστόσο, ότι αποτελούσαν χειροπιαστή απόδειξη της χρησιμότητας της φασματοσκοπίας ως μέσου για την αποκάλυψη πληροφοριών σχετικά με τα άτομα και πιο συγκεκριμένα σχετικά με τις κινήσεις τους (Mc Gucken, *ό.π.*: 109).

Εκτός από τους χημικούς και κάποιοι φυσικοί είχαν αντιληφθεί αυτήν την διάσταση της φασματοσκοπίας, ως μέσου για την κατανόηση της εσωτερικής δομής των ατόμων και των μορίων. Ήδη από το 1869 ο φυσικός Éleuthère Mascart επεσήμανε τη σημασία που θα είχε για τη φασματοσκοπία η μελέτη των σχέσεων που υπήρχαν ανάμεσα στις φασματικές γραμμές των στοιχείων, κυρίως, επειδή η απόδειξη της ύπαρξης μίας τέτοιας σχέσης θα μπορούσε να αποτελέσει το μέσο για τη μελέτη των διαφόρων ουσιών σε μοριακό επίπεδο. Εν αντιθέσει, όμως, με την ποιοτική πραγμάτευση του θέματος από τους χημικούς, οι φυσικοί υιοθέτησαν μία ποσοτική προσέγγιση με έμφαση στις ακριβείς μετρήσεις των γραμμών και στην ανακάλυψη των αριθμητικών σχέσεων που τις συνέδεαν (*ό.π.*: 103-105, 106-108). Ενδεικτικά της προσέγγισης των φυσικών στο θέμα της φασματικής ανάλυσης είναι τα όσα αναφέρει ο φυσικός J. R. Rydberg σχολιάζοντας την απουσία μετρήσεων από

το έργο του Ciamician στις αρχές της δεκαετίας του 1880: «Όσο για τις συγκριτικές μελέτες του Ciamician στα φωτεινά φάσματα, είναι να λυπάται κανείς για το ότι δεν έδωσε περισσότερη σημασία στο καθαρά πειραματικό κομμάτι και *ότι δεν επεχείρησε να δώσει μία πιο σωστή μορφή στο πλούσιο υλικό που έχει συγκεντρώσει ανάγοντας το σε μήκη κύματος ...*» (Παρατίθεται στο *ό.π.*: 110· η έμφαση δική μου).

Η συστηματική αναζήτηση από τη μεριά των φυσικών για τις αριθμητικές σχέσεις που συνέδεαν τις φασματικές σειρές ξεκίνησε στις αρχές της δεκαετίας του 1870 από τον φυσικό και ένα από τους θεμελιωτές της μοριακής θεωρίας των φασμάτων George Johnstone Stoney και για πολλά χρόνια παρέμεινε στα χέρια μίας μικρής ομάδας φυσικών, κυρίως, επειδή επρόκειτο για μία διαδικασία δύσκολη, μονότονη και ιδιαίτερα κουραστική που συνίστατο, κυρίως, στη διεξαγωγή προσεκτικών παρατηρήσεων και ακριβών μαθηματικών υπολογισμών. Το κίνητρο, όμως, που είχαν αυτοί οι φυσικοί για την ενασχόληση με αυτήν την δραστηριότητα ήταν κατά βάση θεωρητικό. Η αντίληψη ότι όλα τα φυσικά φαινόμενα, όπως η βαρύτητα, η θερμότητα, το φως, ο ηλεκτρισμός και ο μαγνητισμός ανάγονταν στις κινήσεις της ύλης ήταν αρκετά διαδεδομένη στην κοινότητα των φυσικών την περίοδο εκείνη. Η μελέτη της ύλης και των συστατικών της στοιχείων ήταν επομένως απαραίτητη προϋπόθεση, αν ήθελαν να αποκτήσουν γνώσεις πάνω σε αυτούς τους τομείς. Έτσι, ο καθηγητής φυσικής και χημείας Gustav Dethlef Hinrichs (1836-1923) πίστευε με βεβαιότητα ότι η κατανομή των γραμμών στις φασματικές σειρές ακολουθούσε κάποιους νόμους, τους οποίους αν κατάφερναν οι φυσικοί να μάθουν, θα μπορούσαν να αντλήσουν πληροφορίες για τις διαστάσεις των ατόμων. Επίσης, ο Rydberg, ο οποίος οραματιζόταν μία μετεξέλιξη της φυσικής σε μία μηχανική των ατόμων, παραδεχόταν την έλλειψη επαρκούς γνώσης πάνω σε αυτόν τον τομέα, λέγοντας ότι «μία συστηματική και περιεκτική μελέτη των ιδιοτήτων της ύλης με σκοπό τη διαπίστωση της σύστασης των στοιχείων και της ανάπτυξης από αυτήν ενός μηχανισμού ατόμων, δεν έχει ακόμη αρχίσει» (Παρατίθεται στο *ό.π.*: 154). Σε αυτό το πλαίσιο, επομένως, η φασματική ανάλυση θα μπορούσε να λειτουργήσει ως ένα μέσο διείσδυσης στην απροσπέλαστη από τις αισθήσεις εσωτερική δομή της ύλης. «Πραγματικά», έλεγε ο Rydberg, «καθώς δεν μπορούμε να αναγνωρίσουμε με τις αισθήσεις μας τα τελευταία τμήματα της ύλης, είναι απαραίτητο για εμάς να συνάγουμε από ολόκληρο το σύνολο των φαινομένων ταυτόχρονα τις ιδιότητες της κίνησης και της σύστασης της ύλης που κινείται. (...) Η πιο φυσική πορεία θα ήταν, επομένως, η μελέτη των περιοδικών κινήσεων εν γένει και αφού τα φάσματα των

χημικών στοιχείων οφείλονται σε κινήσεις αυτού του τύπου βρισκόμαστε στο πεδίο της φασματικής ανάλυσης. Είναι αλήθεια ότι δεν μπορούμε να ξέρουμε, εάν αυτές οι περιοδικές κινήσεις είναι αυτές που αναζητούμε αρχικά, αλλά μία μελέτη αυτών των ταλαντώσεων θα μας δώσει σε κάθε περίπτωση πληροφορίες μεγάλης αξίας για τη σύσταση των ατόμων και θα μας φέρει πιο κοντά στο στόχο μας από οποιαδήποτε έρευνα ενός φυσικού συντελεστή» (Παρατίθεται στο *ό.π.*: 154-155). Όπως και ο Hinrichs πριν από αυτόν, ο Rydberg είχε συνειδητοποιήσει πως η εξεύρεση των ακριβών μαθηματικών τύπων που δείχναν τον τρόπο κατανομής των φασματικών σειρών, θα μπορούσε να αποκαλύψει πληροφορίες για τη φύση των ατόμων, όπως τη μορφή, τις διαστάσεις τους και τις δυνάμεις που ασκούνταν μεταξύ τους, αλλά και τους μαθηματικούς τύπους που περιέγραφαν τον τρόπο που αυτές οι ιδιότητες των ατόμων σχετίζονταν μεταξύ τους (Mc Gucken, *ό.π.*: 110, 153-155. Hentschel, 2002_a: 294. Brand, 1995: 121).

2.3.1 Η ΠΕΡΙΠΤΩΣΗ ΤΩΝ LIVEING ΚΑΙ DEWAR

Όπως έχουμε αναφέρει και σε προηγούμενο κεφάλαιο, ο καθηγητής φυσικής και πειραματικής φιλοσοφίας του Cambridge, James Dewar σε συνεργασία με τον καθηγητή χημείας στο ίδιο πανεπιστήμιο, George Downing Liveing, ξεκίνησαν το 1878 μία σειρά από έρευνες πάνω στη φασματοσκοπία, οι οποίες ολοκληρώθηκαν το 1905 και των οποίων τα αποτελέσματα δημοσιεύτηκαν σε εβδομήντα οκτώ άρθρα. Το βασικό χαρακτηριστικό αυτών των ερευνών που στην πλειονότητά τους αφορούσαν στην ταυτοποίηση των φασμάτων απορρόφησης με τα αντίστοιχα φάσματα εκπομπής, αλλά και στη χαρτογράφηση του ορατού και υπεριώδους φάσματος διαφόρων στοιχείων, ήταν η ποιοτική τους προσέγγιση στα φάσματα που έδινε έμφαση περισσότερο στην περιγραφή της γενικής εικόνας των φασμάτων και λιγότερο στις ακριβείς μετρήσεις των απόλυτων θέσεων των φασματικών γραμμών.

Αυτήν την έλλειψη ενδιαφέροντος για ακριβείς μετρήσεις την είχαν παραδεχτεί ανοιχτά οι ίδιοι οι Liveing και Dewar σε ένα άρθρο τους με τίτλο *Note on 'Spectroscopic Papers'* (1879), το οποίο γράφτηκε ως απάντηση στην κριτική που δέχτηκαν από τον φυσικό Lockyer σχετικά με ελλιπείς αναφορές στα μήκη κύματος

ορισμένων ουσιών, καθώς, επίσης, και για παράθεση ανακριβών μετρήσεων. Οι Liveing και Dewar δεν δίστασαν να παραδεχτούν σ' αυτό το άρθρο ότι σε κάποιους πίνακές τους είχαν σκόπιμα παραλείψει τα δεκαδικά ψηφία από όλα τα μήκη κύματος με μοναδικό σκοπό να καταστήσουν τον πίνακα πιο εύχρηστο, ενώ στην κριτική του Lockyer ότι παρέλειψαν να αναφερθούν στις δικές του μετρήσεις των μηκών κύματος των γραμμών του καλίου, οι Liveing και Dewar απάντησαν ότι σκοπός της έρευνας τους δεν ήταν ούτε η απόδειξη της ύπαρξης των εν λόγω γραμμών, ούτε ο ακριβής προσδιορισμός των μηκών κύματός τους, αλλά το ζήτημα της αντιστροφής τους, δηλαδή, το κατά πόσο οι φωτεινές γραμμές του καλίου συνέπιπταν με τις σκούρες (Liveing και Dewar, 1915 [1879,]: 46-47). Οι Liveing και Dewar, μάλιστα, ορμώμενοι από την κριτική του Lockyer, αισθάνθηκαν την ανάγκη απευθυνόμενοι στην επιστημονική κοινότητα να διευκρινίσουν τη γενικότερη στάση που κράτησαν στο θέμα των μετρήσεων των μηκών κύματος σε όλες τους τις φασματικές έρευνες, αλλά και να εκθέσουν τη μεθοδολογία που ακολούθησαν για τον προσδιορισμό των φασματικών γραμμών. Χαρακτηριστικά ανέφεραν ότι:

«Είναι χρέος μας απέναντι στην Εταιρεία να εξηγήσουμε τη σημασία που πρέπει να δίνεται στα μήκη κύματος που παρατίθενται από εμάς. Ποτέ μας δεν επιδοθήκαμε στον προσδιορισμό ακριβών μηκών κύματος, αλλά αναζητούσαμε να καθορίσουμε τις συνθήκες της αντιστροφής και χρησιμοποιούσαμε τα μήκη κύματος μόνο και μόνο ως ένα βολικό μέσο αναφοράς στις γραμμές για τις οποίες γράφαμε. Μόνο σε πολύ λίγες περιπτώσεις έχουμε προσδιορίσει μήκη κύματος. Σε γενικές γραμμές προσδιορίζαμε τη σύμπτωση μίας σκούρας γραμμής με την αντίστοιχη φωτεινή παρατηρώντας ότι και οι δύο είχαν την ίδια θέση στο σταυρόνημα, ή στον δείκτη, ή ότι και οι δύο έδιναν την ίδια τιμή στην κλίμακα του φασματοσκοπίου. Έπειτα, δίναμε το μήκος κύματος της φωτεινής γραμμής, όπως αυτό είχε καθοριστεί από μία αυθεντία, συνήθως, είτε τον Thalén, είτε το Boisbaudran. Όποτε δεν μπορούσαμε να προσδιορίσουμε τις σκούρες γραμμές κατ' αυτόν τον τρόπο παίρναμε τις τιμές γνωστών γραμμών με το δικό μας φασματοσκόπιο, χρησιμοποιώντας, ελλείψει ηλιοφάνειας, τις περισσότερες φορές τη μέθοδο και τα μήκη κύματος του Boisbaudran και σχεδιάζοντας μία καμπύλη καθορίζαμε τα μήκη κύματος των σκούρων γραμμών» (ό.π.· η έμφαση δική μου).

Οι Liveing και Dewar, μάλιστα, να παραδέχτηκαν πως στο πλαίσιο των δικών τους φασματοσκοπικών ερευνών μία προσπάθεια ακριβούς μέτρησης των μηκών κύματος των γραμμών θα αποτελούσε χάσιμο χρόνου και κόπου, αφού ακόμη και οι

αποκλίσεις ανάμεσα στις σκούρες και τις φωτεινές γραμμές δεν δημιουργούσαν κανένα πρόβλημα²⁷. Οι ακριβείς μετρήσεις, άλλωστε, ήταν συνήθως δύσκολο να πραγματοποιηθούν στο πλαίσιο της πειραματικής πρακτικής των Liveing και Dewar, αφού για τον σκοπό της έρευνάς τους απαιτούνταν χαμηλή διάχυση φωτός, η οποία εκ των πραγμάτων εμπόδιζε τις ακριβείς μετρήσεις. Όπως ανέφεραν και οι ίδιοι:

«Με τη δική μας μέθοδο εργασίας, η πάρα πολύ ισχυρή δύναμη διάχυσης που απαιτείται για τη συγκεκριμένη ταυτοποίηση της οποιασδήποτε ουσίας μέσω του καθορισμού του κάθε μήκους κύματος ξεχωριστά έχει αποφευχθεί, αφού εμείς εξαρτόμαστε από την σε μεγάλο βαθμό μειωμένη πιθανότητα λάθους, όταν βλέπουμε αρκετές ομάδες γραμμών της ίδιας ουσίας να είναι διαρκώς παρούσες τη στιγμή που συμβαίνει μία ή περισσότερες αντιστροφές. Ήταν η ανάγκη του να μπορούμε να σαρώνουμε γρήγορα ολόκληρο το φάσμα, έτσι ώστε να επιτύχουμε αυτόν τον σκοπό που μας υποχρέωσε να περιορίσουμε τη διάχυση. Η πλειονότητα των μηκών κύματος που δόθηκαν από τον Thalén αποκτήθηκαν μέσω της μέτριας διάχυσης ενός πρίσματος διθειούχου άνθρακα, μία διάχυση μικρότερη από αυτή που εμείς χρησιμοποιήσαμε και θα ήταν λανθασμένο να υποθέσει κανείς ότι καμία δουλειά με διάρκεια στο πεδίο της φασματοσκοπίας δεν μπορεί να γίνει χωρίς την τεράστια δύναμη διάχυσης που προτείνει ο κύριος Lockyer» (ό.π.: 47· η έμφαση δική μου).

Ανάλογες αναφορές βρίσκουμε, επίσης, διάσπαρτες στα επιμέρους άρθρα των Liveing και Dewar. Έτσι, όταν το 1880 στο περιθώριο του άρθρου τους για τις ενώσεις του άνθρακα διόρθωσαν την τιμή 3881, την οποία ο Lockyer είχε δώσει στη λιγότερο διαθλαστή γραμμή της υπεριώδους ομάδας ζωνών κοντά στο K, αποδίδοντάς της την τιμή 3883.5, δεν παρέλειψαν να επισημάνουν ότι οι ακριβείς μετρήσεις δεν αποτέλεσαν ποτέ το βασικό ερευνητικό τους ενδιαφέρον και πως γι' αυτούς δεν ήταν παρά ένα βολικό σύστημα αναφοράς: «Τώρα, όπως έχουμε και παλαιότερα εξηγήσει, ποτέ δεν επιδοθήκαμε σε ακριβείς προσδιορισμούς μηκών κύματος, αλλά τους χρησιμοποιούμε περισσότερο ως βολικά εργαλεία προσδιορισμού συγκεκριμένων γραμμών» (ό.π., 1915 [1880_s]: 114). Δύο χρόνια αργότερα παραδέχονταν σε ένα άλλο άρθρο τους ότι κάποιες από τις συμπτώσεις γραμμών που

²⁷ Την ίδια στάση απέναντι στο θέμα των ακριβών μετρήσεων κράτησε ο Dewar και στο υπόλοιπο ερευνητικό του έργο, πέραν της φασματοσκοπίας, θεωρώντας πως η διαδικασία του ακριβούς προσδιορισμού των τιμών διαφόρων φυσικών μεγεθών δεν άρμοζε ούτε με την ιδιότητά του ως χημικού, ούτε με αυτή του πρωτοπόρου ερευνητή (βλ. Gavroglu, K., (1994_a). “James Dewar’s Nemesis: The Liquefaction of Helium”, *Proceedings of the Royal Institution* 65: 169-185.

είχαν παρατηρήσει ανάμεσα στα φάσματα των ηλιακών κηλίδων και τις βασικές γραμμές των φασμάτων του δημητρίου, του χρωμίου και του κοβαλτίου, παρότι εμφανείς, δεν μπορούσαν να επιβεβαιωθούν αδιαμφισβήτητα, καθώς οι μετρήσεις στις οποίες βασίζονταν και οι οποίες είχαν γίνει από τους ίδιους στο πλαίσιο παλαιότερης έρευνάς τους, δεν ήταν απολύτως ακριβείς (ό.π., 1915 [1882_γ]: 189). Παρόμοια επισήμανση βρίσκουμε και σε ένα άλλο άρθρο τους που δημοσιεύτηκε αρκετά χρόνια αργότερα, το 1903, στο οποίο αναφερόμενοι σε πιθανές συμπτώσεις των φασματικών γραμμών των πτητικών αερίων με γραμμές του ηλιακού φάσματος, επεσήμαναν ότι: «Τα μήκη κύματος πρέπει να προσδιοριστούν με πολύ μεγάλη ακρίβεια για να αποδειχτεί η σύμπτωση και καμία ομάδα μηκών κύματος δεν έχει έως τώρα μετρηθεί με τόση ακρίβεια. Ωστόσο, η συμφωνία είναι επαρκής για να το καταστήσει πιθανό ότι έχουμε να κάνουμε με τα ίδια αέρια για την παραγωγή των εν λόγω ακτίνων» (ό.π., 1915 [1903]: 515). Όσον αφορά στα μήκη κύματος των πτητικών αερίων ειδικότερα, οι Liveing και Dewar παραδέχτηκαν ότι οι μετρήσεις τους, οι οποίες δίνονταν με ακρίβεια μόνο τεσσάρων ψηφίων, κάθε άλλο παρά ακριβείς ήταν, ώστε να επιτρέψουν συγκρίσεις, ενώ δεν παρέλειψαν να εκφράσουν την επιθυμία κάποιος φυσικός να αναλάβει το καθήκον της ακριβούς μέτρησης των εν λόγω γραμμών: «Περιμένουμε από τον κύριο Baly εδώ και καιρό μία λίστα μηκών κύματος των αερίων νέον, κρυπτόν και ξένον καθορισμένων με μεγάλη ακρίβεια με τη χρήση ενός φράγματος περίθλασης» (ό.π.: 516). Παρά το γεγονός ότι και ο ίδιος ο Liveing ανέλαβε, από απλή και μόνο περιέργεια, μία εκ νέου προσπάθεια ακριβέστερου προσδιορισμού των μηκών κύματος κάποιων από τις γραμμές των πτητικών αερίων, περιορίστηκε απλώς στη χρήση ενός πρισματικού φασματοσκοπίου με σκοπό να πάρει μία προσεγγιστική τιμή του πρώτου δεκαδικού ψηφίου του μήκους κύματος τους. Καθώς το ζήτημα δεν τον ενδιέφερε ειδικότερα, ο Liveing δεν επεδίωξε ούτε περαιτέρω μετρήσεις, ούτε και μεγαλύτερη ακρίβεια (ό.π.). Επίσης, στο εκτενές άρθρο που δημοσίευσαν το 1883 πάνω στα υπεριώδη φάσματα των στοιχείων, το οποίο συνοδευόταν τόσο από χάρτες, όσο και από πίνακες των μηκών κύματος των γραμμών που είχαν καταγράψει, παραδέχτηκαν ότι η μέθοδος που χρησιμοποίησαν για τις μετρήσεις τους ήταν αυτή της παρεμβολής:

«Το ‘Κανονικό Ηλιακό Φάσμα’ έχει χρησιμεύσει στους περισσότερους ερευνητές φασματοσκοπίας ως ένα στάνταρ αναφοράς για τα μήκη κύματος στο ορατό τμήμα του φάσματος. Η συνέχισή του από τον Cornu και ειδικότερα του χάρτη των γραμμών του σιδήρου που αυτός χρησιμοποίησε στην κατασκευή του χρησιμεύει πολύ καλά ως στάνταρ μέχρι το όριο του ηλιακού φάσματος, δηλαδή, στο μήκος κύματος 2948 (U). Για την περιοχή πάνω από αυτό έπρεπε να χρησιμοποιήσουμε τα μήκη κύματος του καδμίου από τους Mascart και Cornu και τα μήκη κύματος ορισμένων γραμμών του μαγνησίου του Cornu. Τα μεσοδιαστήματα ανάμεσα σε αυτές τις γραμμές είναι, ωστόσο, πολύ μεγάλα για την οποιαδήποτε στενή προσέγγιση στα μήκη κύματος των ενδιάμεσων γραμμών μέσω παρεμβολής και, επιπλέον, τα μήκη κύματος δεν φαίνονταν να είναι καθορισμένα με επαρκή ακρίβεια, ώστε να χρησιμεύσουν ως στάνταρ και οι γραμμές δεν είναι κατάλληλες γι’ αυτόν τον σκοπό, εξαιτίας του διάχυτου χαρακτήρα τους. Για τον καθορισμό των μηκών κύματος σε αυτήν την ανώτερη περιοχή έχουμε, επομένως, οδηγηθεί στο να δημιουργήσουμε το δικό μας στάνταρ. Γι’ αυτόν τον σκοπό έχουμε διαλέξει το φάσμα του σιδήρου, το οποίο είχε χρησιμοποιηθεί από τον Cornu στην περιοχή που χαρτογράφησε και φαινόταν να ανταποκρίνεται καλά σε αυτόν τον σκοπό τόσο από την άποψη του αριθμού των γραμμών που παρουσιάζει και την χαρακτηριστική τους ομαδοποίηση μέσω της οποίας μπορούν εύκολα να αναγνωριστούν από τον οποιονδήποτε που είναι εξοικειωμένος με αυτές. Τα μήκη κύματος των πιο βασικών καθορίστηκαν μέσω ενός φράγματος περίθλασης του Rutherford, όπως περιγράφεται πιο κάτω, ανάμεσα στα μήκη κύματος 2948 και 2327. Αλλά πέρα από αυτό υπάρχει μία αξιοσημείωτη πτώση της έντασης των γραμμών του σιδήρου και ανάμεσα στα μήκη κύματος 2327 και 2135 (...) προτιμήσαμε να καθορίσουμε τα μήκη κύματος των βασικών γραμμών του χαλκού που είναι πολυάριθμες και έντονες σε αυτή την περιοχή. Τα μήκη κύματος μίας σειράς γραμμών σε μικρές αποστάσεις έχοντας έτσι καθοριστεί, αποκτήθηκαν αυτά των ενδιάμεσων γραμμών με παρεμβολή και το αποτέλεσμα φαίνεται στο χάρτη του φάσματος του σιδήρου πάνω από το U που συνοδεύει το άρθρο» (ό.π., 1915 [1883_a]: 193).

Σχετικά με το ενδεχόμενο το φάσμα του σιδήρου να περιλαμβάνει φασματικές γραμμές άλλων στοιχείων ανέφεραν πως κάτι τέτοιο δεν αποτελούσε μειονέκτημα του χάρτη, καθώς δεν αναιρούσε τον αρχικό σκοπό για τον οποίο σχεδιάστηκε, δηλαδή, «για αναφορά στον προσδιορισμό των προσεγγιστικών μηκών κύματος των γραμμών οποιουδήποτε φάσματος» (ό.π.: 220). Και παρακάτω συνέχισαν λέγοντας ότι «τα φάσματα που εδώ περιγράφουμε είναι αυτά του τόξου έως το μήκος κύματος 2200 και σε κάθε περίπτωση δίνουμε το προσεγγιστικό μήκος κύματος των γραμμών που παρατηρήθηκαν» (ό.π.: 223).

Ακόμη, όμως, και στις περιπτώσεις κατά τις οποίες οι Liveing και Dewar δεν χρησιμοποιούσαν ως σύστημα αναφοράς τις δικές τους προσεγγιστικές μετρήσεις, οι χάρτες που συνήθως χρησιμοποιούσαν δεν περιείχαν πιο ακριβείς μετρήσεις από τις

δικές τους. Όπως, άλλωστε, παραδέχονταν και οι ίδιοι, οι μετρήσεις τις οποίες, συνήθως, χρησιμοποιούσαν ήταν, είτε αυτές του Thalén, είτε του Boisbaudran (Liveing και Dewar, 1915 [1879]: 47). Όσον αφορά στο υπεριώδες είναι γνωστό πως χρησιμοποιούσαν τον χάρτη του Cornu, ο οποίος είχε ευθύς εξαρχής σχεδιαστεί με τέτοιο τρόπο, ώστε να μεταδίδει τη γενική μορφή των φασμάτων δίνοντας έμφαση στα ποιοτικά τους γνωρίσματα, παρά στη ποσοτική παράμετρο της ακριβούς θέσης της κάθε γραμμής πάνω στο φάσμα. Άλλωστε, όπως ήδη γνωρίζουμε, ο Cornu σκόπιμα είχε σχεδιάσει το χάρτη του σύμφωνα με αυτές τις προδιαγραφές, αφού προοριζόταν να χρησιμοποιηθεί ως οπτικό βοήθημα για τους χημικούς, όπως οι Liveing και Dewar, οι οποίοι ενδιαφέρονταν, κυρίως, για γρήγορες ταυτοποιήσεις των χημικών στοιχείων (Hentschel, 2002_a: 135).

Από τα παραπάνω αποσπάσματα καθίσταται εμφανές ότι οι Liveing και Dewar προσέγγισαν τα φάσματα από τη σκοπιά του χημικού, γι' αυτό και το ενδιαφέρον τους ήταν επικεντρωμένο στα ποιοτικά χαρακτηριστικά των φασμάτων και όχι στα ποσοτικά, όπως οι ακριβείς μετρήσεις των μηκών κύματος των γραμμών τους, οι οποίες αποτελούσαν δραστηριότητα που κατά κύριο λόγο ενέπιπτε στα ερευνητικά ενδιαφέροντα των φυσικών.

3. ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΚΑ ΟΡΓΑΝΑ ΚΑΙ ΑΚΡΙΒΕΙΑ ΜΕΤΡΗΣΕΩΝ

Η χημεία ως κατεξοχήν πειραματική επιστήμη είχε από τις απαρχές της κατανοηθεί ως μία δραστηριότητα άρρηκτα συνδεδεμένη με τη χρήση επιστημονικών οργάνων, κυρίως, λόγω της σημασίας που είχε στο πλαίσιο της χημικής πειραματικής πρακτικής η μέτρηση των χημικών ουσιών. Τον κεντρικό ρόλο που έπαιζαν τα μετρητικά όργανα - ανάμεσα στα οποία η ζυγαριά κατείχε εξέχουσα θέση - στην ανάπτυξη της χημείας είχαν επισημάνει διαχρονικά πολλοί χημικοί, όπως ο Lavoisier, αλλά και θεωρητικοί της χημείας του 19^{ου} αιώνα, όπως ο Mendeleiev, εμπνευστής του Περιοδικού Πίνακα των Στοιχείων. Η προϊούσα διάδοση της χρήσης οργάνων στη χημεία, ωστόσο, συνδέθηκε στενά με μία σειρά θεωρητικών ερωτημάτων γύρω από τη φύση των οργάνων, όπως η αξιοπιστία τους και η ακρίβεια των μετρήσεων (Rabkin, 1992: 57, 59, 61).

Το ζήτημα της αξιοπιστίας των επιστημονικών οργάνων προέκυψε ως συνέπεια της μετατροπής τους σε αντικείμενα επιστημονικής μελέτης. Οι επιστήμονες του 19^{ου} αιώνα, οι οποίοι χρησιμοποιούσαν τα όλο και πιο ακριβή επιστημονικά όργανα ως μέσο για τον έλεγχο και την αναθεώρηση των καθιερωμένων φυσικών και χημικών θεωριών, άρχισαν να θέτουν ερωτήματα σχετικά με τη βεβαιότητα των νόμων της φυσικής που, εκτός των άλλων, δείπαιν και την κατασκευή του ίδιου του οργάνου, η οποία, εν συνεχεία, μεταφραζόταν ως δυσπιστία για τις πραγματικές του δυνατότητες (Döggies, 1994: 1, 3). Από την άλλη μεριά το ζήτημα της ακρίβειας των μετρήσεων που επιτυγχανόταν μέσω της συνεχούς βελτίωσης των δυνατοτήτων των μετρητικών οργάνων, είχε διχάσει την επιστημονική κοινότητα των αρχών του 19^{ου} αιώνα ανάμεσα στους επιστήμονες που έδιναν έμφαση στην ποιοτική πλευρά της πειραματικής πρακτικής και σε εκείνους που έβλεπαν την πειραματική διαδικασία ως μία καθαρά ποσοτική δραστηριότητα συλλογής ακριβών αριθμητικών δεδομένων. Έτσι, επιστήμονες, όπως ο μαθηματικός Babbage, αντιμετώπιζαν με σκεπτικισμό την αυξανόμενη εξάρτηση της επιστημονικής πρακτικής από τις ακριβείς μετρήσεις θεωρώντας πως μία τέτοια πρακτική θα λειτουργούσε ανασταλτικά για την ανάπτυξη της επιστήμης, αφού απειλούσε το δημιουργικό κομμάτι της πειραματικής διαδικασίας: την ανακάλυψη νέων φαινομένων. Στον αντίποδα αυτών, ωστόσο, βρίσκονταν επιστήμονες, όπως οι φυσικοί Thomson και Maxwell, οι οποίοι υπήρξαν ένθερμοι υποστηρικτές των

ακριβών μετρήσεων, διατεινόμενοι ότι η ποσοτικοποίηση, όχι μόνο δεν εμπόδιζε, αλλά, μάλλον, διευκόλυνε την ανάπτυξη και επέκταση της έρευνας σε άγνωστα πεδία, χάρις, κυρίως, στη βέβαιη γνώση που προέκυπτε από τα ακριβή αριθμητικά δεδομένα που έπαιρναν από τα εξίσου ακριβή μετρητικά τους όργανα (ό.π.: 33-34).

Η φασματοσκοπία αποτελεί μία από τις πιο χαρακτηριστικές περιπτώσεις πεδίου έρευνας, του οποίου η ανάπτυξη και η εξέλιξη σε αυτόνομη επιστημονική δραστηριότητα εξαρτήθηκε σε μεγάλο βαθμό από τη χρήση και τη διαρκή βελτίωση των μετρητικών οργάνων. Ενδεικτικό αυτού είναι το γεγονός ότι μέχρι τις αρχές της δεκαετίας του 1860, πριν, δηλαδή, την ανάπτυξη της φασματικής ανάλυσης από τους Bunsen και Kirchhoff, τα φασματοσκόπια σπάνιζαν στις αγορές των επιστημονικών οργάνων, αφού την περίοδο εκείνη δεν υπήρχε μαζική παραγωγή φασματοσκοπίων από τους κατασκευαστές επιστημονικών οργάνων. Έτσι, όταν κάποιος επιστήμονας ήθελε να χρησιμοποιήσει ένα φασματοσκόπιο έπρεπε είτε να το δανειστεί από κάποιον άλλο, είτε να αποκτήσει ένα δικό του κατόπιν ειδικής παραγγελίας σε κάποιον κατασκευαστή οργάνων. Σε αυτή την περίπτωση το φασματοσκόπιο κατασκευαζόταν υπό την επιστημονική καθοδήγηση κάποιου χημικού, αφού οι κατασκευαστές οργάνων της εποχής εκείνης δεν κατείχαν την τεχνογνωσία για την κατασκευή του. Η ανάπτυξη, ωστόσο, της φασματικής ανάλυσης και η καθιέρωσή της ως μίας νόμιμης και καθολικά αποδεκτής μεθόδου χημικής ανάλυσης κατέστησε το φασματοσκόπιο αναπόσπαστο εργαλείο του χημικού εργαστηρίου, δημιουργώντας κατά συνέπεια μία αυξημένη ζήτηση για φασματοσκόπια στις αγορές επιστημονικών οργάνων. Οι κατασκευαστές επιστημονικών οργάνων με τη σειρά τους αντιλαμβανόμενοι τις προοπτικές κέρδους που δημιουργούσε η πώληση του νέου οργάνου, επιδόθηκαν στην κατασκευή του. Έτσι, το 1862 και μόλις δύο χρόνια μετά την ανακάλυψη των Bunsen και Kirchhoff, οκτώ εταιρείες κατασκευής οργάνων, εκ των οποίων έξι αγγλικές, δύο γερμανικές και δύο γαλλικές, ήταν σε θέση να παρουσιάσουν στο πλαίσιο της Διεθνούς Έκθεσης του Λονδίνου μία σειρά από ετοιμοπαράδοτα φασματοσκόπια, τα οποία, εκτός του ότι ήταν ανά πάσα στιγμή διαθέσιμα στην αγορά, ήταν, επιπλέον, τυποποιημένα. Η κατασκευή τους, δηλαδή, βασιζόταν σε κοινές και σταθερές προδιαγραφές, και όχι στην προσωπική καθοδήγηση του κάθε χημικού που λειτουργούσε ως σύμβουλος του εκάστοτε κατασκευαστή (Hentschel, 2002_α: 60,89. Hentschel, 2002_β: 601. Farrar, 1965: 186-187. Leone και Robotti, 2003: 366. Bigg και Straubermann, 2002: 585).

Η μεγάλη συμβολή του φασματοσκοπίου στο χώρο της φυσικής και της χημείας, ήταν ότι λειτούργησε, όπως, άλλωστε, συνέβαινε και με άλλα επιστημονικά όργανα, ως προέκταση των αισθήσεων στο χώρο του μη αισθητού, παρά το γεγονός ότι οι δυνατότητες του κάθε φασματοσκοπίου διέφεραν ανάλογα με τον τύπο του. Τα φασματοσκόπια που χρησιμοποιήθηκαν από τους επιστήμονες του 19^{ου} αιώνα ήταν πολλών ειδών, το κάθε ένα από τα οποία ήταν ειδικά σχεδιασμένο, έτσι ώστε να ανταποκρίνεται σε διαφορετικό ερευνητικό σκοπό. Έτσι, το απλό πρισματικό φασματοσκόπιο Bunsen ενός πρίσματος χρησιμοποιούνταν κατά κύριο λόγο από τους χημικούς, οι οποίοι εστίαζαν στα ποιοτικά χαρακτηριστικά των φασμάτων, ενώ οι αστρονόμοι προτιμούσαν είτε ένα λεπτό αντικείμενο πρίσμα, είτε ένα φασματοηλιογράφο για τις φασματικές μελέτες των άστρων και των ηλιακών κηλίδων αντίστοιχα. Αντιθέτως, για εκείνους που είχαν αναλάβει το λεπτό εγχείρημα της χάραξης φασματικών χαρτών, ένα φράγμα περίθλασης του Rowland ήταν το καταλληλότερο όργανο γι' αυτόν το σκοπό. Ο χειρισμός του καθενός από αυτά τα φασματοσκόπια, αλλά και η ερμηνεία των αποτελεσμάτων που έδιναν απαιτούσε εξειδικευμένη τεχνογνωσία και ερμηνευτικές ικανότητες από τη μεριά των χειριστών τους σε τέτοιο βαθμό, μάλιστα, που ερευνητές, ακόμη και οι εμπειρότεροι αυτών, συνηθισμένοι να δουλεύουν με ένα βαθμό διάχυσης δυσκολεύονταν να αναγνωρίσουν το ίδιο φάσμα, όταν τύχαινε να το παρατηρήσουν κάτω από ένα άλλο, μεγαλύτερο ή μικρότερο, βαθμό διάχυσης. Είναι, άλλωστε, αρκετές οι μαρτυρίες σχετικά με ασυμφωνίες ανάμεσα σε χάρτες του ίδιου φάσματος, όχι μόνο κατά τα πρώτα χρόνια της ανάπτυξης της φασματικής ανάλυσης, αλλά ακόμη και πολύ αργότερα, προς το τέλος του 19^{ου} αιώνα. Έτσι, όταν ο Kirchhoff συνέτασσε το δικό του χάρτη του ηλιακού συστήματος δεν συμβουλευτήκε κανέναν από τους προϋπάρχοντες χάρτες, επειδή τα φάσματα που απεικονίζονταν σε αυτούς ήταν, λόγω της χαμηλής διάχυσης κάτω από την οποία είχαν παρατηρηθεί, πολύ διαφορετικά από εκείνα που ο ίδιος είχε παρατηρήσει μέσα από το δικό του, πολύ πιο ισχυρό φασματοσκόπιο. Αλλά ακόμη και το 1878 υπήρχαν αναφορές για σημαντικές ασυμφωνίες ανάμεσα στο χάρτη του Kirchhoff και σε εκείνον του Ångström (Leone και Robotti, *ό.π.*: 380. Aubin, 2002: 628. Bigg και Straubermann, *ό.π.*: 585. Hentschel, 2002_γ: 603, 609, 611-612. Hentschel, 2002_α: 84. Widmalm, 2002: 659).

3.1 ΤΟ ΠΡΙΣΜΑΤΙΚΟ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΟ

Η οικογένεια των πρισματικών φασματοσκοπίων περιλάμβανε διάφορους τύπους συσκευών με διαφορετικές δυνατότητες ανάλυσης του φωτός ανάλογα με το είδος, το μέγεθος και τον αριθμό των πρισμάτων από τα οποία αποτελούνταν κάθε συσκευή. Δεδομένου ότι η ανάλυση είναι ανάλογη του μεγέθους του πρίσματος, στην περίπτωση των φασματοσκοπίων ενός πρίσματος η ανάλυση μπορούσε να αυξηθεί με τη χρήση ενός μεγαλύτερου πρίσματος. Η δυσκολία σε αυτήν την περίπτωση ήταν να βρει κανείς μεγάλες γυάλινες επιφάνειες καλής ποιότητας. Εναλλακτικά, η δυνατότητα διάχυσης του φωτός μπορούσε να αυξηθεί με την προσθήκη περισσότερων πρισμάτων σχηματίζοντας μία ολόκληρη συστοιχία. Το μειονέκτημα αυτής της μεθόδου ήταν μία απώλεια στην ένταση του φάσματος, καθώς το κάθε επιπλέον πρίσμα μείωνε την συνολική ένταση κατά 10-25%. Έτσι, στην περίπτωση που κάποιος ήθελε να αποφύγει τη χρήση πολλαπλών πρισμάτων, μπορούσε να στραφεί στη χρήση πρισμάτων από διαφορετικά υλικά πέραν του γυαλιού, όπως ο μολυβδύαλος και ο στεφανύαλος, ή ακόμη και υγρών πρισμάτων, δηλαδή, κούφιων γυάλινων πρισμάτων το εσωτερικό των οποίων ήταν γεμάτο με ένα υγρό υψηλής διάχυσης, συνήθως με διθειούχο άνθρακα. Η χρήση αυτών των πρισμάτων είχε το πλεονέκτημα ότι επέτρεπε την καλύτερη μετάδοση του φωτός, γεγονός που τα καθιστούσε ιδιαίτερος χρήσιμα σε ερευνητές που ενδιαφέρονταν περισσότερο για την παρατήρηση των ποιοτικών στοιχείων των φασμάτων, ακόμη και των πιο αμυδρών εξ' αυτών, ενώ κάποιες μικρές αποκλίσεις στο μήκος κύματος των γραμμών που προέκυπταν ακόμη και από την ελάχιστη μεταβολή της θερμοκρασίας δεν αποτελούσε πρόβλημα γι' αυτούς τους ερευνητές, αφού η ακρίβεια των μετρήσεων δεν ήταν το βασικό ερευνητικό τους ενδιαφέρον. Τέτοιου είδους πρίσματα χρησιμοποιούσαν στα πειράματά τους οι Liveing και Dewar, οι οποίοι, μάλιστα, προτιμούσαν τα κούφια πρίσματα με χονδρές γυάλινες επιφάνειες, ώστε να αποφεύγουν τις παραμορφώσεις που προκαλούνταν από το κακής ποιότητας λεπτό γυαλί. Ανάμεσα στα μειονεκτήματα των υγρών πρισμάτων συγκαταλέγονταν, επίσης, μία σχετική αλλοίωση της εικόνας ορισμένων ευκρινών γραμμών, των οποίων το περίγραμμα εμφανιζόταν κάπως θολό και ακαθόριστο, ενώ κάποιες φορές ζώνες που οφείλονταν στο υγρό του πρίσματος εμφανίζονταν πάνω στο φάσμα της υπό εξέταση ουσίας (Hentschel, 2002_α: 50, 92-93. Hentschel, 2002_β: 60. Baly, 1905: 64, 85-86).

Όπως έχουμε ήδη αναφέρει, από τους πρώτους που χρησιμοποίησαν το πρισματικό φασματοσκόπιο για την ανάλυση του φωτός στις αρχές του 19^{ου} αιώνα ήταν ο Joseph von Fraunhofer, σκοπός του οποίου ήταν ο καθορισμός των δεικτών διάθλασης των ακτίνων των διαφόρων χρωμάτων. Προκειμένου να το επιτύχει αυτό ο Fraunhofer χρησιμοποίησε ένα συνηθισμένο φασματοσκόπιο αποτελούμενο από την σχισμή, το πρίσμα και το τηλεσκόπιο. Τοποθετώντας την σχισμή του φασματοσκοπίου στην ασυνήθιστα μεγάλη απόσταση των οκτώ μέτρων από το κρυστάλλινο πρίσμα, ο Fraunhofer κατάφερε να δημιουργήσει μία πειραματική διάταξη, η οποία του εξασφάλισε μία τέτοια ανάλυση του ηλιακού φωτός που του επέτρεψε να παρατηρήσει ένα πλήθος από σκούρες γραμμές που διέτρεχαν το ηλιακό φάσμα σε όλο του το μήκος (Brand, 1995:38-39).

3.2 ΤΟ ΦΡΑΓΜΑ ΠΕΡΙΘΛΑΣΗΣ

Οι απαιτήσεις για μία όλο και μεγαλύτερη αύξηση της ανάλυσης του φωτός, αποτέλεσμα της ανάγκης για όλο και μεγαλύτερη ακρίβεια, απαραίτητη τόσο για τις φασματικές παρατηρήσεις, όσο και για τη χάραξη χαρτών μεγάλης κλίμακας, δημιούργησαν την ανάγκη για την κατασκευή οργάνων υψηλότερης ανάλυσης, όπως ήταν τα φράγματα περίθλασης.

Ήδη από τον 17^ο αιώνα φυσικοί φιλόσοφοι, όπως ο Robert Boyle, είχαν παρατηρήσει την ικανότητα μίας χαραγμένης γυάλινης επιφάνειας να διαθλά το φως, ενώ ένα αιώνα αργότερα ο Thomas Young σε μία πρακτική εφαρμογή της θεωρίας της συμβολής των κυμάτων - της ιδιότητας τους, δηλαδή, περισσότερα του ενός κύματα να βρίσκονται ταυτόχρονα στο ίδιο μέσο - χρησιμοποίησε ως κλίμακα για τις μετρήσεις του μία γυάλινη επιφάνεια πάνω στην οποία είχε χαραχτεί μία σειρά από παράλληλες γραμμές. Αυτός, όμως, που κατασκεύασε το πρώτο φράγμα περίθλασης με σκοπό να το χρησιμοποιήσει ως όργανο μέτρησης μηκών κύματος στο πλαίσιο των φασματοσκοπικών ερευνών του ήταν ο Joseph von Fraunhofer (Brand, 1995: 26, 32, 37).

Η παρατήρηση των σκούρων φασματικών γραμμών από τον Fraunhofer και το ενδιαφέρον που έδειξε για τη συστηματικότερη μελέτη τους, τον οδήγησαν στη βελτίωση του εργαστηριακού του εξοπλισμού και συγκεκριμένα των οργάνων με τα

οποία παρατηρούσε αυτές τις γραμμές. Αντικειμενικός σκοπός του Fraunhofer ήταν ο ακριβέστερος προσδιορισμός των μηκών κύματος των εν λόγω γραμμών που μπορούσε να επιτευχθεί μέσω της αύξησης της ανάλυσης υπό την οποία παρατηρούνταν το φάσμα. Προκειμένου να επιτύχει την επιθυμητή ανάλυση ο Fraunhofer εκμεταλλεύτηκε την ιδιότητα του φωτός να διαθλάται και, αντί να προκαλέσει τη διάθλαση αυτή μέσω μίας μόνο σχισμής, χρησιμοποίησε μία δική του κατασκευή αποτελούμενη από μία σειρά τέτοιων σχισμών μέσω των οποίων πέτυχε τη διάθλαση των χρωματιστών ακτίνων. Η αυτοσχέδια αυτή κατασκευή αποτελούνταν από ένα πλαίσιο πάνω στο οποίο είχαν τοποθετηθεί παράλληλα δύο βίδες τριακοσίων σαράντα βολτών ανά ίντσα μέσα από τις οποίες περνούσαν τεντωμένα λεπτά σύρματα. Αναγνωρίζοντας τις δυσκολίες της χάραξης λεπτότερων βολτών πάνω σε μία βίδα και επιθυμώντας μία μεγαλύτερη ακρίβεια από αυτήν της πρώτης του κατασκευής ο Fraunhofer κατασκεύασε τέσσερα χρόνια αργότερα, το 1822, μία βελτιωμένη εκδοχή του πρώτου φράγματος, το οποίο αυτήν τη φορά ήταν φτιαγμένο από γυάλινες πλάκες πάνω στις οποίες είχαν χαραχθεί μία πληθώρα παράλληλων γραμμών. Στην πρώτη τους μορφή η γυάλινη επιφάνεια είχε χαραχθεί με το χέρι χρησιμοποιώντας ως μέσο χάραξης ένα διαμάντι. Η σκληρή επιφάνεια, όμως, κατέστρεφε τη μύτη του διαμαντιού προκαλώντας αλλοιώσεις στην ομοιομορφία των γραμμών, η οποία, όμως, ήταν ουσιώδους σημασίας για την ακρίβεια ενός φράγματος περίθλασης. Κατά συνέπεια, επειδή το μέγεθός τους εξαρτόταν από την αντοχή του διαμαντιού με το οποίο χαρασσόνταν, τα φράγματα αυτά ήταν μικρού μεγέθους και, όπως γνώριζε πολύ καλά ο Fraunhofer, η παράμετρος αυτή ήταν ουσιώδους σημασίας για την ποιότητα των φραγμάτων. Όσο πιο μεγάλη ήταν η χαραγμένη επιφάνεια, τόσο πιο μεγάλο ήταν το φάσμα που παραγόταν και, κατά συνέπεια, τόσο πιο ακριβείς ήταν οι μετρήσεις που έδινε. Προκειμένου να αντιμετωπίσει αυτό το πρόβλημα, ο Fraunhofer αντικατέστησε τις σκληρές επιφάνειες με άλλες πιο μαλακές, όπως γυάλινες επιφάνειες επιχρισμένες με λίπος ή χρυσό, παρατείνοντας, κατ' αυτόν τον τρόπο, τη ζωή του διαμαντιού που χρησιμοποιούνταν για τη χάραξη. Έτσι, ο Fraunhofer κατάφερε να φτιάξει φράγματα πλάτους έως και δώδεκα χιλιοστών, έως και έξι φορές μεγαλύτερα από τα αρχικά φράγματα, τα οποία αποτελούνταν συνολικά από 3601 γραμμές με 302 γραμμές χαραγμένες ανά χιλιοστό, επιτυγχάνοντας, έτσι, ένα πολύ καλό επίπεδο ανάλυσης, χωρίς, ωστόσο, να μπορούν ακόμη να συναγωνιστούν εκείνο των πρισμάτων. Άλλωστε, ήταν η διάχυση και όχι τόσο η

ανάλυση του φωτός που ενδιέφερε τον Fraunhofer (Brand, *ό.π.*: 38-42. Hentschel, 2002_α: 55-56. Dörries, 1994: 13-15. Baly, 1905: 21, 24).

Ο Fraunhofer δημοσίευσε τις έρευνές του πάνω στη διάχυση του φωτός και την πρακτική εφαρμογή της ως μέσου μέτρησης των μηκών κύματος σε ένα άρθρο του το 1821. Εκτός από την μέθοδο μέτρησης, η οποία ήταν η ίδια με αυτήν που χρησιμοποιείται και σήμερα, ο Fraunhofer άφησε, επίσης, παρακαταθήκη τον πρώτο πίνακα μηκών κύματος, ο οποίος αποτέλεσε το σημείο αναφοράς για περίπου μισό αιώνα (Baly, *ό.π.*: 21, 24. Dörries, *ό.π.*: 12, 15).

Τα φράγματα του Fraunhofer, λοιπόν, χρησιμοποιούνταν σχεδόν अपαράλλακτα για σαράντα περίπου χρόνια, παρά το γεγονός ότι και αυτά δεν ήταν απάλλαγμα από ελαττώματα και, μάλιστα, σοβαρά, όπως η χαμηλή ένταση και οι ψευδογραμμές, γνωστές και ως ‘φαντάσματα’, τις οποίες δημιουργούσαν σχεδόν ταυτόχρονα με τις πραγματικές φασματικές γραμμές των ουσιών. Ήταν το 1840, όταν έγινε μία πρώτη προσπάθεια βελτίωσης των φραγμάτων από τον αμερικανό κατασκευαστή οργάνων Joseph Saxton (1799-1873). Ο Saxton κατασκεύασε το φράγμα για λογαριασμό του καθηγητή φυσικής και ειδικού στη φασματική φωτογραφία John Draper (1811-1882), ο οποίος ήθελε να πραγματοποιήσει μετρήσεις μηκών κύματος στο υπεριώδες. Επρόκειτο για μία γυάλινη κατασκευή ίσου μεγέθους με τα φράγματα του Fraunhofer επιστρωμένη με ένα μίγμα κασσίτερου. Το συγκεκριμένο φράγμα παρήγαγε φάσματα με αντανάκλαση, τα οποία ήταν πολύ πιο φωτεινά από τα συνηθισμένα, αν και δεν πρέπει να ήταν ιδιαίτερα αποτελεσματικό, όσον αφορά στην ακρίβεια των μετρήσεων. Επιπλέον, το πλέγμα του Saxton ήταν, όπως και εκείνα του Fraunhofer, μοναδικό στο είδος του, κατασκευασμένο κατόπιν παραγγελίας σύμφωνα με τις προδιαγραφές που θα εξυπηρετούσαν το συγκεκριμένο ερευνητικό σκοπό για τον οποίο κατασκευάστηκε. Χρειάστηκε να περάσουν δύο περίπου δεκαετίες για να τεθούν οι βάσεις για την τυποποίηση και την μαζική παραγωγή των φραγμάτων περίθλασης (Brand, *ό.π.*: 42-43. Dörries, *ό.π.*: 25).

Περαιτέρω βελτίωση της ποιότητας των φραγμάτων ήρθε μέσα από την βελτίωση της τεχνικής χάραξής τους. Σημαντική σε αυτόν τον τομέα ήταν η συμβολή του γερμανού κατασκευαστή οργάνων Friedrich Adolph Nobert (1806-1881). Αρχικός σκοπός του Nobert δεν ήταν η κατασκευή ενός φράγματος, αλλά η κατασκευή ενός επιστημονικού οργάνου, το οποίο θα λειτουργούσε ως ένα μέσο μηχανικού ελέγχου της ποιότητας ενός άλλου επιστημονικού οργάνου, εν προκειμένω του μικροσκοπίου. Έως τότε ο έλεγχος της ποιότητας ενός οργάνου επαφίετο στα

εντελώς υποκειμενικά κριτήρια, όπως για παράδειγμα την προσωπική εκτίμηση του κατασκευαστή του. Έτσι, ο Nobert χρησιμοποίησε μία συσκευή χάραξης δικής του κατασκευής για να χαράξει μία δοκιμαστική πλάκα μικροσκοπίου. Η πυκνότητα των παράλληλων γραμμών που χαράχθηκαν ήταν η μεγαλύτερη που είχε επιτευχθεί έως τότε, αφού η κάθε πλάκα αποτελούνταν από πεντακόσιες γραμμές, οι οποίες ήταν χωρισμένες σε δέκα ομάδες των πενήντα γραμμών με διαφορετική πυκνότητα χάραξης η κάθε μία. Το χαρακτηριστικό μίας τέτοιας πλάκας ήταν η μεγάλη δύναμη ανάλυσης της, κατά πολύ μεγαλύτερη από εκείνη του μικροσκοπίου, η οποία ως εκ τούτου μπορούσε να χρησιμοποιηθεί ως μέτρο σύγκρισης και ελέγχου της ανάλυσης του μικροσκοπίου (Brand, *ό.π.*: 43. Dörries, *ό.π.*: 25-26. Hentschel, *ό.π.*).

Παρά το γεγονός ότι ο Nobert δεν σχεδίασε το φράγμα με σκοπό να χρησιμοποιηθεί ως φασματοσκοπικό όργανο, η υψηλή ανάλυση που επιτύγχανε τράβηξε το ενδιαφέρον των ερευνητών της φασματοσκοπίας και, κυρίως, των φυσικών, οι οποίοι ενδιαφέρονταν για ακριβείς μετρήσεις μηκών κύματος των φασματικών γραμμών. Χαρακτηριστικές τέτοιες περιπτώσεις αποτελούσαν ο γάλλος φυσικός Mascart, ο οποίος χρησιμοποιώντας ένα φράγμα του Nobert μετρήσε τα μήκη κύματος στο υπεριώδες, τα οποία και εξέδωσε ως συνέχεια του πίνακα μηκών κύματος του Fraunhofer, ενώ ο Ångström το χρησιμοποίησε για να μετρήσει εκ νέου και με μεγαλύτερη ακρίβεια τις φασματικές γραμμές του ορατού ηλιακού φάσματος, αντικαθιστώντας τις μετρήσεις του Fraunhofer. Η επιτυχία του στους κύκλους των φυσικών ήταν τόσο μεγάλη, ώστε έφτασαν, σύμφωνα με τη μαρτυρία του ίδιου του Nobert, να πωλούνται σε όλο τον κόσμο και, μάλιστα, τόσο μαζικά, ώστε ήταν δύσκολο για τον Nobert να ανταποκρίνεται στις παραγγελίες του πάντα με συνέπεια· παρά το γεγονός ότι στην εμπορική τους εκδοχή ήταν πολύ πιο απλές κατασκευές (Brand, *ό.π.*: Dörries, *ό.π.*: 25).

Βασική προϋπόθεση της μαζικής παραγωγής φραγμάτων ήταν η αυτοματοποίηση της μεθόδου χάραξής τους, κάτι το οποίο αντιλήφθηκε ο αμερικανός δικηγόρος και κατασκευαστής οργάνων Lewis Rutherford (1816-1892). Τα φράγματα του Rutherford ήταν κατασκευασμένα από μεταλλικές πλάκες επιφάνειας περίπου 10-20 cm² στις οποίες χαράσσονταν με μία βίδα 500-1000 γραμμές ανά χιλιοστό. Η μαλακή μεταλλική επιφάνεια επέτρεπε τη χάραξη περισσότερων γραμμών σε σχέση με το σκληρό γυαλί, ενώ ταυτόχρονα έδινε μεγάλης φωτεινότητας φάσματα, αφού στην πραγματικότητα λειτουργούσαν ως φράγματα ανάκλασης, δηλαδή, φράγματα τα οποία παρήγαγαν τα φάσματα μέσω αντανάκλασης του φωτός. Τα φράγματα του

Rutherford που ξεπερνούσαν σε μέγεθος και ακρίβεια εκείνα του Nobert, τα οποία και άρχισαν σταδιακά να αντικαθιστούν κατά τη διάρκεια της δεκαετίας του 1870, είχαν το επιπλέον πλεονέκτημα να παρέχουν ένα υψηλό επίπεδο ανάλυσης ίσο ή και μεγαλύτερο από εκείνο των πρισμάτων. Επιπλέον, η μαζική παραγωγή τους, η οποία πλέον είχε αυτοματοποιηθεί, είχε ως συνέπεια τη μείωση του κόστους τους, καθιστώντας τα, κατ' αυτόν τον τρόπο, ένα προσιτό από οικονομικής άποψης επιστημονικό όργανο για τους ερευνητές της φασματοσκοπίας (Brand, *ό.π.*: 44. Baly, 1905: 34. Hentschel, 2002_a: 55-56. Sweetnam, 1995: 296). Από την άλλη μεριά, όμως, ούτε αυτά ήταν απαλλαγμένα από το σοβαρότερο, ίσως, πρόβλημα των φραγμάτων περίθλασης, τη δημιουργία 'φαντασμάτων'. Ένα πρόβλημα, το οποίο οι Liveing και Dewar επεσήμαναν στο άρθρο τους *Investigations on the Spectrum of Magnesium, N^o I (1881)* στο οποίο ανέφεραν ότι «τα φράγματα περίθλασης του Rutherford έχουν μία περιοδική ανισότητα κατά τη χάραξη που οφείλεται σε μία ατέλεια της βίδας της μηχανής χάραξης ως συνέπεια της οποίας η εικόνα κάθε φωτεινής γραμμής συνοδεύεται από μία σειρά από ασθενείς εικόνες σε σχεδόν ίσες αποστάσεις σε κάθε πλευρά του, ενώ μειώνονται γρήγορα σε φωτεινότητα, καθώς απομακρύνονται από την αρχική γραμμή. Αυτά τα 'φαντάσματα' είναι τόσο πιο ασθενή από τις βασικές γραμμές, ώστε παρατηρούνται μόνο στις περιπτώσεις των φωτεινών γραμμών και εκτός από την περίπτωση των πολύ φωτεινών γραμμών, μόνο δύο, μία από κάθε πλευρά, φαίνονται να συνοδεύουν κάθε βασική γραμμή» (Liveing και Dewar, 1915 [1881_a]: 123-124).

Το φράγμα περίθλασης έφτασε στο μεγαλύτερο επίπεδο ανάλυσης και ακρίβειας κατά τη δεκαετία του 1880 μετά τις βελτιώσεις που επέφερε σ' αυτό ο Henry Augustus Rowland (1848-1901) τόσο στον τρόπο χάραξης όσο και στο σχήμα τους. Για τη χάραξη ο Rowland χρησιμοποίησε μία βίδα κομμένη με τη μεγαλύτερη δυνατή ακρίβεια. Κόβοντας μία βίδα και ένα παξιμάδι με το επιθυμητό σπείρωμα, χρησιμοποίησε, εν συνεχεία, το παξιμάδι για να τροχίσει τη βίδα με το να το βιδώνει και να το ξεβιδώνει πάνω σε αυτήν για πολύ ώρα, ώσπου η βίδα να αποκτήσει ένα σπείρωμα εντελώς ομοιόμορφο σε όλο του το μήκος. Κατ' αυτόν τον τρόπο απέκτησε μία βίδα εξαιρετικής ακρίβειας, η οποία αποτέλεσε το βασικό εξάρτημα ενός μηχανισμού χάραξης εξίσου υψηλής ακρίβειας φραγμάτων, τα οποία έδιναν τη μεγαλύτερη ως τότε διάχυση. Επιπλέον, είχαν το πλεονέκτημα να δημιουργούν πολύ λιγότερα 'φαντάσματα' από τα προηγούμενα φράγματα. Το 1882 ο Rowland εισήγαγε την δεύτερη καινοτομία του στην τεχνολογία κατασκευής φραγμάτων, η

οποία αφορούσε στην χάραξη για πρώτη φορά, όχι επίπεδων, αλλά κοίλων φραγμάτων, τα οποία ήταν κατασκευασμένα από καλά γυαλισμένο μέταλλο κατόπτρων σφαιρικού σχήματος. Αυτή η αλλαγή στο σχήμα του φράγματος του έδωσε, πέραν της δυνατότητας διάχυσης του φωτός, και το επιπλέον πλεονέκτημα της αυτόματης εστίασης των φωτεινών ακτίνων, καθιστώντας περιττή τη χρήση ορισμένων οπτικών εξαρτημάτων, όπως το προσοφθάλμιο ευθυγράμμισης και οι φακοί εστίασης, απλουστεύοντας, έτσι, σε μεγάλο βαθμό τη διαδικασία των μετρήσεων. Τα φράγματα αυτά χάρις στο μεγαλύτερο μέγεθός τους σε σχέση με τις προγενέστερες εκδοχές τους έφτασαν σε ένα σημαντικό υψηλό επίπεδο ανάλυσης, ακόμη και τρεις φορές υψηλότερο από το αντίστοιχο του καλύτερου πρισματικού φασματοσκοπίου. Ως εκ τούτου, τα φάσματα που παράγονταν μέσω ενός τέτοιου φράγματος ήταν πολύ πιο φωτεινά. Το σημαντικότερο, ωστόσο, χαρακτηριστικό τους ήταν η υψηλή διάχυση του φωτός, η οποία κατέστησε το φράγμα περίθλασης του Rowland το αδιαμφισβήτητο όργανο για την πραγματοποίηση ακριβών φασματικών μετρήσεων έως και το πρώτο μισό του 20^{ου} αιώνα. Πέρα από το ορατό τμήμα του φάσματος, τα φράγματα αυτά ήταν ιδιαιτέρως αποτελεσματικά στο υπεριώδες. Ένας από τους πρώτους που αξιοποίησαν στην πράξη τις δυνατότητες του εν λόγω φράγματος ήταν ο ίδιος ο Rowland, ο οποίος έχοντας στα χέρια του ένα πολύ ισχυρό μετρητικό όργανο ανέλαβε, όπως και ο Nobert πριν από αυτόν, το εγχείρημα της ακριβέστερης μέτρησης των μηκών κύματος των γραμμών Fraunhofer. Χρησιμοποιώντας τη μέθοδο της παρεμβολής υπολόγισε με μεγάλη ακρίβεια τα μήκη κύματος 20.000 γραμμών του ηλιακού φάσματος, τα οποία κατέγραψε σε ένα πίνακα που δημοσιεύτηκε τμηματικά από το 1895-1897 με τίτλο *Προκαταρκτικός Πίνακας των Ηλιακών Μηκών Κύματος*, ο οποίος υπήρξε το σημείο αναφοράς όλων των ερευνητών της φασματοσκοπίας για περισσότερες από δύο δεκαετίες (McGucken, 1969: 135-136. Leone και Robotti, 2000: 254. Sweetnam, 1995: 283, 290-291. Baly, 1905: 36-37, 39-40, 166. Brand, 1995: 44-45. Hentschel, 2002_a: 55-56).

Χάρις στην υψηλή τους ακρίβεια, αλλά και την αποτελεσματικότητά τους σε πολλά επίπεδα, τα φράγματα περίθλασης του Rowland έγιναν γρήγορα δεκτά από την επιστημονική κοινότητα με ιδιαίτερο ενθουσιασμό. Σε επιστολές του καθηγητή του Harvard, John Trowbridge, προς τον πρόεδρο του πανεπιστημίου Johns Hopkins βρίσκουμε αναφορές για την εκστατική αντίδραση του γάλλου ερευνητή φασματοσκοπίας E. Mascart, ο οποίος παραμιλώντας αναφέρθηκε στην ανάγκη να

ξαναρχίσουν από την αρχή, εννοώντας κατά πάσα πιθανότητα τη χαρτογράφηση του φάσματος. Ανάλογες περιγραφές βρίσκουμε και για τους γερμανούς επιστήμονες, αλλά και για τους άγγλους για τους οποίους ο Trowbridge ανέφερε ότι είχαν μείνει εμβρόντητοι. Μία από τις πιο χαρακτηριστικές ίσως αντιδράσεις απέναντι στην εφεύρεση του Rowland είναι αυτή που αποδίδεται στον Dewar, ο οποίος μόλις πληροφορήθηκε τις δυνατότητες του νέου οργάνου, κυρίως στο υπεριώδες, το οποίο αποτελούσε βασικό πεδίο των φασματοσκοπικών ερευνών που διεξήγαγε σε συνεργασία με τον Liveing, σχολίασε:

«Ακούσαμε από τον καθηγητή Rowland ότι μπορεί σε μία ώρα να κάνει τόσα, όσα έχουν γίνει έως τώρα σε τρία χρόνια. Παλεύω με ένα ανάμικτο συναίσθημα χαράς και λύπης. Χαρά για το υπέροχο κέρδος στην επιστήμη και λύπη για τον εαυτό μου, διότι δουλεύω τρία χρόνια στη χαρτογράφηση του υπεριώδους» (Παρατίθεται στο Sweetnam, 1995: 284).

Το φράγμα περίθλασης του Rowland γρήγορα έγινε αναπόσπαστο κομμάτι του πειραματικού εξοπλισμού των εργαστηρίων του 19^{ου} αιώνα. Εκτός από την λεπτομερέστερη καταγραφή του φάσματος και την ακριβέστερη μέτρηση των μηκών κύματος των φασματικών γραμμών, η χρήση του σε ερευνητικό επίπεδο ήταν καθοριστικής σημασίας για την ανακάλυψη μίας σειράς φασματικών φαινομένων, όπως οι φασματικές σειρές, το φαινόμενο Zeeman, η επίδραση διαφόρων φυσικών μεταβλητών στο μήκος κύματος, αλλά και αργότερα, κατά το πρώτο μισό του 20^{ου} αιώνα, συνέβαλε αρκετά στην ανάπτυξη της κβαντικής φυσικής καθιστώντας εμφανείς βασικές φασματικές γραμμές των χημικών στοιχείων, οι οποίες, έως τότε, δεν είχαν παρατηρηθεί με κανένα άλλο όργανο (Sweetnam, *ό.π.*: 283, 285-287).

3.3 ΤΑ ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΚΑ ΟΡΓΑΝΑ ΤΩΝ LIVEING ΚΑΙ DEWAR

Όπως έχουμε ήδη αναφέρει, το φασματοσκοπικό έργο των Liveing και Dewar ήταν κατά βάση πειραματικό. Ως εκ τούτου τα φασματοσκοπικά τους όργανα αποτελούσαν σημαντικό και αναπόσπαστο κομμάτι της πειραματικής τους διάταξης. Επρόκειτο για απλές κατασκευές φτιαγμένες, όμως, με μεγάλη επιμέλεια από τους καλύτερους κατασκευαστές οργάνων της εποχής τους, ώστε να ανταποκρίνονται με ακρίβεια στον ερευνητικό σκοπό για τον οποίο οι Liveing και Dewar σχεδίαζαν να τα χρησιμοποιήσουν: την καταγραφή των πειραματικών δεδομένων που τους ενδιέφεραν. Οι Liveing και Dewar είχαν υιοθετήσει μία χημική προσέγγιση στην έρευνα των φασμάτων έχοντας ως κύριο σκοπό τους την όσο το δυνατό πληρέστερη καταγραφή των φασματικών γραμμών των ουσιών, καθώς και των ποιοτικών τους χαρακτηριστικών, η οποία θα επέτρεπε τη γρήγορη και εύκολη ταυτοποίησή τους και όχι τόσο τις ακριβείς μετρήσεις των μηκών κύματός τους. Μία τέτοιου είδους έρευνα απαιτούσε χαμηλή διάχυση, γεγονός το οποίο καθόρισε το είδος των φασματοσκοπίων που χρησιμοποιούσαν στα πειράματά τους (Liveing και Dewar, 1915 [1879_l]: 47. Shorter, 2005: 183). Όπως έχουμε ήδη δει, οι ίδιοι οι Liveing και Dewar διευκρίνισαν σε ένα άρθρο τους τόσο το σκοπό των ερευνών τους, όσο και τη μέθοδο που είχαν υιοθετήσει: «Με τη δική μας μέθοδο εργασίας η πάρα πολύ υψηλή δύναμη διάχυσης που απαιτείται για τη συγκεκριμένη ταυτοποίηση της οποιασδήποτε ουσίας μέσω του καθορισμού του κάθε μήκους κύματος ξεχωριστά έχει αποφευχθεί. (...) Ήταν η ανάγκη του να μπορούμε να σαρώνουμε γρήγορα ολόκληρο το φάσμα, έτσι ώστε να επιτύχουμε αυτόν τον σκοπό που μας υποχρέωσε να περιορίσουμε τη διάχυση» (Liveing και Dewar, *ό.π.*). Επίσης, στο άρθρο τους με τίτλο *On Sun-Spots and Terrestrial Elements in the Sun* (1883) ανέφεραν πως: «αρκεί μόνο να παρακολουθήσει κανείς με ένα φασματοσκόπιο μίας ικανοποιητικής δύναμης διάχυσης το φάσμα του τόξου, όταν τροφοδοτείται με σίδηρο και με άλλα μέταλλα για να δει τη μεγάλη διεύρυνση κάποιων γραμμών και τη σχετική έλλειψη διεύρυνσης σε άλλες» (*ό.π.*, 1915 [1883_{ia}]: 292).

Προκειμένου να επιτύχουν την επιθυμητή χαμηλή διάχυση για τα πειράματά τους, οι Liveing και Dewar βασίστηκαν κατά κύριο λόγο στη χρήση πρισματικών φασματοσκοπίων, όπως φαίνεται από τις σποραδικές αναφορές τους στα δημοσιευμένα τους άρθρα. Οι αναφορές αυτές είναι, ως επί το πλείστον, σύντομες ή ακόμη και επιγραμματικές ακολουθώντας ως προς αυτό την κοινή πρακτική των

επιστημόνων της εποχής (Sweetnam, 1995: 285), πλην ελαχίστων εξαιρέσεων στις οποίες γίνεται λεπτομερής περιγραφή των οργάνων αυτών, όπως στο άρθρο του 1882 σχετικά με το φάσμα του άνθρακα και στα άρθρα του 1883 και 1899 πάνω στα υπεριώδη φάσματα των στοιχείων και στη χρήση του υγρού υδρογόνου στην παραγωγή υψηλών κενών αντίστοιχα.

Έτσι, στο άρθρο τους για το φάσμα του φθοριούχου ασβεστίου παραδέχονταν πως με δυσκολία μπορούσαν να παρατηρήσουν τη σκούρα γραμμή που χώριζε τη ζώνη γ του φάσματος, εξαιτίας του είδους των φασματοσκοπίων που συνήθως χρησιμοποιούνταν στη χημική ανάλυση (Liveing και Dewar, 1915 [1877]: 2), ενώ στο άρθρο τους για την αντιστροφή των γραμμών των μεταλλικών ατμών ανέφεραν σχετικά με τα όργανα που χρησιμοποίησαν ότι: «Στα πειράματά μας με σωλήνες που θερμαίνονται μέσα σε λέβητα χρησιμοποίησαμε ένα μικρό φασματοσκόπιο με ένα μόνο πρίσμα, το οποίο έδινε μία καλή ανάλυση και πολύ φως. Όμως στα πειράματα που περιγράφουμε εδώ έχουμε χρησιμοποιήσει ένα μεγαλύτερο φασματοσκόπιο του Browning με δύο πρίσματα των 60° και ένα των 40° παίρνοντας τις μετρήσεις πάνω σε ένα διαβαθμισμένο κύκλο και όχι πάνω σε μία ανακλώμενη κλίμακα» (ό.π., 1915 [1879 β]: 26). Ένα απλό μονοπρισματικό φασματοσκόπιο από χαλαζία χρησιμοποίησαν, επίσης, στα πειράματά τους πάνω στο φάσμα απορρόφησης των υπεριωδών ακτίνων διαφόρων ουσιών (ό.π., 1915 [1883 ϵ]: 270), όπως, επίσης, και στα πειράματά τους πάνω στις φασματικές γραμμές των μετάλλων που εκρήγνυντο προτίμησαν να παρατηρήσουν «την αναλαμπή με ένα τηλεσκόπιο μικρής διάχυσης, αντί για εκείνη ενός φράγματος περίθλασης» (ό.π., 1915 [1884 γ]: 310). Μονοπρισματικό ήταν και το φασματοσκόπιο που χρησιμοποίησαν στα πειράματά τους πάνω στη φλόγα του οξυ-υδρογόνου με τη διαφορά ότι αυτό το πρίσμα ήταν κατασκευασμένο από ασβεστίτη. Οι Liveing και Dewar χρησιμοποίησαν αυτό το φασματοσκόπιο έχοντας επίγνωση ότι μία χαμηλή διάχυση θα είχε ως αποτέλεσμα οι φασματικές γραμμές να φαίνονται ασθενείς και διάχυτες (ό.π., 1915 [1888 β]: 322, 336). Αυτή η έλλειψη ενδιαφέροντος από τη μεριά των Liveing και Dewar για αύξηση της διάχυσης φαίνεται και στο απόσπασμα από το άρθρο τους για τα υπεριώδη φάσματα των στοιχείων στο οποίο δήλωσαν ότι «έχουμε παρατηρήσει στον πίνακα των μηκών κύματος τις περιπτώσεις στις οποίες αυτές οι φωτογραφίες δείχνουν μία αξεδιάλυτη σύμπτωση ανάμεσα σε μία γραμμή σιδήρου και μία γραμμή κοβαλτίου ή νικελίου. Αυτές οι φωτογραφίες όμως έχουν παρθεί με ένα πρισματικό φασματοσκόπιο και είναι πιθανό ότι μία υψηλότερη διάχυση θα μπορούσε να

επιλύσει κάποιες από αυτές τις συμπτώσεις» (ό.π., 1915 [1888_δ]: 344). Οι ίδιοι οι Liveing και Dewar, ωστόσο, δεν ανέλαβαν το καθήκον της παρατήρησης της εν λόγω γραμμής με μεγαλύτερη διάχυση. Το έκαναν, όμως, στην περίπτωση του φάσματος απορρόφησης του οξυγόνου, όταν χρησιμοποίησαν ένα φράγμα περίθλασης του Rowland για να επαληθεύσουν τις παρατηρήσεις που είχαν κάνει με το φασματοσκόπιο χαμηλής διάχυσης που χρησιμοποίησαν για τις ανάγκες του πειράματός τους (ό.π., 1915 [1888_ε]: 378). Οι Liveing και Dewar βασίστηκαν στις δυνατότητες διάχυσης που τους παρείχαν φασματοσκόπια ενός και τριών πρισμάτων, τόσο για τα πειράματά τους πάνω στο φάσμα απορρόφησης του οξυγόνου, όσο και σε εκείνα για την επίδραση της πίεσης στα φάσματα φλόγας, παρά το γεγονός ότι στην πρώτη περίπτωση αναγνώριζαν ότι με το φασματοσκόπιο τριών πρισμάτων που χρησιμοποίησαν δεν ήταν δυνατό οι ασθενείς και διάχυτες ζώνες να αναλυθούν σε λεπτές γραμμές (ό.π., 1915 [1889]: 386, 388. [1891]: 397).

Ομοίως και στα πειράματά τους για τα φάσματα του υγρού οξυγόνου, του οξυ-υδρογόνου και τα φάσματα απορρόφησης των αλάτων του διδυμίου, οι Liveing και Dewar βασίστηκαν στη χρήση πρισματικών φασματοσκοπίων, τα οποία στην μεν πρώτη περίπτωση αποτελούνταν από τρία πρίσματα ασβεστίτη, δύο πρίσματα των 30° και ένα των 60° (ό.π., 1915 [1892_β]: 410), στη δε δεύτερη χρησιμοποίησαν δύο φασματοσκόπια εκ των οποίων το πρώτο αποτελούνταν από δύο πρίσματα των 30° «το καθένα από τα οποία ήταν τοποθετημένο μπροστά από κάθε αντικείμενο φακό και μεταφέρονταν με το τηλεσκόπιο, έτσι ώστε το φάσμα ήταν πάντα της μεγαλύτερης καθαρότητας και το φως άφθονο. Χρησιμοποίησα ένα προσοφθάλμιο χαμηλής ισχύος, έτσι ώστε να έχω κάθε ευκαιρία να ανιχνεύσω ασθενείς γραμμές. Το άλλο ήταν μικρότερο. Ήταν ένα φασματοσκόπιο ευθείας σκόπευσης με δύο μισά πρίσματα Christie από τα οποία το δεύτερο ήταν σε ανεστραμμένη θέση, ώστε να δίνει ένα καθαρό φάσμα, αν και όχι μεγάλη διάχυση: ένα εξαιρετικό όργανο για την ανίχνευση ασθενών διάχυτων γραμμών ή ζωνών» (ό.π., 1915 [1892_γ]: 416). Επίσης, στα πειράματα με τα άλατα διδυμίου χρησιμοποίησαν ένα φασματοσκόπιο με πρίσματα από ασβεστίτη (ό.π., 1915 [1898_β]: 434). Για τα πειράματά τους πάνω στα φάσματα απορρόφησης του διδυμίου και του ερβίου χρησιμοποίησαν ένα συνηθισμένο, όπως το αποκάλεσαν οι ίδιοι, φασματοσκόπιο, το οποίο αποτελούνταν από τέσσερα πρίσματα από άσπρο κρύσταλλο, δύο ολόκληρα των 60° και δύο μισά, για την παρατήρηση του λιγότερο διαθλαστού τμήματος του φάσματος, σε συνδυασμό με ένα προσοφθάλμιο με πολύ χαμηλή δυνατότητα μεγέθυνσης, γιατί,

όπως έλεγαν, «ήταν ανώφελο να χρησιμοποιήσουμε υψηλότερη διάχυση ή μεγέθυνση, επειδή οι ζώνες απορρόφησης, ακόμη και οι πιο ευκρινείς από αυτές που είναι αυτή του διδυμίου γύρω στο $\lambda 427$, είναι όλες διάχυτες και υψηλότερη διάχυση ή μεγέθυνση κάνει κάποιες λεπτομέρειες αόρατες». Για το πιο διαθλαστό κομμάτι του φάσματος χρησιμοποίησαν τρία πρίσματα από ασβεστίτη, ένα των 60° και δύο μισά (ό.π., 1915 [1899]: 438).

Τον ίδιο συνδυασμό πρισμάτων χρησιμοποίησαν σε μία σειρά πειραμάτων τους για την παρατήρηση του φάσματος των πτητικών αερίων της ατμόσφαιρας. Αρχικά χρησιμοποίησαν για το ορατό τμήμα του φάσματος αυτού δύο πρίσματα από άσπρο κρύσταλλο, ενώ για το μη ορατό δύο πρίσματα από ασβεστίτη (ό.π., 1915 [1900]: 485). Στα μετέπειτα πειράματά τους πάνω στο ίδιο θέμα χρησιμοποίησαν μία συστοιχία τριών πρισμάτων από άσπρο κρύσταλλο των 60° για το ορατό φάσμα και δύο πρίσματα ασβεστίτη των 60° για το λιγότερο διαθλαστό και το υπεριώδες τμήμα του φάσματος. Οι Liveing και Dewar, δήλωσαν, ρητά ότι εσκεμμένα χρησιμοποίησαν πρισματικά φασματοσκόπια για τις ανάγκες των συγκεκριμένων πειραμάτων και όχι φράγματα περίθλασης, όπως είχε κάνει πριν από αυτούς ο γερμανός φυσικός Runge, γιατί χρειάζονταν πολύ φως και η βασική τους επιδίωξη ήταν η καταγραφή όσο το δυνατό περισσότερων ακτίνων και όχι τόσο οι ακριβείς μετρήσεις των μηκών κύματος τους. «Οι γραμμές μας του κρυπτού», διαπίστωναν στο τέλος του πειράματος, «συμφωνούν πολύ πιο στενά με τη λίστα του Runge, αλλά την ξεπερνούν σημαντικά, όπως είναι αναμενόμενο, όταν χρησιμοποιούνται πρίσματα, αντί για τα φράγματα περίθλασης. Τα πρίσματα φυσικά δεν μπορούν να ανταγωνιστούν τα φράγματα περίθλασης στην ακρίβεια της μέτρησης μηκών κύματος» (ό.π., 1915 [1901_a]: 498-500). Τα γεγονότα ότι οι ακριβείς μετρήσεις δεν αποτελούσαν μέρος των ερευνητικών τους ενδιαφερόντων γίνεται, επίσης, σαφές σε ένα απόσπασμα από το άρθρο τους για την πιθανή παρουσία ατμοσφαιρικών αερίων στον ήλιο στο οποίο ανέφεραν ότι περίμεναν από το φυσικό Baly τη δημοσίευση του πίνακα με τον ακριβή προσδιορισμό μέσω ενός φράγματος περίθλασης των μηκών κύματος των φασματικών γραμμών αυτών των αερίων και πως οι ίδιοι δεν μπόρεσαν να κάνουν από μόνοι τους αυτή τη δουλειά, αλλά περιορίστηκαν στο να ξαναμετρήσουν «κάποιες από τις ακτίνες των πιο πτητικών αερίων, αν και μόνο με ένα πρισματικό φασματοσκόπιο, έτσι ώστε να πάρω στο περίπου το πέμπτο ψηφίο του μήκους κύματος» (ό.π., 1915 [1903]: 516). Με τον ίδιο τρόπο χρησιμοποιώντας, δηλαδή, ένα μονοπρισματικό φασματοσκόπιο έκαναν και τις μετρήσεις των μηκών κύματος των

γραμμών που παρατήρησαν στο πλαίσιο των πειραμάτων τους για τον χωρισμό των αερίων μέσω ηλεκτρικής εκκένωσης (ό.π., 1915 [χ.χ.]: 543-544, 552).

Υπήρχαν, όμως, και περιπτώσεις στις οποίες οι Liveing και Dewar προτίμησαν την υψηλή διάχυση ενός φράγματος περίθλασης, αντί για εκείνη ενός πρισματικού φασματοσκοπίου. Αυτές αφορούσαν, κατά κύριο λόγο, σε πειράματα βασικός σκοπός των οποίων ήταν είτε η ταυτοποίηση και ο διαχωρισμός φασματικών γραμμών της ίδιας ή διαφορετικών ουσιών αντίστοιχα, είτε ο προσδιορισμός μόνο των βασικών φασματικών γραμμών μίας ουσίας. Έτσι, λοιπόν, στα πειράματα τους πάνω στην ταυτότητα των φασματικών γραμμών – αν και δεν διεξήγαγαν δικές τους μετρήσεις των φασματικών γραμμών που παρατηρούσαν, αλλά παρέθεσαν τα μήκη κύματος που αναφέρονταν στον κατάλογο της *Report of the British Association* του 1878 - χρησιμοποίησαν ένα φράγμα ανάκλασης 17.296 γραμμών ανά ίντσα και επιφάνειας περίπου $3\frac{1}{2}$ τετραγωνικών ιντσών για να διαπιστώσουν, με αντιπαραβολή των φασματων που σχηματίζονταν, κατά πόσο μία σειρά από γραμμές που εμφανίζονταν κοινές σε περισσότερα του ενός στοιχεία ήταν πράγματι ταυτόσημες ή αν στην πραγματικότητα ανήκαν σε διαφορετικά στοιχεία. Κίνητρό τους για τη διεξαγωγή αυτών των πειραμάτων στάθηκε η διαφωνία τους με τον Lockyer σχετικά με τις γραμμές που περιείχαν τα φάσματα των υπό εξέταση στοιχείων (ό.π., 1915 [1881_β]: 164). Ομοίως σε ένα δεύτερο άρθρο τους πάνω στο ίδιο θέμα ανέφεραν ότι χρησιμοποίησαν ένα φράγμα περίθλασης του Rutherford των 17.296 γραμμών ανά ίντσα για να διακρίνουν τις γραμμές του σιδήρου από το ζεύγος γραμμών b_4 του μαγνησίου (ό.π., 1915 [1881_ε]: 164). Το ίδιο πλέγμα χρησιμοποίησαν σε μία σειρά πειραμάτων σχετικά με την καταγραφή του φάσματος του άνθρακα, των μεταλλικών ατμών και των υπεριωδών φασμάτων των στοιχείων προκειμένου να καταγράψουν τα μήκη κύματος των πιο βασικών φασματικών γραμμών τους (ό.π., 1915 [1882_β]: 179. [1882_γ]: 189. [1883_α]: 193, 194). Οι Liveing και Dewar χρησιμοποίησαν, επίσης, φράγματα περίθλασης για να παρατηρήσουν τις φασματικές γραμμές των στοιχείων που προέκυπταν από εκρήξεις αερίων. Αν και στα πρώτα τους πειράματα πάνω στο θέμα δεν διευκρίνισαν τι είδους φράγματα χρησιμοποίησαν, σε μία δεύτερη σειρά πειραμάτων που δημοσίευσαν ένα χρόνο αργότερα ανέφεραν ότι οι ανάγκες του πειράματος, δηλαδή, η παρατήρηση απειροελάχιστων μετατοπίσεων των φασματικών γραμμών που προκαλούνταν από τις εκρήξεις των αερίων, απαιτούσαν μία υψηλή διάχυση, γι' αυτό και χρησιμοποίησαν ένα φράγμα του Rowland επιφάνειας $3\frac{1}{8} \times 2\frac{1}{2}$ ιντσών με 14.438 γραμμές ανά ίντσα (ό.π., 1915 [1884_α]: 298. [1884_γ]: 308). Ένα

πλέγμα του Rowland χρησιμοποίησαν, επίσης, προκειμένου να ξαναμετρήσουν τις φασματικές γραμμές του υπεριώδους φάσματος διαφόρων στοιχείων, τις οποίες, όπως είδαμε παραπάνω, είχαν αρχικά μετρήσει με ένα φράγμα του Rutherford. Σκοπός τους ήταν να διαπιστώσουν κατά πόσο ένα βελτιωμένο όργανο, όπως αυτό του Rowland, με λιγότερες γραμμές, αλλά μεγαλύτερο σε επιφάνεια, θα έδινε και καλύτερες μετρήσεις των μηκών κύματος ή αν οι τιμές που θα προέκυπταν θα ήταν οι ίδιες. Μία παράθεση σε πίνακες των μετρήσεων που προέκυψαν από τα δύο όργανα έδειξε ότι οι αποκλίσεις μεταξύ τους ήταν πολύ μικρές και πως τα δύο όργανα είχαν δώσει περίπου τις ίδιες τιμές (ό.π., 1915 [1888_γ]: 338. [1888_δ]: 339).

Εκτός από αυτές τις σύντομες, όπως είπαμε, αναφορές στο πλαίσιο των ερευνητικού περιεχομένου άρθρων τους, οι Liveing και Dewar δημοσίευσαν, επίσης, επτά άρθρα, τα οποία αφορούσαν αποκλειστικά στην περιγραφή είτε φασματοσκοπικών οργάνων, είτε επιμέρους εξαρτημάτων των οργάνων που χρησιμοποιούσαν στα πειράματά τους. Στην πλειονότητά τους επρόκειτο για διάφορα είδη πρισματικών φασματοσκοπίων, εκτός από δύο περιπτώσεις, οι οποίες αφορούσαν σε περιγραφές ευθυγραμμιστικών προσοφθαλμίων. Τα περισσότερα από αυτά ήταν κατασκευασμένα από τον A. Hilger, έναν από τους καλύτερους κατασκευαστές οργάνων στην Αγγλία, πλην ενός φασματοσκοπίου που ήταν κατασκευασμένο από τον Browning. Αρκετά από αυτά τα όργανα δεν ήταν εξολοκλήρου πρωτότυπες κατασκευές, αλλά τροποποιημένες εκδοχές του αρχικού σχεδίου κάποιου οργάνου, οι οποίες είχαν καλύτερες αποδόσεις από το αρχικό όργανο ανάλογα με τους πειραματικούς σκοπούς που τους ενδιέφεραν κάθε φορά. Όπως οι ίδιοι είχαν δηλώσει, τα όργανα που χρησιμοποιούσαν έπρεπε να είναι έτσι φτιαγμένα ή τροποποιημένα, ώστε «να ανταποκρίνονται στη συνηθισμένη χρήση ενός χημικού εργαστηρίου, όπως το δικό μας» (ό.π., 1915 [1879_ζ]: 39· η έμφαση δική μου). Συνήθως, βασική τους επιδίωξη ήταν η επίτευξη μίας αρκετά καλής διάχυσης σε συνδυασμό με μία αρκετά καλή ευκρίνεια.

Έτσι, στο άρθρο τους με τίτλο *Note on a Direct Vision Spectroscope After Thollon's Plan, Adapted to Laboratory Use, And Capable of Giving Exact Measurements* (1879) ανέφεραν ότι βασιζόμενοι στο σχέδιο του φασματοσκοπίου ευθείας σκόπευσης του Thollon χρησιμοποίησαν μόνο δύο πρίσματα, ένα σταθερό, μέσω του οποίου αντανάκλούσαν το φως που εκπεμπόταν από το προσοφθάλμιο σε ένα περιστρεφόμενο πρίσμα μέσω του οποίου το φως επέστρεφε στο σταθερό πρίσμα και από εκεί αντανάκλόταν στο τηλεσκόπιο. Σκοπός αυτής της τροποποίησης του

αρχικού σχεδίου ήταν «να φτιάξουν ένα όργανο κατάλληλο για τη δουλειά με την οποία ασχολούμαστε, συνδυάζοντας το πλεονέκτημα της άριστης ευκρίνειας, την οποία το σχέδιό του εξασφαλίζει με τα μέσα απόκτησης ακριβών μετρήσεων σε συνδυασμό με την ελάχιστη πιθανότητα λάθους κατά τη ρύθμιση ή από ανισότητες στη λειτουργία του αυτόματου συστήματος» (Liveing και Dewar, 1915 [1879ζ]: 39). Η χρήση βίδας, ωστόσο, για την περιστροφή του πρίσματος επιβράδυνε σημαντικά τη διαδικασία της μέτρησης γι' αυτό οι Liveing και Dewar σε ένα αρκετά μεταγενέστερο άρθρο τους με τίτλο *Note on a New Form of a Direct Vision Spectroscope* (1886) περιέγραψαν μία σειρά από τροποποιήσεις του αρχικού σχεδίου του Thollon, ώστε να αντιμετωπιστεί αυτό το πρόβλημα. Αρχικά, χρησιμοποίησαν ένα μισό πρίσμα, το οποίο, όμως, είχε ως αποτέλεσμα να μειωθεί σε τέτοιο βαθμό η ευκρίνεια, ώστε να καθίσταται σχεδόν αδύνατη η παρατήρηση των αμυδρών ζωνών. Για το λόγο αυτό χρησιμοποίησαν μία συστοιχία τριών πρισμάτων, δύο κινούμενων των $33\frac{1}{4}^\circ$ και ένα σταθερό των 62° , το οποίο ήταν τοποθετημένο ανάμεσα στα άλλα δύο. Το οπτικό πεδίο που μπορούσαν να παρατηρήσουν με αυτό το όργανο, όταν τα πλευρικά πρίσματα ήταν τοποθετημένα στο ελάχιστο σημείο απόκλισης, ήταν μόνο μία γραμμή λίγο πιο διαθλαστή από τη γραμμή K του ηλιακού φάσματος. Με μία περιστροφή των πρισμάτων μπορούσε να αυξηθεί το πεδίο ορατότητας προς το λιγότερο διαθλαστό τμήμα του φάσματος, όχι, όμως, και προς την αντίθετη κατεύθυνση. Αυτό σήμαινε, επίσης, και τη σταδιακή αύξηση της διάχυσης του φωτός, όσο τα κινούμενα πρίσματα απομακρύνονταν από τη θέση της ελάχιστης απόκλισης. Παράλληλα επιτυγχανόταν μία υψηλή ευκρίνεια για όλα τα τμήματα του φάσματος, κάτι που, όπως ανέφεραν οι Liveing και Dewar, ήταν πρώτιστης σημασίας για εκείνους. Χρησιμοποιώντας μία μικρή διόπτρα και ένα τηλεσκόπιο μπορούσαν να παρατηρήσουν ακόμη και ασθενείς γραμμές, ενώ με τη χρήση ενός χαμηλής ισχύος προσοφθαλμίου το όργανο γινόταν κατάλληλο και για την παρατήρηση φασμάτων απορρόφησης. Κατ' αυτόν τον τρόπο και με τη χρήση ενός βερνιέρου, μίας μικρής, δηλαδή, κινούμενης κλίμακας, μπορούσαν να αποκτήσουν, επίσης, αρκετά ακριβείς μετρήσεις φέρνοντας απλώς τη γραμμή που επρόκειτο να μετρηθεί στο κέντρο του οπτικού πεδίου μπροστά από ένα σταθερό δείκτη (ό.π., 1915 [1886]: 318-320).

Τις ίδιες απαιτήσεις είχαν οι Liveing και Dewar και από τα απλά πρισματικά φασματοσκόπια που χρησιμοποιούσαν: ένα σημαντικό βαθμό διάχυσης με τη μικρότερη δυνατή απώλεια φωτός σε συνδυασμό με μία καλή ευκρίνεια για όλο το μήκος του φάσματος. Στο άρθρο τους με τίτλο *On A New Spectroscope* (1879)

περιέφρασαν ένα τέτοιο φασματοσκόπιο που αποτελούνταν από τέσσερα συμπαγή πρίσματα, δύο μισά προσκολλημένα το ένα πάνω στη διόπτρα και το άλλο στο τηλεσκόπιο. Ανάμεσα σε αυτά ήταν τοποθετημένα δύο ολόκληρα πρίσματα. Επειδή αυτή η συστοιχία των τεσσάρων πρισμάτων έδινε μία πολύ υψηλή διάχυση, για να μπορέσουν να αποκτήσουν, επίσης, ένα πολύ καλό βαθμό ευκρίνειας που θα τους επέτρεπε να παρατηρήσουν ακόμη και τις πιο ασθενείς γραμμές σε όλο το μήκος του φάσματος, τα πρίσματα έπρεπε να τοποθετηθούν στη θέση της ελάχιστης απόκλισης. Επιπλέον, επειδή τα πειράματα με τα οποία ασχολούνταν οι Liveing και Dewar ήταν τέτοιας φύσης που απαιτούσαν τη γρήγορη μετατόπιση του φάσματος από το ένα άκρο στο άλλο, είχαν επινοήσει ένα σύστημα με μοχλούς που είχε κατασκευάσει για λογαριασμό τους ο Browning με το οποίο επιτυγχανόταν η αυτόματη προσαρμογή των πρισμάτων στη σχετική τους θέση (ό.π., 1915 [1879_θ]: 43-45).

Όπως είπαμε, οι Liveing και Dewar συνήθιζαν να χρησιμοποιούν όργανα, τα οποία ήταν κατασκευασμένα ή ειδικά τροποποιημένα, ώστε να εξυπηρετούν κάποιους συγκεκριμένους εργαστηριακούς σκοπούς. Έτσι, το 1883 παρουσίασαν στη Φιλοσοφική Εταιρεία του Cambridge ένα μονοπρισματικό φασματοσκόπιο που ήταν ειδικά κατασκευασμένο για την πραγματοποίηση γωνιακών μετρήσεων και ειδικότερα για τη μέτρηση δεικτών διάθλασης. Η ιδιαιτερότητα του συγκεκριμένου οργάνου έγκειτο στη σταθερότητα των τηλεσκοπίων, τα οποία στηρίζονταν πάνω σε βραχίονες, ο καθένας από τους οποίους ήταν εφοδιασμένος με το δικό του βερνιέρο. Μέσω μίας περιστρεφόμενης βάσης στο κέντρο του φασματοσκοπίου μπορούσαν να πάρουν τις γωνιακές μετρήσεις ενός αντικειμένου, χωρίς να χρειάζεται να μετακινηθούν τα τηλεσκόπια. Το φασματοσκόπιο αυτό είχε, επιπλέον, το πλεονέκτημα να δίνει μία καλή ευκρίνεια, ενώ αλλάζοντας, απλώς, τη θέση του πρίσματος και τοποθετώντας το με τη μικρή επιφάνεια κάθετα προς τον άξονα της διόπτρας, μετατρέποταν σε μισό πρίσμα, ενώ το τηλεσκόπιο και η διόπτρα ευθυγραμμίζονταν πλήρως μετατρέποντας, έτσι αυτό το απλό φασματοσκόπιο σε φασματοσκόπιο ευθείας σκόπευσης (ό.π., 1915 [1883_ι]: 289).

Ανάμεσα στα άρθρα των Liveing και Dewar στα οποία περιέγραφαν διάφορους τύπους φασματοσκοπίων βρίσκουμε και την περιγραφή ενός υγρού πρίσματος, του οποίου, όπως έχουμε αναφέρει, η χρήση ήταν ιδιαίτερα διαδεδομένη ανάμεσα στους χημικούς και αποτελούσε μία από τις συχνότερες επιλογές των Liveing και Dewar για τα πειράματά τους. Στο άρθρο αυτό με τίτλο *On the Dispersion of A Solution of Mercuric Iodide* (1879) περιγράφεται η δυνατότητα

διάχυσης ενός διαλύματος ιωδιούχου υδραργύρου με ιωδιούχο κάλιο. Το διάλυμα ήταν κίτρινου χρώματος και είχε τη δυνατότητα να ασκεί μία απορροφητική δράση, η οποία ξεκινούσε από τη μέση σχεδόν του φάσματος, περίπου ανάμεσα στο F και το G, και γινόταν πλήρης στο κυανούν και ιώδες τμήμα του φάσματος. Στο υπόλοιπο τμήμα του φάσματος η διάχυση ήταν αρκετά ικανοποιητική φτάνοντας στον ανώτερο βαθμό στο πράσινο τμήμα του φάσματος και όχι τόσο στο κόκκινο που ήταν εκείνο το κομμάτι του φάσματος που κατά κύριο λόγο τους ενδιέφερε. Συγκριτικά με τα συνηθισμένα συμπαγή και υγρά πρίσματα που χρησιμοποιούνταν τότε, όπως αυτά που ήταν κατασκευασμένα από κρύσταλλο και διθειούχο άνθρακα, το διάλυμα υδραργύρου απέδιδε μία διάχυση τρεις φορές υψηλότερη για το πράσινο και δύο φορές υψηλότερη για το πορτοκαλί απ' ότι το κρυστάλλινο πρίσμα και μιάμιση φορά υψηλότερη για το πράσινο και κατά $\frac{1}{3}$ υψηλότερη για το πορτοκαλί σε σχέση με το πρίσμα διθειούχου άνθρακα. (ό.π., 1915 [1879_η]: 41-42).

Όπως έχουμε αναφέρει, η ευκρίνεια, όπως, άλλωστε, και η διάχυση, ήταν πολύ σημαντική για τα πειράματα των Liveing και Dewar. Η χρήση, ωστόσο, ορισμένων οπτικών εξαρτημάτων, όπως του προσοφθαλμίου ευθυγράμμισης, είχε ως συνέπεια την αύξηση της διάχυσης με μία ταυτόχρονη, ωστόσο, απώλεια φωτός. Για να αντιμετωπίσουν αυτό το πρόβλημα οι Liveing και Dewar τροποποίησαν τη διάταξη των φασματοσκοπικών οργάνων, έτσι ώστε να επιτυγχάνεται μία μεγάλη διάχυση, χωρίς, όμως, να μειώνεται η ευκρίνεια του φάσματος, ενώ ταυτόχρονα να διευκολύνονται και οι μετρήσεις των μηκών κύματος. Στο άρθρο τους με τίτλο *On the Use of a Collimating Eye-Piece in Spectroscopy* (1883) περιέγραψαν μία διάταξη, η οποία αποτελούνταν από μία διόπτρα και ένα τηλεσκόπιο τοποθετημένα με μία ελαφρά κλίση το ένα προς το άλλο, ενώ η είσοδος του φωτός γινόταν μόνο από το επάνω μισό μέρος της σχισμής και, εν συνεχεία, αντανακλόταν από ένα πρίσμα σε σχήμα ορθογώνιου τριγώνου, το οποίο ήταν τοποθετημένο δίπλα στη σχισμή και κάλυπτε το κάτω μισό μέρος της. Ένας φακός προσαρτημένος σε μία προέκταση του τηλεσκοπίου και τοποθετημένος μπροστά από τη σχισμή βοηθούσε, ώστε το δυνατό φως που εισερχόταν στη σχισμή να διατηρεί τη σωστή του κατεύθυνση, δηλαδή, ακριβώς πάνω από το κέντρο της σχισμής, και να αποφεύγονται, έτσι, ανεπιθύμητες αντανακλάσεις. Με τη συγκεκριμένη διάταξη μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν ως μέσα ανάλυσης του φωτός είτε φράγματα περίθλασης (τα οποία αποτελούσαν τη συνηθέστερη επιλογή τους), είτε πρίσματα, με την προϋπόθεση ότι στη δεύτερη περίπτωση η συστοιχία των πρισμάτων θα τελείωνε με ένα μισό πρίσμα με

επαργυρωμένη επιφάνεια. Το μειονέκτημα στην περίπτωση των πρισμάτων ήταν η μείωση της ευκρίνειας, αφού το διπλό πέρασμα του φωτός από τα πρίσματα αύξανε σημαντικά, σχεδόν διπλασίαζε, το βαθμό διάχυσης. Αντιθέτως, στην περίπτωση του φράγματος περίθλασης η μοναδική απώλεια φωτός προερχόταν από το πρίσμα ανάκλασης που ήταν τοποθετημένο μπροστά στη σχισμή. Όταν, λοιπόν, η διόπτρα και το τηλεσκόπιο ήταν τοποθετημένα σε αυτήν την κεκλιμένη θέση η διάχυση ήταν αρκετά υψηλή, ώστε να παρατηρούνται γραμμές σε φάσματα υψηλής τάξης, οι οποίες δεν ήταν ορατές, όταν το τηλεσκόπιο και η διόπτρα βρίσκονταν στη συνήθη απομακρυσμένη μεταξύ του θέση. Επιπλέον, η χρήση ενός προσοφθαλμίου, εκτός του ότι αύξανε ακόμη περισσότερο τη διάχυση, σχεδόν διπλασιάζοντας τη, ευθυγράμμιζε, επίσης, τις προσπίπτουσες ακτίνες εξασφαλίζοντας κατ' αυτόν τον τρόπο ένα καλό επίπεδο ευκρίνειας. Επίσης, η χρήση προσοφθαλμίου διευκόλυνε ακόμη περισσότερο τις ακριβείς μετρήσεις των μηκών κύματος, διότι η ανάγνωση της τιμής δεν χρειαζόταν πλέον να γίνεται και από τις δύο πλευρές του φράγματος, αλλά μόνο από τη μία, επειδή με τη συγκεκριμένη μέθοδο μέτρησης ήταν πολύ εύκολο να αποκτήσουν τη μηδενική τιμή με αντανάκλαση της εικόνας της σχισμής από το περιστρεφόμενο, γύρω από τη σταθερή διόπτρα, φράγμα πάνω στο δείκτη ή το σταυρόνημα του προσοφθαλμίου. Έτσι, μπορούσαν να παίρνουν τις διαδοχικές τιμές μίας ακτίνας στα διαφορετικής τάξεως φάσματά της (ό.π., 1915 [1883_η]: 281-284).

Σε ένα άλλο άρθρο τους με τίτλο *On Some Modifications of Soret's Fluorescent Eye-Piece* (1883) που δημοσιεύτηκε την ίδια χρονιά παρουσίασαν μία τροποποιημένη εκδοχή του προσοφθαλμίου του Soret, το οποίο χρησιμοποιούνταν για τη παρατήρηση και τη μέτρηση γραμμών στο υπεριώδες τμήμα του φάσματος. Βασικό χαρακτηριστικό του προσοφθαλμίου του Soret ήταν η κεκλιμένη από τα πλάγια θέση του ως προς τη φθορίζουσα πλάκα ουρανίου, η οποία εμπόδιζε το πλεονάζον φως, το οποίο ερχόταν από το τηλεσκόπιο και καθιστούσε δύσκολη την πραγματοποίηση ακριβών μετρήσεων, να φτάσει στο μάτι. Για να διευκολύνουν ακόμη περισσότερο την παρατήρηση του φάσματος οι Liveing και Dewar τοποθέτησαν το προσοφθάλμιο λοξά, αλλά από την πάνω και όχι από την πλαϊνή μεριά της πλάκας. Επιπλέον, αντικατέστησαν τη φθορίζουσα πλάκα με ένα φθορίζον υλικό, όπως ουράνιο, πρισματικού σχήματος ή με ένα τριγωνικό δοχείο γεμάτο με ένα φθορίζον διάλυμα αισκουλίνης και αμμωνίας, του οποίου η μία πλευρά είχε τοποθετηθεί κάθετα ως προς τον άξονα του τηλεσκοπίου και η άλλη κάθετα ως προς τον άξονα των φακών. Κατ' αυτόν τον τρόπο, κατάφεραν να έχουν την καλύτερη

εικόνα του φθορίζοντος φωτός αποκλείοντας ταυτόχρονα κάθε εξωτερικό φωτισμό από το πεδίο της όρασής τους (ό.π., 1915 [1883₀]: 287-288).

4. ΤΑ ΦΑΣΜΑΤΑ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ

Η μελέτη του φαινομένου της αντιστροφής των φασματικών γραμμών υπήρξε το ένα από τα δύο μεγάλα ερευνητικά ενδιαφέροντα των Liveing και Dewar στο πεδίο της φασματοσκοπίας. Ο όρος «αντιστροφή» μίας φασματικής γραμμής χρησιμοποιήθηκε για να περιγράψει το φαινόμενο κατά το οποίο μία φωτεινή γραμμή έμοιαζε να «αντιστρέφεται» και εμφανιζόταν ως μία σκούρα γραμμή πάνω σε ένα φωτεινό υπόβαθρο. Επειδή αυτή η αντιστροφή προέκυπτε ως αποτέλεσμα μίας διαδικασίας απορρόφησης των ακτίνων, το φάσμα που εμφανιζόταν ονομάστηκε φάσμα απορρόφησης (Baly, 1905: 441, 446-447. Shorter, 2005: 183).

Οι Liveing και Dewar δημοσίευσαν το πρώτο τους άρθρο πάνω στην αντιστροφή γραμμών το 1878, στην εισαγωγή του οποίου γίνεται μία σύντομη αναδρομή στην ιστορία της ανακάλυψης του φαινομένου. Το ενδιαφέρον σε αυτήν είναι ότι η αφήγηση των Liveing και Dewar ξεκινά με αναφορά στον Kirchhoff και το άρθρο του με τίτλο *On the Relation Between the Radiating and Absorbing Powers of Different Bodies for Light and Heat*, αλλά και στις έρευνες πάνω στο ίδιο θέμα των Cornu, Lockyer και Roberts. Καμία αναφορά, ωστόσο, δεν γίνεται στο έργο των φυσικών που πραγματεύτηκαν το ίδιο θέμα πριν από τον Kirchhoff, όπως για παράδειγμα τον Herschel και τον Ångström. Μοναδική εξαίρεση αποτελεί μία πολύ σύντομη αναφορά στον Foucault, αν και στην πραγματικότητα η πληροφορία που παρατίθεται αφορά στο έργο του Cornu για τον οποίο αναφέρεται ότι υιοθέτησε στα πειράματά του τη μέθοδο του Foucault (Liveing και Dewar, 1915 [1878]: 3).

Οι Liveing και Dewar ασχολήθηκαν με τη μελέτη των φασμάτων απορρόφησης στο πλαίσιο της προσπάθειάς τους να καταδείξουν τις συνθήκες υπό τις οποίες αντιστρέφονταν οι φασματικές γραμμές, αλλά και να καταγράψουν τα φάσματα απορρόφησης των γήινων στοιχείων με απώτερο σκοπό, όπως ανέφεραν στο άρθρο τους *Note on 'Spectroscopic Papers'* (1879) να τα συγκρίνουν με εκείνα των στοιχείων που υπήρχαν στον ήλιο: «σκοπός μας», ανέφεραν, «δεν ήταν να ασκήσουμε κριτική στη δουλειά του Young, αλλά μόνο να τη χρησιμοποιήσουμε για να συγκρίνουμε τη συμπεριφορά κάποιων μετάλλων πάνω στη γη και στον ήλιο, καθώς και τις συνθήκες κάτω από τις οποίες ορισμένες γραμμές εμφανίζονται ή δεν εμφανίζονται ή αντιστρέφονται» (ό.π., 1915 [1879]: 46). Επίσης, στο άρθρο τους *On the Circumstances Producing the Reversal of Spectral Lines of Metals* (1882)

δήλωσαν ότι «ο σκοπός της έρευνάς μας των αντιστροφών των γραμμών των γήινων στοιχείων είναι να εντοπίσουμε την παράλληλο ανάμεσα στις συνθήκες των στοιχείων, όπως αυτά υπάρχουν στον ήλιο, και εκείνες στις οποίες τα βρίσκουμε πάνω στη γη· αποσκοπώντας να διασαφήσουμε πληρέστερα τα προβλήματα της ηλιακής χημείας» (ό.π., 1915 [1882_θ]: 244).

4.1 ΤΑ ΦΑΣΜΑΤΑ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ ΤΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ

Η αντιστροφή των φασματικών γραμμών υπήρξε ένα πεδίο έρευνας στο οποίο οι Liveing και Dewar αφιέρωσαν ένα μεγάλο μέρος των φασματοσκοπικών τους πειραμάτων. Οι παρατηρήσεις τους επικεντρώθηκαν στα φαινόμενα απορρόφησης που λάμβαναν χώρα πάνω στο συνεχές φάσμα που εκπεμπόταν από τις πλευρές και τα άκρα ενός σωλήνα μέσα στον οποίο εξατμίζονταν οι ατμοί των μετάλλων. Για τις ανάγκες των πειραμάτων τους πάνω στα φάσματα των ατμών των μετάλλων χρησιμοποίησαν μία πειραματική διάταξη, η οποία αποτελούνταν από σιδερένιους σωλήνες διαμέτρου μισής ίντσας και μήκους είκοσι επτά ιντσών πολύ καλά καθαρισμένους και καλυμμένους εξωτερικά είτε με βόρακα, είτε με ένα μίγμα από γραφίτη και πυρίμαχο πυλό. Το ένα άκρο των σωλήνων ήταν κλειστό και είχε τοποθετηθεί σχεδόν κάθετα μέσα σε ένα κλίβανο που έκαιγε ουαλικό κάρβουνο. Η θερμοκρασία του κλιβάνου έφτανε αυτή της συγκόλλησης και θέρμαινε ένα τμήμα δέκα ιντσών του σωλήνα. Το άλλο άκρο του σωλήνα ήταν ανοιχτό και από αυτό γίνονταν οι παρατηρήσεις είτε απ' ευθείας, είτε μέσω ενός καλύμματος από γυαλί ή μαρμαρυγία²⁸. Μέσω ενός λεπτού σωλήνα εισήγαγαν στο επάνω μόνο μέρος του κεντρικού σωλήνα μία μικρή ποσότητα υδρογόνου για να αποτρέψουν τις διακυμάνσεις της θερμοκρασίας, αλλά και για απομακρύνουν το οξυγόνο. Το υδρογόνο επέπλεε στην επιφάνεια των μεταλλικών ατμών, των οποίων το ύψος μέσα στο σωλήνα αυξομειώνονταν, μεταβάλλοντας το μήκος του στενού σωλήνα (Liveing και Dewar, 1915 [1878_α]: 4).

²⁸ Όπως ανέφεραν οι Liveing και Dewar σε ένα άρθρο τους που δημοσιεύτηκε στο *Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* στο οποίο έκαναν μία πιο συνοπτική παρουσίαση των παραπάνω πειραμάτων, αυτή η απ' ευθείας παρατήρηση του φάσματος έγινε στα πρώτα πειράματά τους· αργότερα προσέθεσαν στη διάταξη ένα μικρό καθρέφτη, ο οποίος αντανακλούσε το φως από το εσωτερικό του σωλήνα πάνω στη σχισμή του φασματοσκοπίου (Liveing και Dewar, 1915[1978_β]: 8).

Πειραματιζόμενοι με θάλιο κατάφεραν να αντιστρέψουν τη χαρακτηριστική γραμμή του θαλίου και να τη διατηρήσουν σε αυτή την κατάσταση για αρκετή ώρα. Όταν εξέτασαν το ίνδιο, παρά το γεγονός ότι χρησιμοποίησαν μία μικρή ποσότητα μόνο αυτού του μετάλλου, κατάφεραν να αντιστρέψουν τη φωτεινή μπλε γραμμή. Στο μαγνήσιο είδαν ανεστραμμένες τις γραμμές b, καθώς, επίσης, και μία σειρά από σκούρες γραμμές στο μπλε, των οποίων, όμως, τα μήκη κύματος δεν μετρήθηκαν. Οι γραμμές του λιθίου δεν αντιστράφηκαν ούτε όταν προστέθηκε νάτριο, ούτε μέσα σε ένα μίγμα χλωριούχου λιθίου και μεταλλικού λιθίου, ούτε καν όταν μέσα σε ατμό καλίου προστέθηκε χλωριούχο λίθιο. Μόνο όταν αυξήθηκε η ποσότητα του χλωριούχου λιθίου και προστέθηκε, επίσης, μεταλλικό λίθιο, η κόκκινη γραμμή του λιθίου εμφανίστηκε ευδιάκριτα ανεστραμμένη και παρέμεινε έτσι για αρκετή ώρα. Πειραματιζόμενοι με νάτριο αρχικά δεν είδαν παρά μία μαύρη εικόνα πάνω στην οποία μετά από λίγο εμφανίστηκε μία αμυδρή μπλε ζώνη που ξεκινούσε στο μήκος κύματος γύρω στο 4500 και εξασθενούσε από την ιώδη πλευρά και μετά από λίγο εμφανίστηκε μία δεύτερη λεπτή ζώνη στο πράσινο με μήκος κύματος γύρω στο 5420, της οποίας η φωτεινότητα μειωνόταν τόσο γρήγορα, ώστε μετά από λίγο φαινόταν σαν μία φωτεινή γραμμή. Έπειτα, όμως, αυτή η γραμμή διευρυνόταν σταδιακά και χωριζόταν από μία μαύρη ζώνη με ένα μήκος κύματος γύρω στο 5510, για την οποία οι Liveing και Dewar ανέφεραν ότι δεν αντιστοιχούσε σε καμία γνωστή γραμμή εκπομπής. Εν συνεχεία, παρατήρησαν μία τεράστια διεύρυνση της γραμμής απορρόφησης D ανάμεσα στο κόκκινο και το πράσινο, ενώ ένα ακόμη πιο μεγάλο μαύρο διάστημα παρατηρήθηκε ανάμεσα στο πράσινο και το μπλε· την ίδια στιγμή η μαύρη γραμμή στο πράσινο (μήκος κύματος 5510) άρχισε να γίνεται όλο και πιο ευδιάκριτη. Έπειτα, τα μαύρα διαστήματα καλύπτονταν από το ραβδωτό φάσμα, ενώ η βαθμιαία αύξηση του φωτός έκανε τις ραβδώσεις να εξαφανιστούν, η απορρόφηση στο D μειώθηκε σε πλάτος και μόνο η μαύρη γραμμή στο πράσινο ήταν πλέον ορατή, η οποία μετά από λίγο εξαφανίστηκε. Στο κάλιο παρατήρησαν μία συνεχή απορρόφηση στο κόκκινο και μία λεπτή ζώνη απορρόφησης με μήκος κύματος γύρω στο 5730, η οποία δεν αντιστοιχούσε σε καμία φωτεινή γραμμή αυτού του μετάλλου (ό.π.: 5–7). Πειραματιζόμενοι με κοινό μαγνήσιο του εμπορίου, ο οποίος περιείχε μία μικρή ποσότητα νατρίου, παρατηρώντας το φάσμα απορρόφησης εντόπισαν δύο ευδιάκριτες γραμμές στο πράσινο. Η μία από τις δύο συνέπιπτε με την λιγότερο διαθλαστική από γραμμή της ομάδας b, ήταν πιο διευρυμένη από την άλλη και φαινόταν να διευρύνεται ακόμη περισσότερο, όσο αυξανόταν η θερμοκρασία. Η άλλη

ήταν λιγότερο διαθλαστή και εντοπίστηκε σε ένα μήκος κύματος πολύ κοντά στο 5210. Μία μαύρη, κάπως διευρυμένη γραμμή εντοπίστηκε στο μπλε. Η γραμμή αυτή που ήταν δύσκολο να μετρηθεί με ακρίβεια είχε σχεδόν την ίδια θέση με την πιο φωτεινή μπλε γραμμή του μαγνησίου και φάνηκε καλύτερα, όταν προστέθηκε λίγο κάλιο. Σ' αυτήν την περίπτωση το λιγότερο διαθλαστό άκρο της τοποθετήθηκε στο μήκος κύματος γύρω στο 4615, ενώ, όταν προστέθηκε νάτριο, εντοπίστηκε στο 4580, αν και η μέτρηση σ' αυτή την περίπτωση ήταν πολύ δύσκολη, γι' αυτό και το μήκος κύματος του θεωρήθηκε απλώς ως προσεγγιστικό. Ακόμη μία γραμμή ή ζώνη εντοπίστηκε στο πράσινο, ήταν πιο διαθλαστή από την ομάδα b και το μήκος κύματος του λιγότερο διαθλαστού, αλλά ευδιάκριτου, άκρου της τοποθετήθηκε γύρω στο 5140. Η γραμμή αυτή φάνηκε καλύτερα, όταν στο μαγνήσιο είχε προστεθεί κάλιο ή νάτριο. Όταν εξετάστηκε ένα μίγμα μαγνησίου και νατρίου, εκτός από τις παραπάνω γραμμές εμφανίστηκε, επίσης, μία μαύρη γραμμή με ακαθόριστα άκρα στο πράσινο και μήκος κύματος γύρω στο 5300. Ενώ, όταν εξετάστηκε ένα μίγμα καλίου και μαγνησίου παρατηρήθηκε ένα ζεύγος από μαύρες γραμμές στο κόκκινο, από τις οποίες η λιγότερο διαθλαστή διευρύνθηκε σχηματίζοντας μία ζώνη με ακαθόριστα άκρα και μέσο μήκος κύματος γύρω στο 6580, ενώ η άλλη ήταν μια λεπτή ευδιάκριτη γραμμή με μήκος κύματος γύρω στο 6475. Επίσης, και σε μία μόνο περίπτωση, έγινε ορατή μία μαύρη γραμμή στο μπλε με μήκος κύματος κοντά στο 4820 για την οποία οι Liveing και Dewar υπέθεσαν ότι, ίσως, να ανήκε μόνο στο μαγνήσιο και όχι στο μίγμα του με το κάλιο (Liveing και Dewar, 1915 [1878_v]: 13- 14).

Έπειτα, αντικατέστησαν το σιδερένιο σωλήνα με ένα γυάλινο, του οποίου το ένα άκρο που ήταν κλειστό είχε επιμηκυνθεί με κατεύθυνση προς τα πάνω, ενώ το άλλο είχε επιμηκυνθεί με τέτοιο τρόπο, ώστε να σχηματίζεται ένας στενός σωλήνας μήκους περίπου μίας ίντσας, ο οποίος συνδεόταν με μία αντλία Sprengel. Στη μέση του σωλήνα σχηματιζόταν μία σφαίρα διαμέτρου περίπου μίας ίντσας. Οι παρατηρήσεις γίνονταν μέσα από ένα φασματοσκόπιο, το οποίο ήταν τοποθετημένο κατά μήκος του σωλήνα. Παρατηρώντας τα φάσματα απορρόφησης του νατρίου και του καλίου μέσα σε αυτή την τροποποιημένη πειραματική διάταξη πήραν τα ίδια αποτελέσματα. Κατάφεραν, όμως, να αντιστρέψουν κάποιες από τις χαρακτηριστικές γραμμές των ιδιαίτερος πτητικών ατμών του ρουβιδίου και του καισίου. Αρχικά, τοποθέτησαν μέσα στη γυάλινη σφαίρα ξηρό χλωριούχο ρουβίδιο μαζί με ένα κομμάτι νατρίου και με την αντλία Sprengel αφαίρεσαν τον αέρα. Όταν το νάτριο έλιωσε, προστέθηκε είτε ξηρό υδρογόνο, είτε ξηρό άζωτο και η σφαίρα σφραγίστηκε

σε ατμοσφαιρική πίεση. Μόλις η σφαίρα θερμάνθηκε εμφανίστηκαν οι γραμμές D του νατρίου και μετά από λίγο δύο μαύρες γραμμές στο ιώδες που είχαν την ίδια θέση με τις γνωστές ιώδεις γραμμές του ρουβιδίου. Έπειτα, εμφανίστηκε αμυδρά το ραβδωτό φάσμα του νατρίου στο πράσινο και μία μαύρη, ευδιάκριτη γραμμή στο μπλε, της οποίας η θέση συνέπιπτε με εκείνη της πιο διαθλαστής από τις χαρακτηριστικές γραμμές του καισίου στο φάσμα φλόγας, την οποία απέδωσαν σε μικρές ποσότητες χλωριούχου καισίου που μάλλον περιέχονταν στο χλωριούχο ρουβίδιο. Αύξηση της θερμοκρασίας προκάλεσε τη διεύρυνση αυτών των γραμμών και την εμφάνιση μίας ακόμα στο μπλε στη ίδια θέση με εκείνη της λιγότερο διαθλαστής από τις μπλε γραμμές του καισίου. Περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας επέφερε την εμφάνιση μίας πλατιάς ζώνης απορρόφησης στο κόκκινο με ακαθόριστα άκρα, όχι πολύ σκούρα, της οποίας το κέντρο τοποθετήθηκε περίπου στο μέσο των γραμμών B και C. Καθώς η θερμοκρασία μειωνόταν, η ζώνη απορρόφησης στο κόκκινο, χωρίς να γίνει περισσότερο διάχυτη, έγινε πιο ανοιχτόχρωμη και τελικά καλύφθηκε από το ραβδωτό φάσμα του νατρίου. Απ' την άλλη μεριά η διπλή μαύρη γραμμή στο ιώδες ξαναέγινε ευδιάκριτη (ό.π.: 11-12).

Όταν το χλωριούχο ρουβίδιο αντικαταστάθηκε με χλωριούχο καίσιο, πολύ γρήγορα εμφανίστηκαν οι δύο μαύρες γραμμές στο μπλε, ενώ, όταν η θερμοκρασία άρχισε να αυξάνει, η πιο διαθλαστή από τις δύο διευρύνθηκε αισθητά. Επίσης, έγινε ορατό το ραβδωτό φάσμα του νατρίου στο πράσινο, καθώς και ένα ακόμη φάσμα στο κίτρινο, το οποίο πρέπει να ανήκε στο καίσιο ή στο μίγμα των δύο μετάλλων. Επειδή το χλωριούχο καίσιο δεν ήταν απαλλαγμένο από το ρουβίδιο, φάνηκαν, επιπλέον, ευκρινώς οι γραμμές αυτού του μετάλλου στο ιώδες (ό.π.: 12).

Για να αποκλείσουν το ενδεχόμενο τα φάσματα απορρόφησης του ρουβιδίου και του καισίου που κατέγραψαν παραπάνω να ανήκουν στα χλωρίδια των μετάλλων και όχι στα ίδια τα μέταλλα, οι Liveing και Dewar εξέτασαν φασματοσκοπικά το χλωριούχο καίσιο μόνο του και διαπίστωσαν ότι δεν εμφανίστηκε καμία γραμμή απορρόφησης. Έπειτα, εξέτασαν τα φάσματα απορρόφησης του χλωριούχου ρουβιδίου και του χλωριούχου καισίου μαζί με μεταλλικό λίθιο, αντί για νάτριο, και πήραν τα ίδια ακριβώς αποτελέσματα. Οι Liveing και Dewar αναγνώρισαν τη δυσκολία της διεξαγωγής παρατηρήσεων στο κόκκινο, εξαιτίας του ελλιπούς φωτισμού σε εκείνη την περιοχή του φάσματος, γεγονός που καθιστούσε αδύνατο τον εντοπισμό των ελάχιστα διαθλαστών κόκκινων γραμμών του ρουβιδίου. Γι' αυτό το λόγο θέρμαναν με ηλεκτρικό ρεύμα ένα σύρμα πλατίνας, το οποίο φώτισε πολύ

έντονα τη συγκεκριμένη περιοχή του φάσματος, χωρίς, ωστόσο, να καταφέρουν να εντοπίσουν τις εν λόγω γραμμές (Liveing και Dewar, 1915 [1879_a]: 20).

Τα πειράματα πάνω στα φάσματα απορρόφησης του ρουβιδίου και του καισίου συνεχίστηκαν, αφού, όμως, πρώτα οι Liveing και Dewar προέβησαν σε κάποιες τροποποιήσεις. Κατ' αρχάς, για να απομακρύνουν όσο το δυνατό τις ακαθαρσίες, δεν παρήγαγαν, πλέον, τους ατμούς των μετάλλων εισάγοντας μέσα στη συσκευή τις ουσίες σε μεταλλική μορφή, αλλά ως προϊόντα αντιδράσεων τους με τον άνθρακα και το αλουμίνιο που λάμβαναν χώρα μέσα στους σωλήνες, οι οποίοι, για τις ανάγκες των πειραμάτων στο ρουβίδιο και το καίσιο, ήταν πορσελάνινοι, ενώ όλη η υπόλοιπη διάταξη παρέμεινε η ίδια. Θερμαίνοντας μίγματα από ανθρακικό καίσιο με άνθρακα και ανθρακικό ρουβίδιο με άνθρακα, που είχαν παρασκευαστεί από την απανθράκωση των αλάτων τρυγικού οξέος των αντίστοιχων ουσιών, παρατήρησαν στην περίπτωση του καισίου τις δύο μπλε γραμμές ανεστραμμένες και τόσο πολύ διευρυμένες, ώστε σχεδόν να ακουμπά η μία την άλλη. Το πλάτος των γραμμών άρχισε να μειώνεται, καθώς το καίσιο εξατμιζόταν. Το ίδιο συνέβη και στην περίπτωση του ρουβιδίου. Οι ιώδεις γραμμές του εμφανίστηκαν ανεστραμμένες και πάρα πολύ διευρυμένες, ώστε φαίνονταν σαν μία πλατιά μαύρη ζώνη, η οποία χωρίστηκε σε δύο καθώς το ρουβίδιο εξατμιζόταν. Σε καμία, όμως, από τις δύο περιπτώσεις δεν παρατηρήθηκαν γραμμές απορρόφησης της μίας ή της άλλης ουσίας στις περιοχές του κόκκινου, κίτρινου και πράσινου (ό.π.: 20- 21).

Εν συνεχεία, οι Liveing και Dewar παρατήρησαν το φάσμα απορρόφησης της απανθρακωμένης κρέμας της τρυγίας μέσα σε σιδερένιους σωλήνες και εντόπισαν μία πλατιά ζώνη απορρόφησης με ακαθόριστα άκρα, κυρίως στην πιο διαθλαστή πλευρά, που εκτεινόταν από το μήκος κύματος γύρω στο 5700 έως το 5775, ή και περισσότερο σε ορισμένες περιπτώσεις, η οποία διευρύνθηκε ακόμη περισσότερο, όταν αυξήθηκε η θερμοκρασία. Επιπλέον, εμφανίστηκε μία αμυδρή απορρόφηση στο κόκκινο, της οποίας το κέντρο εντοπίστηκε σε ένα μήκος κύματος γύρω στο 6100, καθώς, επίσης, και μία μαύρη ζώνη που στην λιγότερο διαθλαστή πλευρά είχε ένα σχετικά καλοσχηματισμένο άκρο με μήκος κύματος γύρω στο 4850 και μεταχρωματιζόταν προς το ιώδες. Κάποιες φορές το φως σταματούσε απότομα στο μήκος κύματος γύρω στο 4850, ενώ κάποιες άλλες εμφανιζόταν άλλη μία, ακόμη πιο αμυδρή, μαύρη ζώνη λίγο πιο μακριά σε ένα μήκος κύματος γύρω στο 4645. Ένα μίγμα ανθρακικού νατρίου και απανθρακωμένης ζάχαρης έδωσε το ίδιο φάσμα απορρόφησης με το νάτριο μέσα σε υδρογόνο, ενώ στα μίγματα του ρουβιδίου και

του καισίου με το ανθρακικό οξύ δεν εμφανίστηκαν καθόλου γραμμές απορρόφησης (ό.π.: 21).

Όταν μέσα σε σωλήνες πορσελάνης θέρμαναν ένα μίγμα από ανθρακικό βάριο, ρινίσματα αλουμινίου και αιθάλη, παρατήρησαν δύο πολύ επίμονες γραμμές απορρόφησης στο πράσινο στα μήκη κύματος 5242 και 5136 που αντιστοιχούσαν στις γραμμές του φάσματος σπινθήρα του χλωριούχου βαρίου, καθώς και μία τρίτη γραμμή απορρόφησης που αντιστοιχούσε στη γραμμή δ του Boisbaudran. Και οι τρεις τους είχαν ακαθόριστα άκρα. Όταν η θερμοκρασία ήταν η μέγιστη δυνατή και εξεταζόταν ένα μίγμα απανθρακωμένου τρυγικού βαρίου και αλουμινίου, σε μία και μοναδική περίπτωση εμφανίστηκε μία τέταρτη λεπτή και ευδιάκριτη γραμμή με μήκος κύματος 5535, η οποία αντιστοιχούσε σε μία φωτεινή γραμμή του μεταλλικού βαρίου (ό.π.: 22).

Μίγματα απανθρακωμένου τρυγικού ασβεστίου και στροντίου με αλουμίνιο δεν έδωσαν κανένα αποτέλεσμα. Αντιθέτως, όταν στο μίγμα του απανθρακωμένου τρυγικού στροντίου με το αλουμίνιο προστέθηκε ανθρακικό νάτριο αντιστράφηκε η μπλε γραμμή του στροντίου, ενώ σε ένα μίγμα απανθρακωμένου καλίου, ασβεστίου, τρυγικού στροντίου και αλουμινίου είδαν ανεστραμμένη τη γραμμή του ασβεστίου με μήκος κύματος 4226 (ό.π.).

Θέλοντας να επιτύχουν υψηλότερες θερμοκρασίες οι Liveing και Dewar αντικατέστησαν τον κλίβανο με λέβητες κυβικού σχήματος από ασβέστη, οι οποίοι θερμαινόταν με δύο διαφορετικούς τρόπους. Στην πρώτη περίπτωση ο λέβητας θερμαινόταν από ένα πίδακα φωταερίου και οξυγόνου που εισερχόταν μέσα στον λέβητα από μία πλευρική τρύπα, η οποία συναντιόταν στο κάτω μέρος του λέβητα με ένα κάθετο άνοιγμα κυλινδρικού σχήματος διαμέτρου 6 - 7 χιλιοστών. Στη δεύτερη περίπτωση, το κάθετο άνοιγμα συναντιόταν στο κάτω μέρος του λέβητα με δύο πλευρικές τρύπες, μία σε κάθε μια από τις δυο πλευρές του, μέσα στις οποίες είχαν τοποθετηθεί ηλεκτρόδια άνθρακα, ενώ για το ηλεκτρικό τόξο χρησιμοποιήθηκαν 25 στοιχεία Grove. Και στις δύο περιπτώσεις πάνω από το λέβητα είχε τοποθετηθεί ένας καθρέφτης με κλίση 45° για να αντανακλά πάνω στη σχισμή του φασματοσκοπίου το φως που έβγαινε από το κάθετο άνοιγμα. Ανάμεσα τους παρεμβαλλόταν μία πλάκα από μαρμαρυγία (ό.π.: 22-23).

Στον λέβητα ασβεστίου που θερμαινόταν από τον πίδακα φωταερίου και οξυγόνου οι Liveing και Dewar παρατήρησαν αρχικά το συνεχές φάσμα πάνω στο οποίο εμφανίστηκαν φωτεινές οι πράσινες και πορτοκαλί ζώνες του ασβέστη και η

ιώδης ζώνη του ασβεστίου (μήκος κύματος 4226). Η προσθήκη αλουμινίου στο λέβητα αύξησε τη φωτεινότητα των γραμμών, ενώ την ίδια στιγμή μία μαύρη γραμμή εμφανίστηκε στο μέσο της πορτοκαλί και της πράσινης ζώνης, η οποία στην πρώτη περίπτωση εξαφανίστηκε σχεδόν αμέσως, ενώ στην δεύτερη παρέμεινε για πολύ περισσότερο. Μόλις μία ποσότητα ανθρακικού λιθίου τοποθετήθηκε μέσα στο λέβητα και όταν η ποσότητα του φωταερίου αυξήθηκε, αντιστράφηκε η κόκκινη γραμμή του λιθίου (ό.π.: 23).

Στο λέβητα που θερμαινόταν από το ηλεκτρικό τόξο, μόλις οι δύο πόλοι ήρθαν σε επαφή εμφανίστηκε ένα φάσμα από πολύ φωτεινές γραμμές, ενώ μόλις απομακρύνθηκαν σε απόσταση περίπου μίας ίντσας, χωρίς να σταματήσει το ρεύμα, αντιστράφηκε η γραμμή του ασβεστίου (μήκος κύματος 4226). Η προσθήκη αλουμινίου οδήγησε στη διεύρυνση αυτής της γραμμής, η οποία εξακολουθούσε να παραμένει ανεστραμμένη, καθώς, επίσης, και των λιγότερο διαθλαστών γραμμών του ασβεστίου. Αντιθέτως, οι περισσότερο διαθλαστές ούτε διευρύνθηκαν, ούτε αντιστράφηκαν, αλλά παρέμειναν ευδιάκριτες. Η προσθήκη στροντίου προκάλεσε την αντιστροφή της μπλε γραμμής του στροντίου (με μήκος κύματος 4604), η οποία εμφανίστηκε ως μία κάπως πλατιά φωτεινή ζώνη με μία γραμμή στη μέση. Καμία άλλη γραμμή του στροντίου δεν αντιστράφηκε, αν και αυξήθηκε η φωτεινότητα των πιο διαθλαστών γραμμών. Όταν έβαλαν ανθρακικό λίθιο, παρατήρησαν ότι η κόκκινη γραμμή του λιθίου αντιστράφηκε, χωρίς να διευρυνθεί ιδιαίτερα. Η προσθήκη αλουμινίου επέφερε την προσωρινή αντιστροφή της μπλε γραμμής του λιθίου (με μήκος κύματος 4604), όχι, όμως, και της πράσινης γραμμής, η οποία εμφανίστηκε πολύ φωτεινή και ελαφρώς διευρυμένη. Εξέταση του φάσματος του βαρίτη στο συγκεκριμένο λέβητα έδειξε ανεστραμμένη τη γραμμή με μήκος κύματος 5535, η οποία φαινόταν πολύ μαύρη και στενή. Σε άλλο λέβητα, όμως, στον οποίο είχαν βάλει μαγνησία είδαν ανεστραμμένη τη γραμμή γύρω στο 4930, την οποία απέδωσαν στο βάριο. Η προσθήκη αλουμινίου στη μαγνησία προκάλεσε την αντιστροφή της λιγότερο διαθλαστής γραμμής της ομάδας b, ενώ όλες οι υπόλοιπες απλώς διευρύνθηκαν. Όταν εισήγαγαν στο λέβητα άργυρο, έχοντας απομακρύνει τα ηλεκτρόδια του άνθρακα είδαν για λίγο ανεστραμμένες τις πιο φωτεινές πράσινες γραμμές (μήκη κύματος 5464 και 5209). Οι Liveing και Dewar επεσήμαναν, τέλος, ότι, όταν απομάκρυναν τα δύο ηλεκτρόδια, όποια και να ήταν η ουσία με την οποία πειραματιζόνταν, παρατηρούσαν ότι το πιο φωτεινό τμήμα του φάσματος που εκτεινόταν από το μπλε έως το πορτοκαλί ήταν γεμάτο με μαύρες γραμμές εξίσου

σκούρες και σε ίσες αποστάσεις. Η παρατήρηση αυτών των γραμμών με υψηλή διάχυση έδειξε ότι είχαν ακαθόριστα άκρα και οι Liveing και Dewar τις απέδωσαν στο φάσμα κάποιας ένωσης του άνθρακα (ό.π.: 23-24).

Οι λέβητες από ασβέστη, αν και θερμαίνονταν πολύ γρήγορα, είχαν το μειονέκτημα να καταστρέφονται εξίσου γρήγορα. Γι' αυτό οι Liveing και Dewar χρησιμοποίησαν για τα πειράματά τους, εκτός από τους λέβητες από ασβέστη, και λέβητες από άνθρακα, οι οποίοι, παρότι ήταν πολύ καλοί αγωγοί της θερμότητας, ήταν πιο ανθεκτικοί. Σ' αυτούς τους λέβητες υπήρχε μόνο ένα πλευρικό άνοιγμα μέσα στο οποίο είχε τοποθετηθεί ένας σωλήνας από ασβέστη μέσα από τον οποίο περνούσε το ένα ηλεκτρόδιο του άνθρακα, ενώ το ρόλο του άλλου ηλεκτροδίου έπαιζε ο ίδιος ο λέβητας. Επιπλέον, αντικατέστησαν το μικρό φασματοσκόπιο του ενός πρίσματος με ένα μεγαλύτερο αποτελούμενο από δύο πρίσματα, ένα των 60° και ένα των 45° , στο οποίο οι αναγνώσεις των μηκών κύματος γίνονταν από ένα διαβαθμισμένο κύκλο και όχι από μία κλίμακα που αντανακλόταν πάνω στο φάσμα. (ό.π.: 24- 25).

Τόσο στους λέβητες από ασβέστη, όσο και σε εκείνους από άνθρακα στους οποίους το ηλεκτρικό τόξο παραγόταν συνήθως από μία μπαταρία γαλβανισμού τριάντα στοιχείων και μερικές φορές από είκοσι πέντε και σε μόνο μία περίπτωση από σαράντα, εμφανιζόταν, κάθε φορά που οι πόλοι συναντιόνταν, ένα ομοιόμορφο ραβδωτό φάσμα πάνω στο οποίο διακρίνονταν φωτεινές γραμμές. Στην περίπτωση που εξεταζόταν μία ουσία οι γραμμές απορρόφησης της εμφανίζονταν, επίσης, πάνω στο συνεχές φάσμα. Έτσι, σχεδόν πάντα η γραμμή του ασβεστίου 4226 και πολύ συχνά και οι υπόλοιπες εμφανίζονταν κάπως διευρυμένες με μία μαύρη γραμμή στη μέση, εκτός από την H που δεν αντιστράφηκε και την K από την οποία μερικές φορές εξαφανιζόταν η μαύρη γραμμή. Η προσθήκη ρινισμάτων αλουμινίου μετέτρεψε τις γραμμές 4226, H και K, καθώς και τις γραμμές που βρίσκονταν ανάμεσα τους σε πλατιές σκούρες ζώνες, οι οποίες σύντομα γίνονταν φωτεινές με μία μαύρη γραμμή στη μέση που μετά από λίγο εξαφανιζόταν στην περίπτωση της H και της K. Σε ένα μίγμα από ασβέστη και ανθρακικό κάλιο μέσα στο λέβητα από άνθρακα είδαν, επίσης, ανεστραμμένες τη γραμμή με μήκος κύματος 4095, την ομάδα γραμμών με μήκη κύματος 4425, 4434 και 4454, από τις οποίες οι λιγότερο διαθλαστές αντιστράφηκαν ευκολότερα και για περισσότερη ώρα (Liveing και Dewar, 1915 [1879_β]: 26-27).

Στους λέβητες από ασβέστη και στη μέγιστη δυνατή θερμοκρασία παρατήρησαν επιπλέον απορροφήσεις: δύο μαύρες ζώνες με μήκος κύματος γύρω στο 6040 και 6068 που σταδιακά μετατράπηκαν σε ευδιάκριτες σκούρες γραμμές: μία μαύρη γραμμή στη θέση της πιο διαθλαστής από τις φωτεινές γραμμές με μήκος κύματος 5581· τις γραμμές στα μήκη κύματος 6121 και 6161 για πολύ λίγο και τη γραμμή στο 5188. Όταν προσέθεσαν αλουμίνιο, αντιστράφηκαν οι γραμμές του που βρίσκονταν ανάμεσα στις Η και Κ, ενώ η εισαγωγή μαγνησίου στο λέβητα έκανε την ομάδα b να διευρυνθεί. Ταυτόχρονη προσθήκη μιας μικρής ποσότητας αλουμινίου οδήγησε στην εμφάνιση μίας μαύρης γραμμής στη μέση της λιγότερο διαθλαστής της ομάδας, η οποία παρέμεινε σ' αυτή την κατάσταση για αρκετή ώρα, ενώ αύξηση του μαγνησίου προκάλεσε την αντιστροφή των άλλων δύο γραμμών. Η κιτρινοπράσινη (μήκος κύματος 5527) και η μπλε (μήκος κύματος 4703) γραμμή του μαγνησίου, καθώς και μία πιο διαθλαστή γραμμή με μήκος κύματος 4354 διευρύνονταν με την προσθήκη μαγνησίου (ό.π.: 27).

Όταν στον λέβητα από άνθρακα έβαλαν στροντιανίτη, είδαν ανεστραμμένες τις γραμμές με μήκος κύματος 4607, 4215 και 4079, ενώ προσθήκη αλουμινίου και ανθρακικού καλίου προκάλεσε την αντιστροφή των δύο κόκκινων γραμμών του καλίου (μήκη κύματος 7670 και 7700). Σε ένα μίγμα ανθρακικού βαρίου και ανθρακικού καλίου αντιστράφηκαν οι γραμμές με μήκη κύματος 5535 και 4933, ενώ στο χλωρικό βάριο αντιστράφηκαν και παρέμειναν για αρκετή ώρα ανεστραμμένες οι γραμμές με μήκος κύματος 4553, 4933, 5535 και η 5518, η οποία ήταν η λιγότερο έντονα ανεστραμμένη. Σε ένα μίγμα ασβέστη και ανθρακικού καλίου που προηγουμένως είχαν αναφλεγεί παρατήρησαν ότι οι ιώδεις γραμμές του καλίου με μήκος κύματος 4044 εμφανίστηκαν ως μία πλατιά μαύρη ζώνη, η οποία χωρίστηκε σε δύο με μήκη κύματος κοντά στο 4042 και το 4045. Αντιστράφηκαν, επίσης, οι δύο κόκκινες γραμμές στο κόκκινο, ενώ κάποιες γραμμές στο πράσινο απλώς διευρύνθηκαν, όπως, επίσης, και οι τρεις γραμμές στο κίτρινο, χωρίς, όμως, να είναι θολές. Στο ανθρακικό νάτριο οι γραμμές D φανίστηκαν ως μία πλατιά μαύρη ζώνη, όπως, επίσης, και οι δύο γραμμές στο πράσινο με τη διαφορά ότι ήταν θολές. Όλες οι υπόλοιπες απλώς διευρύνθηκαν. Στο χλωρικό νάτριο αντιστράφηκαν προσωρινά οι γραμμές με μήκη κύματος 5681 και 5687, η δεύτερη από τις δύο πιο έντονα από την πρώτη. Παρατηρώντας μία μικρή ποσότητα απανθρακωμένου τρυγικού ρουβιδίου είδαν τις δύο ιώδεις γραμμές ανεστραμμένες με τη μορφή μαύρων γραμμών σε ένα φωτεινό υπόβαθρο. Επίσης, μία μαύρη γραμμή εμφανίστηκε στη μέση της πιο

διαθλαστής από τις δύο κόκκινες γραμμές (μήκος κύματος 7800), ενώ αύξηση της ποσότητας του ρουβιδίου δεν επέφερε καμία αλλαγή. Εξετάζοντας το ανθρακικό λίθιο η μπλε (μήκος κύματος 4604) και η κόκκινη γραμμή αντιστράφηκαν, ενώ μία λεπτή μαύρη γραμμή εμφανίστηκε στη μέση της πορτοκαλί γραμμής. Η ιώδης γραμμή που είχε τη μορφή θολής ζώνης απλώς διευρύνθηκε, όταν προστέθηκε στο λέβητα αλουμίνιο, ενώ, όταν προστέθηκε ένα μίγμα από ρινίσματα αλουμινίου και ανθρακικού λιθίου και καλίου η κόκκινη γραμμή έγινε μια πλατιά μαύρη ζώνη, η πορτοκαλί αντιστράφηκε, η πράσινη παρέμεινε ιδιαίτερα φωτεινή, αλλά όχι θολή και η ιώδης παρέμεινε διευρυμένη. Με την εισαγωγή μεταλλικού λιθίου παρατηρήθηκε η έντονη αντιστροφή των γραμμών στα μήκη κύματος 4101 και 4509, οι οποίες παρέμειναν έτσι για αρκετή ώρα (ό.π.: 27-29).

Στη συνέχεια των πειραμάτων τους πάνω στα φάσματα απορρόφησης οι Liveing και Dewar χρησιμοποίησαν λέβητες από ασβέστη ή από ιδιαίτερος ασβεστούχο ψαμμόλιθο στους οποίους το ηλεκτρικό τόξο παραγόταν από ένα μαγνητο-ηλεκτρικό μηχάνημα. Σε ορισμένες περιπτώσεις μέσα στο λέβητα εισαγόταν μία μικρή ποσότητα υδρογόνου ή φωταερίου είτε μέσω ενός πλάγιου ανοίγματος, είτε μέσα από μία τρύπα που είχε ανοιχτεί κατά μήκος του ηλεκτροδίου του άνθρακα. Αυτό είχε ως συνέπεια την αύξηση της φωτεινότητας του συνεχούς φάσματος και τη μείωση της έντασης ή την πλήρη εξαφάνιση των φωτεινών γραμμών, εκτός από εκείνες του άνθρακα. Υπήρχαν, επίσης, περιπτώσεις κατά τις οποίες το διάτρητο ηλεκτρόδιο τοποθετούνταν κάθετα στον λέβητα, οπότε το φως που παρατηρούνταν ήταν αυτό που έβγαινε μέσα από την τρύπα. Όταν δεν εισαγόταν υδρογόνο ή φωταέριο, στην είσοδο του σωλήνα υπήρχε μία φλόγα από ανθρακικό οξείδιο (Liveing και Dewar, 1915 [1879_ε]: 34-35).

Τα αποτελέσματα που προέκυψαν δεν ήταν διαφορετικά από εκείνα που είχαν πάρει προηγουμένως χρησιμοποιώντας μία απλή μπαταρία γαλβανισμού. Η γραμμή του ασβεστίου με μήκος κύματος 4226 εμφανίστηκε με τη μορφή μίας κάπως πλατιάς μαύρης ζώνης πάνω σε ένα συνεχές υπόβαθρο. Η αύξηση της θερμοκρασίας οδήγησε στην αντιστροφή των γραμμών 4434, 4454 και 4425, οι οποίες εμφανίστηκαν ως απλές μαύρες γραμμές. Το ίδιο συνέβη με την κόκκινη και την μπλε γραμμή του λιθίου, τη γραμμή 5535 του βαρίου, ενώ στη θέση που βρίσκονταν οι φωτεινές πράσινες και πορτοκαλί ζώνες του ασβέστη εμφανίστηκαν μαύρες ζώνες με ακαθόριστα άκρα. Αντιστράφηκαν, επίσης, οι δύο γραμμές του χλωριούχου νατρίου που ήταν οι αμέσως πιο διαθλαστές από τις γραμμές D (5687, 5681), από τις οποίες η

λιγότερο διαθλαστή αντιστράφηκε πρώτη και πιο έντονα, ενώ δίπλα τους και από την πιο διαθλαστή πλευρά εμφανίστηκαν δύο αμυδρές φωτεινές γραμμές. Στο ανθρακικό κάλιο αντιστράφηκαν οι ιώδεις και η κόκκινη γραμμή, η ομάδα γραμμών με μήκος κύματος 5831, 5802, η οποία αντιστράφηκε πρώτη, και η 5782. Επίσης, οι γραμμές με μήκος κύματος 6913, 6946, από τις οποίες η λιγότερο διαθλαστή παρέμεινε σ' αυτή την κατάσταση για περισσότερη ώρα. Η ομάδα γραμμών με μήκος κύματος 5353, 5338 και 5319, από τις οποίες η πιο διαθλαστή αντιστράφηκε τελευταία, καθώς, επίσης, και η 5112. Στο χλωριούχο λίθιο αντιστράφηκαν η κόκκινη, η μπλε, η πορτοκαλί (για πολύ ώρα) και η πράσινη γραμμή²⁹. Στο ρουβίδιο αντιστράφηκε η λιγότερο διαθλαστή κόκκινη γραμμή. Στο απανθρακωμένο τρυγικό βάριο καθώς και σε ένα μίγμα από βαρίτη και αλουμίνιο είδαν ανεστραμμένη, εκτός των άλλων γραμμών αυτών των ουσιών που είχαν ήδη αντιστρέψει, τη γραμμή 6496. Στο απανθρακωμένο τρυγικό στρόντιο αντιστράφηκαν οι γραμμές με μήκος κύματος 4812, 4831, 4873, 4962 (με την προσθήκη αλουμινίου και για πολλή ώρα), και οι γραμμές με μήκος κύματος γύρω στο 4895 και 4868. Στο χλωριούχο ασβέστιο αντιστράφηκαν οι γραμμές με μήκος κύματος 4302, 4877 (με προσθήκη απανθρακωμένου τρυγικού στρόντιου), η γραμμή στρόντιου δίπλα από αυτή και για μία στιγμή οι γραμμές 6161 και 6121. Στο μαγνήσιο παρατήρησαν ανεστραμμένη μόνο την γραμμή στο 5210 και μόνο όταν άφησαν να εισέλθει στη συσκευή υδρογόνο ή φωταέριο. Η συγκεκριμένη γραμμή ακολουθούνταν στην πιο διαθλαστή πλευρά της από μία ουρά από λεπτές μαύρες γραμμές όμοιες με τις φωτεινές γραμμές που παρατηρούνταν στην ίδια περιοχή στο φάσμα εκπομπής. Ενίοτε η εν λόγω γραμμή φαινόταν φωτεινή, ενώ εξασθενούσε, όταν η ροή του αερίου δεν ήταν συνεχής. Στο μεταλλικό γάλλιο εμφανίστηκαν ανεστραμμένες η λιγότερο διαθλαστή γραμμή με μήκος κύματος 4170 και η γραμμή στο 4031, οι οποίες είχαν τη μορφή μίας φωτεινής γραμμής στο μέσον της οποίας είχε αναπτυχθεί μία μαύρη γραμμή. Στο κάδμιο και το χαλκό παρατήρησαν ότι οι γραμμές του ασβεστίου με μήκος κύματος 5377 και 5336

²⁹ Όσον αφορά στην μπλε και την πορτοκαλί γραμμή του λιθίου οι Liveing και Dewar ισχυρίστηκαν, επίσης, ότι η πρώτη αντιστράφηκε πολύ πιο εύκολα από τη δεύτερη. Ωστόσο, σε μία σημείωσή τους σχετικά με το φάσμα του λιθίου που δημοσίευσαν τέσσερα χρόνια αργότερα, το 1883, διόρθωσαν αυτήν τους την επισήμανση διατεινόμενοι ότι η εισαγωγή μεγάλης ποσότητας λιθίου στο τόξο είχε ως αποτέλεσμα την εμφάνιση μίας δεύτερης μπλε γραμμής κοντά στην πρώτη, αλλά ελάχιστα πιο διαθλαστής από αυτήν. Το γεγονός ότι αγνοούσαν την εμφάνιση αυτής της γραμμής τους δημιούργησε την ψευδαίσθηση της αντιστροφής της μπλε γραμμής, η οποία, πράγματι, αντιστρεφόταν εύκολα κάτω από αυτές τις συνθήκες, όχι, όμως, ευκολότερα από την πορτοκαλί. Σύμφωνα με τις νέες παρατηρήσεις οι πιο διαθλαστές γραμμές του λιθίου ήταν κατά σειρά η κόκκινη, η πορτοκαλί, η μπλε, η πράσινη και η ιώδης (Liveing και Dewar, 1915 [1883_γ]: 266).

εξαφανίστηκαν, ενώ η προσθήκη αλουμινίου έκανε τις κυρίαρχες γραμμές να εξασθενούν και τις γραμμές του ασβεστίου να εμφανίζονται ιδιαίτερος φωτεινές. Το ίδιο ακριβώς συνέβη και με τη προσθήκη αλουμινίου στον άργυρο (ό.π.: 35-37).

Τα παραπάνω πειραματικά αποτελέσματα οδήγησαν τους Liveing και Dewar στην επιβεβαίωση της διαπίστωσης του Cornu ότι η λιγότερο διαθλαστή από δύο γραμμές που βρίσκονταν κοντά η μία με την άλλη ήταν και αυτή που αντιστρεφόταν πιο εύκολα. Επρόκειτο, μάλιστα, για αμυδρές γραμμές, εν αντιθέσει με αυτές που αντιστρέφονταν δυσκολότερα ή καθόλου που ήταν οι πιο φωτεινές από τις υπόλοιπες της ομάδας (ό.π.: 37).

Έπειτα, οι Liveing και Dewar τοποθέτησαν οριζόντια τη σχισμή μέσα από την οποία παρατηρούσαν το τόξο έχοντας κατ' αυτόν τον τρόπο την δυνατότητα να το παρατηρούν απ' ευθείας, χωρίς την παρεμβολή καθρέφτη. Επίσης, οι ουσίες εισάγονταν μέσα στο λέβητα μέσω ενός μικρού κάθετου ανοίγματος, το οποίο έκλεινε με ένα κομμάτι ασβέστη, όταν η συσκευή δεν χρησιμοποιούνταν (Liveing και Dewar, 1915 [1879_{αβ}]: 62).

Πειραματιζόμενοι με ανθρακικό νάτριο παρατήρησαν μαύρες γραμμές στο μέσον του φωτεινού ζεύγους των πράσινων γραμμών με μήκος κύματος 4983 και 4982, από τις οποίες η λιγότερο διαθλαστή ήταν και η πιο έντονη. Επίσης, η μπλε γραμμή του νατρίου, της οποίας το μήκος κύματος είχε τοποθετηθεί από τον Boisbaudran στο 4670, είχε τη μορφή διάχυτης ζώνης πάνω στην οποία είχε σχηματιστεί ένα ζεύγος λεπτών μαύρων γραμμών, από τις οποίες η λιγότερο διαθλαστή ήταν πιο έντονη και παρέμεινε σ' αυτή την κατάσταση για περισσότερη ώρα. Η σταδιακή εξάτμιση του ανθρακικού νατρίου έκανε την ζώνη να χωριστεί σε δύο διάχυτες γραμμές των οποίων το μήκος κύματος, όπως προέκυψε από την παρεμβολή τους με μία έντονη γραμμή τιτανίου, τοποθετήθηκε στο 4667 και το 4664. Ανεστραμμένο παρατηρήθηκε, επίσης, και το πορτοκαλί ζεύγος στο 6160 και 6154. Οι Liveing και Dewar διαπίστωσαν, επιπλέον, ότι το πρώτο ζεύγος γραμμών που έπαψε να είναι ανεστραμμένο ήταν το κόκκινο και στη συνέχεια ακολούθησαν το μπλε, το πράσινο και το κιτρινοπράσινο (5687, 5681). Υπήρχαν, όμως, και περιπτώσεις, κυρίως, όταν η ποσότητα του ανθρακικού νατρίου ήταν πολύ μεγάλη, που παρατηρούνταν μία διπλή αντιστροφή. Έτσι, στην μέση της πλατιάς μαύρης ζώνης που αντιστοιχούσε στις γραμμές D εμφανίστηκε μία φωτεινή κίτρινη ζώνη στο μέσον της οποίας υπήρχε μία πιο στενή μαύρη ζώνη ή ένα ζεύγος μαύρων γραμμών.

Το ίδιο φαινόμενο, ισχυρίστηκαν, ότι το είδαν και στο λίθιο, αλλά και στο κάλιο (ό.π.: 62-63).

Από τις γραμμές του ασβεστίου είδαν, επιπλέον, ανεστραμμένες τις γραμμές της ομάδας G με μήκη κύματος 4282, 4289, 4298, 4307, 4318, καθώς, επίσης, και τη γραμμή 4379 και την τριάδα με μήκη κύματος 4585, 4581 και 4578. Όταν ο ένας πόλος άνθρακα αντικαταστάθηκε από ένα ηλεκτρόδιο σιδήρου είδαν, επιπλέον, ανεστραμμένες τις λεπτότερες γραμμές 4434.3 και 4454.5 που ήταν λιγότερο διαθλαστές από τις έντονες γραμμές 4434 και 4454, οι οποίες διευρύνθηκαν τόσο, ώστε να καλύπτουν τις άλλες δύο. Όλες τους, όμως, εμφανίστηκαν πάνω σε ένα φωτεινό υπόβαθρο και είχαν την ίδια ένταση με το φάσμα εκπομπής. Στο χλωρίδιο του στροντίου κατάφεραν να αντιστρέψουν τις γραμμές με μήκος κύματος 4305, 4865, 4892, 5223, 5225, 5228, 5480, 5503, 5522 και στιγμιαία τις 5155, 5238 και 5256. Μία σειρά από μαύρες ζώνες εμφανίστηκαν στη λιγότερο διαθλαστή πλευρά από τις οποίες τις 5920, 6035, 6060 τις απέδωσαν στον στροντιανίτη και την 6597 στο χλωριούχο στρόντιο. Στο μαγνήσιο, όταν αυτό εισήχθη ως θειικό άλας, αντιστράφηκε η ιώδης τριάδα με μήκη κύματος 4029, 4032 και 4033, η οποία εμφανίστηκε με την μορφή μαύρων γραμμών πάνω σε συνεχές υπόβαθρο, ενώ, όταν εισήχθη σε μεταλλική μορφή αντιστράφηκαν οι γραμμές 4753, 4783 και 4823 που αντιστράφηκε πιο εύκολα από τις άλλες δύο. Στο μόλυβδο σε μεταλλική μορφή αντιστράφηκε η ιώδης γραμμή στο 4058, η οποία μετατρέπεται σε μία πλατιά μαύρη ζώνη, όταν εισαγόταν ένα κράμα μολύβδου και ψευδάργυρου. Η συγκεκριμένη γραμμή, καθώς και μία ακόμη στο 4062, αντιστράφηκαν, όταν χρησιμοποιήθηκε σιδηροκυανίδη μολύβδου. Στο ψευδάργυρο κατάφεραν να αντιστρέψουν μόνο τις δύο λιγότερο διαθλαστές γραμμές, μήκη κύματος 4924 και 4721, από την τριάδα των μπλε γραμμών. Στο κάδμιο αντιστράφηκαν οι γραμμές με μήκη κύματος 5085, 4799 και 4677, καθώς και η κόκκινη γραμμή με μήκος 6438, όταν αυξήθηκε η ποσότητα του καδμίου και μόνο για μία στιγμή. Στον άργυρο κατάφεραν να παρατηρήσουν ανεστραμμένη, έκτος όλων των άλλων γραμμών που είχαν δει και προηγουμένως, και την γραμμή στο 4053, η οποία ήταν μία μαύρη γραμμή στο μέσον της διευρυμένης αντίστοιχης φωτεινής γραμμής. Στα κράματα του αργύρου με τον ψευδάργυρο και τον μόλυβδο πήραν ακριβώς τα ίδια αποτελέσματα, ενώ, όταν οι πόλοι του άνθρακα ήταν τοποθετημένοι καθέτως και το φως παρατηρούνταν μέσα από τον διάτρητο πόλο, κατάφεραν να δουν μόνο το συνεχές φάσμα. Πειραματιζόμενοι με αμαλγάματα παρατήρησαν ότι σε κανένα από αυτά δεν εμφανίστηκαν ανεστραμμένες γραμμές του

υδραργύρου. Μόνο σε ένα αμάλαγμα βισμούθιου είδαν την αντιστροφή δύο γραμμών του βισμούθιου στο 4722 και το 4119. Δύο γραμμές, μήκη κύματος 5105 και 5153, εμφανίστηκαν ανεστραμμένες και στο χαλκό. Ο σίδηρος στη μορφή μετάλλου ή χλωριδίου δεν έδωσε καμία αντιστροφή, ενώ μόνο μία γραμμή, μήκος κύματος 4045, αντιστράφηκε, όταν ο ένας πόλος άνθρακα αντικαταστάθηκε από ένα σιδερένιο. Όταν, όμως, ένα σιδερένιο σύρμα εισήχθη μέσα στην τρύπα του διάτρητου πόλου αντιστράφηκαν μία πληθώρα γραμμών, όπως οι ιώδεις γραμμές, μήκη κύματος 4045, 4063 και 4071, που αντιστράφηκαν πρώτες, ο βαθμός αντιστροφής τους ήταν ανάλογος της διαθλαστότητας τους και πριν αντιστραφούν είχαν διευρυνθεί. Επιπλέον, αντιστράφηκαν οι γραμμές 4957, 4920 (η πιο έντονη και λιγότερο διαθλαστή από ένα ζεύγος), 4404, 4383, 4325, 5040 και 4307(G), από τις οποίες οι δύο τελευταίες φαίνονταν να συμπίπτουν με γραμμές του ασβεστίου, αλλά οι Liveing και Dewar τις ταύτισαν, τελικώς, με γραμμές του σιδήρου έχοντας ως κριτήριο την ένταση των γραμμών, διότι κάτω από τις συνθήκες που δούλευαν δεν ήταν δυνατό να γίνουν πιο ακριβείς μετρήσεις. Επίσης, αντιστράφηκαν και όλες οι γραμμές που βρίσκονταν κοντά στη 4415, η οποία, ωστόσο, δεν έδειξε σημάδια αντιστροφής. Αντιθέτως, το αντιμόνιο, το νικέλιο, το κοβάλτιο, ο κασσίτερος, το παλλάδιο και η πλατίνα δεν παρουσίασαν καμία αντιστροφή (ό.π.: 63-65).

Οι Liveing και Dewar κατάφεραν να αντιστρέψουν τις περισσότερες από τις έντονες υπεριώδεις γραμμές του σιδήρου, όταν προσέθεταν κατά διαστήματα στον λέβητα κομμάτια μαγνησίου. Ειδικότερα, οι γραμμές που είδαν να αντιστρέφονται ήταν οι έντονες γραμμές γύρω από τις ηλιακές γραμμές L και M, τέσσερις έντονες γραμμές κάτω από το N, η γραμμή O, όλες τις έντονες γραμμές από το S₂ έως και τη U και δύο έντονες ομάδες γραμμών πολύ πιο διαθλαστές από τις προηγούμενες. Τα ίδια ακριβώς αποτελέσματα πήραν, όταν αντικατέστησαν το μαγνήσιο με σιδηροκυανιούχο κάλιο. Όταν ένα σύρμα από σίδηρο τοποθετήθηκε μέσα στον διάτρητο πόλο, αντιστράφηκαν οι γραμμές της ομάδας με το υψηλότερο μήκος κύματος (από 2492 έως 2480). Αυτές οι γραμμές είχαν τόσο πολύ διευρυνθεί, ώστε είχαν τη μορφή πλατιών ζωνών. Όταν και οι δύο πόλοι του άνθρακα τοποθετήθηκαν κάθετα με αυτόν που περιείχε το σύρμα του σιδήρου να είναι από την κάτω μεριά, διευρύνθηκαν και αντιστράφηκαν πολλές περισσότερες γραμμές στην ορατή περιοχή του φάσματος, ενώ ακόμη περισσότερες διευρύνθηκαν και αντιστράφηκαν, όταν από τον άλλο πόλο, που ήταν επίσης διάτρητος, εισήλθε μέσα στο λέβητα μία πολύ μικρή ποσότητα υδρογόνου. Το αποτέλεσμα ήταν κάποιες από τις πιο έντονες γραμμές να

παραμένουν ανεστραμμένες για αρκετή ώρα, ενώ οι πιο αδύνατες διευρύνονταν και αντιστρέφονταν για λίγα δευτερόλεπτα, κάθε φορά που μία μεγαλύτερη ποσότητα σιδήρου εξατμιζόταν. Οι Liveing και Dewar παρέθεσαν, επίσης, μία λίστα με τα προσεγγιστικά μήκη κύματος των γραμμών του σιδήρου που κατάφεραν να αντιστρέψουν (Liveing και Dewar, 1915 [1881_γ]: 140 – 142).

Αντικαθιστώντας το σύρμα σιδήρου με κυανιούχο τιτάνιο αντιστράφηκαν πολλές από τις γραμμές του τιτανίου που βρίσκονταν, κυρίως, στην μπλε και πράσινη περιοχή του φάσματος. Στην περίπτωση του χρωμίου κάποιες από τις γραμμές του αντιστράφηκαν μόνο όταν πέρασε μέσα στο λέβητα ένα απαλό ρεύμα υδρογόνου ή φωταερίου. Ειδικότερα, η τριάδα στο πράσινο με μήκη κύματος 5207, 5205 και 5203, και η τριάδα κοντά στο N με μήκη κύματος γύρω στο 3578, 3593 και 3606, καθώς, επίσης, και η έντονη διπλή γραμμή κάτω από το O με μήκος κύματος γύρω στο 3446 ήταν ευδιάκριτα ανεστραμμένες. Επιπλέον, αντιστράφηκαν η τριάδα στο μήκος κύματος 2799.8, 2797 και 2794, η γραμμή γύρω στο 2779.6, όταν προστέθηκε υδρογόνο, ενώ μάλλον ανέστρεψαν και τη γραμμή γύρω στο 3217, χωρίς, όμως, να είναι απολύτως βέβαιοι γι' αυτό. Η προσθήκη αλουμινίου στο λέβητα οδήγησε στην αντιστροφή των δύο γραμμών του στοιχείου κοντά στο S, από τις οποίες η λιγότερο διαθλαστή με μήκος κύματος 3091.5 αντιστράφηκαν πιο έντονα και για περισσότερη ώρα απ' ότι εκείνη στο 3080.5 (ό.π.: 143).

Χρησιμοποιώντας κυανιούχο τιτάνιο μέσα σε ένα λέβητα από μαγνήσιο οι Liveing και Dewar κατάφεραν να αντιστρέψουν πλήρως κάποιες από τις γραμμές του κυανίου και πιο συγκεκριμένα τις πέντε ζώνες κοντά στο L, τις δύο έντονες ζώνες κοντά στο N και, εν μέρει, τις έξι ζώνες που ξεκινούσαν γύρω στο μήκος κύματος 4215 (Liveing και Dewar, 1915 [1881_η]: 242).

Για να μπορέσουν να αντιστρέψουν τις γραμμές του υδρογόνου, κάτι που ως τότε δεν είχε επιτευχθεί, εξαιτίας της υψηλής θερμοκρασίας που απαιτούνταν, οι Liveing και Dewar χρησιμοποίησαν το βραχύ επαγωγικό σπινθήρα που πήραν από ηλεκτρόδια αλουμινίου ή μαγνησίου τοποθετημένα μέσα σε μία ατμόσφαιρα υδρογόνου. Στο πείραμα χρησιμοποιήθηκε και μία μεγάλη λουγδουνική λάγηνος, η οποία ήταν συνδεδεμένη με το δευτερεύον σύρμα του πηνίου. Όταν το υδρογόνο βρισκόταν σε ατμοσφαιρική πίεση και χρησιμοποιώντας τη διάχυση ενός και μόνο πρίσματος, δεν παρουσιάστηκε καμία αντιστροφή στις γραμμές. Όταν, όμως, η πίεση αυξήθηκε μέχρι και μισή ατμόσφαιρα, όλες οι γραμμές διευρύνθηκαν και στο μέσον της F εμφανίστηκε μία μαύρη γραμμή, η οποία, όσο αυξανόταν η πίεση, γινόταν όλο

και πιο έντονη και διευρυνόταν όλο και πιο πολύ, ώσπου στις δύο ή τρεις ατμόσφαιρες είχε μετατραπεί σε ζώνη. Περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας έκανε την ζώνη διάχυτη και στις πέντε ατμόσφαιρες δεν φαινόταν σχεδόν καθόλου. Χρησιμοποιώντας μεγαλύτερη διάχυση κατάφεραν να παρατηρήσουν την αντιστροφή, όχι μόνο της F, αλλά και της γραμμής C, ακόμη και σε χαμηλότερες πιέσεις. Η γραμμή F ήταν πολύ πιο διευρυμένη από την C, ενώ όλες οι υπόλοιπες εξακολουθούσαν να είναι διάχυτες και ως εκ τούτου δύσκολα εντοπίσιμες (Liveing και Dewar, 1915 [1883_δ]: 267 – 268).

Χρησιμοποιώντας ηλεκτρόδια σιδήρου στην ίδια πειραματική διάταξη οι Liveing και Dewar κατάφεραν να καταγράψουν μία σειρά από απορροφήσεις στην περιοχή του υπεριώδους διαφόρων ουσιών συμπληρώνοντας τη λίστα των απορροφήσεων των εν λόγω ουσιών που είχαν καταγράψει άλλοι ερευνητές, όπως οι Soret, Hartley και M. de Chardonnet (Liveing και Dewar, 1915 [1883_ε]: 270).

Πειραματιζόμενοι με γλώριο κατέγραψαν μία ζώνη απορρόφησης, η οποία εκτεινόταν από το μήκος κύματος γύρω στο N (3580) έως το T (3020). Αύξηση της ποσότητας του γλωρίου προκάλεσε την διεύρυνση της ζώνης και από τις δύο πλευρές, ενώ περαιτέρω αύξηση οδήγησε στην εμφάνιση και άλλων απορροφήσεων από το μήκος κύματος γύρω στο H (3968) έως το 2755, από το 4415 έως το 2665 και από το 4650 έως το 2630. Καμία απορρόφηση, ωστόσο, δεν παρατηρήθηκε πάνω από το μήκος κύματος 2550. Στο βρόμιο παρατήρησαν μία απορρόφηση μέχρι το μήκος κύματος γύρω στο L (3820), η οποία επεκτάθηκε έως το P (3360), όταν η ποσότητα του βρομίου αυξήθηκε, ενώ μία δεύτερη απορρόφηση εντοπίστηκε στο πιο διαθλαστό άκρο γύρω στο μήκος κύματος 2500. Στο υγρό βρόμιο παρατήρησαν μία ζώνη απορρόφησης που εκτεινόταν ανάμεσα στο M και το P. Μία ζώνη απορρόφησης παρατηρήθηκε στον ατμό ιωδίου από το μήκος κύματος 4300 έως το μήκος κύματος γύρω στο 4080, ενώ, όταν ο ατμός ήταν πυκνότερος παρατηρήθηκε μερική απορρόφηση και πάνω από αυτό το μήκος κύματος. Στο διάλυμα του ιωδίου με διθειούχο άνθρακα η απορρόφηση διακόπηκε μόνο από μία διαφανή ζώνη που εκτεινόταν από το G έως το H, ενώ στο διάλυμα της ίδιας ουσίας με τετραγλωρίδιο του άνθρακα, όταν η ποσότητα του ιωδίου ήταν μικρή, παρατηρήθηκε μία ζώνη από το Q (3285) έως το s (3045) ενώ αύξηση της ποσότητας του ιωδίου αύξανε την απορρόφηση, η οποία ξεκινούσε πάνω από το P (3360) και έφτανε με τη μορφή ενός σκιασμένου άκρου μέχρι το μήκος κύματος γύρω στο 3400. Στο θειούχο οξύ παρατηρήθηκε μία πολύ έντονη ζώνη ανάμεσα στο R (3179) και το μήκος κύματος

2630 και μία ασθενέστερη που εκτεινόταν από το O (3440) και το μήκος κύματος 2300. Το υδρόθειο παρουσίασε μία πλήρη απορρόφηση πάνω από το μήκος κύματος 2580, ενώ κάτω από αυτό παρατηρήθηκε μία μερική απορρόφηση. Μια μικρή ποσότητα ατμού διθειούχου άνθρακα προκάλεσε μία απορρόφηση που εκτεινόταν από το P έως το T και εξασθενούσε και στα δύο άκρα. Αύξηση της ποσότητας του ατμού οδήγησε στην διεύρυνση της ζώνης που εκτεινόταν από το μήκος κύματος γύρω στο 3400 έως το 3000 και στην εμφάνιση μίας δεύτερης ζώνης από το μήκος κύματος γύρω στο 2580 έως το τέλος της φωτογραφικής πλάκας. Στο υγρό τετραχλωρίδιο του άνθρακα, εκτός από τη ζώνη που εμφανίστηκε στο διάλυμα αυτής της ουσίας με το ιώδιο, εντοπίστηκε και μία δεύτερη απορρόφηση που ξεκινούσε γύρω στο 2600 και με αυξανόμενη ένταση έφτανε έως το μήκος κύματος γύρω στο 2580, απ' όπου γινόταν, έπειτα, πλήρης. Στο υπεροξειδίο του χλωρίου παρατήρησαν ανάμεσα στο M και το S μία σειρά από εννέα ζώνες τοποθετημένες σε ίσα διαστήματα η μία από την άλλη, ενώ πέρα από αυτά τα όρια υπήρχαν αμυδρές ενδείξεις και για άλλες ζώνες. Στο διχρωμικό κάλιο παρατήρησαν μία αυξανόμενη απορρόφηση από το 3270 μέχρι το μήκος κύματος γύρω στο 3360 και από το 2830 έως το 3360, η οποία γινόταν πλήρης πέρα από αυτά τα όρια. Στον μαρμαρυγία εμφανίστηκε μία απορρόφηση που ξεκινούσε γύρω στο S (3100), αύξανε ραγδαία μετά το U (2947) και γινόταν πλήρης μετά το 2840. Στον άργυρο η απορρόφηση διακόπηκε από μία διάφανη ζώνη που εκτεινόταν από το μήκος κύματος γύρω στο 3350 έως το 3070, ενώ ο χρυσός παρουσίασε μία ελαφρά, αλλά γενική, απορρόφηση (ό.π.: 271 – 272).

4.2 ΤΟ ΦΑΣΜΑ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ ΤΟΥ ΟΞΥΓΟΝΟΥ ΚΑΙ ΤΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ ΤΟΥ

Για τις ανάγκες της έρευνάς τους σχετικά με το φάσμα απορρόφησης του οξυγόνου οι Liveing και Dewar χρησιμοποίησαν ένα σωλήνα από ατσάλι μήκους 165 εκατοστών και πλάτους 5 εκατοστών στον οποίο είχαν προσαρτηθεί μπρούτζινα άκρα κωνικού σχήματος, στο κέντρο των οποίων είχαν τοποθετηθεί πώματα από χαλαζία πάχους και διαμέτρου 2.1 εκατοστών. Στο κάθε άκρο του σωλήνα υπήρχε μία κοχλιωτή βαλβίδα από την οποία περνούσαν τα διάφορα αέρια μέσα στον σωλήνα

στο κέντρο του οποίου είχε, επιπλέον, τοποθετηθεί ένας φακός από χαλαζία με ελάχιστα μικρότερη διάμετρο από εκείνη του σωλήνα, ο οποίος συγκρατούνταν σ' αυτή τη θέση με ελατήρια και είχε εστιακή απόσταση 46 εκατοστά (Liveing και Dewar, 1915 [1888_c]: 377).

Στο φάσμα τόξου του κοινού οξυγόνου σε πίεση 85 ατμοσφαιρών και με ένα φασματοσκόπιο μικρής διάχυσης οι Liveing και Dewar παρατήρησαν μία πολύ μαύρη ζώνη στη θέση A του ηλιακού φάσματος, το πιο διαθλαστό άκρο της οποίας ήταν ευδιάκριτο, ενώ το άλλο εξασθενούσε βαθμιαία και η οποία χωριζόταν στα δύο από μία φωτεινή γραμμή. Επίσης, παρατήρησαν μία όμοια, άλλα πολύ ασθενέστερη ζώνη στη θέση B του ηλιακού φάσματος· μία μαύρη ζώνη με πολύ διάχυτα άκρα που εκτεινόταν από το μήκος κύματος γύρω στο 6360 έως το 6225 και με μέγιστη ένταση γύρω στο λ 6305· μία ακόμη πιο μαύρη ζώνη λίγο πιο πάνω από το D που ξεκινούσε με ένα διάχυτο άκρο γύρω στο λ 5810 είχε μέγιστη ένταση γύρω στο λ 5785, εξασθενούσε σταδιακά στην πιο διαθλαστή μεριά και εξαφανιζόταν γύρω στο λ 5675· μία αμυδρή στενή ζώνη στο πράσινο γύρω στο λ 5350· μία έντονη ζώνη στο μπλε με διάχυτα άκρα που εκτεινόταν από το μήκος κύματος γύρω στο λ 4795 έως το λ 4750. Όσον αφορά στο υπεριώδες τμήμα του φάσματος, το αέριο ήταν διαφανές μέχρι το μήκος κύματος γύρω στο 2745, από όπου το φως άρχιζε να μειώνεται και μετά το λ 2664 παρατηρούνταν μία πλήρης απορρόφηση. Η αύξηση της πίεσης στις 140 ατμόσφαιρες είχε ως αποτέλεσμα να γίνουν όλες οι ζώνες πιο σκούρες, να εμφανιστεί μία αμυδρή ζώνη στο κυανό γύρω στο λ 4470 και να γίνει πλήρης η απορρόφηση στο υπεριώδες μετά το μήκος κύματος γύρω στο λ 2704. Οι παραπάνω ζώνες δεν μπόρεσαν να αναλυθούν σε γραμμές, ακόμα και όταν οι Liveing και Dewar χρησιμοποίησαν ένα μεγάλο όργανο εφοδιασμένο με ένα φράγμα περίθλασης του Rowland (ό.π.: 378).

Όταν η πίεση άρχισε σταδιακά να μειώνεται, όλες οι ζώνες εξασθένησαν. Η A, αν και ασθενέστερη, έγινε πιο ευδιάκριτη στο πιο διαθλαστό της άκρο, ενώ η κυανή ζώνη στο λ 4470 παρέμεινε μόλις ορατή μέχρις ότου η πίεση έπεσε κάτω από τις 110 ατμόσφαιρες. Στις 90 ατμόσφαιρες οι A και B ήταν ορατές και ευδιάκριτες, ενώ όλες οι υπόλοιπες ήταν ασθενείς. Στις 40 ατμόσφαιρες, εκτός από την A που ήταν ορατή και την ζώνη πάνω από το D που ήταν πολύ αμυδρή, όλες οι άλλες εξαφανίστηκαν. Στις 30 ατμόσφαιρες φαινόταν μόνο η A και ένα ίχνος της D στις 25 ατμόσφαιρες εξακολουθούσε να φαίνεται μόνο η A, η οποία εξαφανίστηκε, όταν η πίεση έπεσε κάτω από τις 20 ατμόσφαιρες (ό.π.: 379).

Χρησιμοποιώντας ένα σωλήνα 18 μέτρων με δύο φακούς από χαλαζία στο εσωτερικό του οι Liveing και Dewar δεν κατάφεραν να εντοπίσουν καμία απορρόφηση στο φάσμα του κοινού αέρα στην συνηθισμένη πίεση. Όταν, όμως, αντικατέστησαν τον αέρα με οξυγόνο, η ζώνη Α μόλις άρχισε να φαίνεται. Αύξηση της πίεσης είχε ως αποτέλεσμα να εμφανιστεί με ευκρίνεια η Β, ενώ η Α ήταν έντονη και ευδιάκριτη. Στη συνέχεια εμφανίστηκε η ζώνη γύρω στο λ 5785 και στις 20 ατμόσφαιρες άρχισαν να φαίνονται οι ζώνες γύρω στο λ 6300 και λ 4770. Στις 30 ατμόσφαιρες η Α έγινε πολύ μαύρη, ενώ η Β, όπως και όλες οι άλλες ζώνες ήταν έντονες και είχαν τον ίδιο γενικό χαρακτήρα που είχαν και στον μικρότερο σωλήνα: μόνο η γραμμή στο ινδικό κυανούν γύρω στο λ 4470 φαινόταν αμυδρά. Στις εξήντα ατμόσφαιρες η γραμμή στο ινδικό κυανούν, όπως και εκείνη γύρω στο λ5350, φαίνονταν καλά και όλες οι υπόλοιπες εξακολουθούσαν να παραμένουν έντονες. Μόνο η Α είχε επισκιασθεί από μία γενική απορρόφηση στο κόκκινο, η οποία επεκτεινόταν όλο και περισσότερο, όσο η πίεση αυξανόταν και στις 90 ατμόσφαιρες κάλυπτε σχεδόν το $\frac{1}{3}$ της απόστασης ανάμεσα στην Α και τη Β. Σ' αυτήν την πίεση η Α φαινόταν ως μία μαύρη ζώνη πάνω σε ένα σκούρο κόκκινο υπόβαθρο, η Β παρέμενε ευδιάκριτη και όλες οι άλλες έγιναν πιο έντονες και διευρύνθηκαν. Τα μήκη κύματος των διάχυτων άκρων αυτών των ζωνών τώρα εκτείνονταν περίπου από το μήκος κύματος λ 6410 έως το 6190, το λ 5865 έως το 5635, το λ5350 έως το 5280, το λ 4820 έως το 4710 και το λ 4480 έως το 4455. Στις φωτογραφίες του φάσματος στις 90 ατμόσφαιρες εμφανίστηκαν, επιπλέον, και κάποιες άλλες ζώνες, όπως μία αμυδρή ζώνη γύρω στο L, μία πιο έντονη ζώνη από το μήκος κύματος γύρω στο 3600 έως το 3640, μία πλατιά και διάχυτη γραμμή γύρω στο O, καθώς και μία πλήρης απορρόφηση πάνω από το P (ό.π.: 380 – 381). Στις 97 ατμόσφαιρες οι Α και Β ήταν πολύ μαύρες, ενώ οι γραμμές από τις οποίες αποτελούνταν ήταν πολύ διευρυμένες. Όλες οι υπόλοιπες ζώνες είχαν διάχυτα άκρα και δεν μπορούσαν να αναλυθούν στις γραμμές που τις απάρτιζαν. Όσον αφορά στην υπεριώδη περιοχή, η απορρόφηση ήταν πλήρης και έφτανε, σχεδόν, μέχρι το άκρο του ηλιακού φάσματος (Liveing και Dewar, 1915 [1889]: 382).

Μείωση της πίεσης είχε ως αποτέλεσμα οι ζώνες να εξασθενίσουν γρήγορα. Οι πρώτες που εξαφανίστηκαν ήταν η κυανή με κυματικό αριθμό γύρω στο 2240, την οποία ακολούθησαν κατά σειρά οι ζώνες κοντά στο L και το O και εκείνη κοντά στο E. Όσον αφορά στο υπεριώδες φως, από μία συχνότητα ταλάντωσης γύρω στο 3575 στις 97 ατμόσφαιρες έφτασε στο 3710 στις 50 ατμόσφαιρες και στο 3848 στις 23

ατμόσφαιρες. Στις 20 ατμόσφαιρες οι ζώνες πάνω από το C, το D και το F φαίνονταν αμυδρά. Στις 2 ατμόσφαιρες εξαφανίστηκε η B, ενώ η A παρέμεινε ορατή, αν και με δυσκολία, ακόμη και στη μία ατμόσφαιρα (ό.π.: 384).

Μείωση της θερμοκρασίας στους -100° δεν επέφερε την παραμικρή αλλαγή στο φάσμα απορρόφησης του οξυγόνου, ενώ η αύξησή της στους 100° είχε ως μοναδικό αποτέλεσμα οι διάχυτες ζώνες να γίνουν περισσότερο διάχυτες και λιγότερο διακριτές (ό.π.: 385).

Παρατηρώντας το φάσμα του υγρού οξυγόνου σε πυκνότητες 8 χιλιοστών και 12 χιλιοστών εντόπισαν και στις δύο περιπτώσεις μόνο τις τρεις διάχυτες γραμμές πάνω από το C, το D και το F, όχι όμως και την A (ό.π.). Καμία διαφορά δεν παρουσιάστηκε, επίσης, στο φάσμα του οξυγόνου, όταν αυτό βρισκόταν σε υγρή και σε αέρια κατάσταση (ό.π.).

Προκειμένου να εμφανίσουν την ζώνη A οι Liveing και Dewar πειραματίστηκαν με μεγαλύτερες ποσότητες υγρού οξυγόνου. Σε ένα γυάλινο σωλήνα σε σχήμα ανεστραμμένου T διαμέτρου $\frac{3}{4}$ της ίντσας και μήκους 3 ιντσών με επίπεδα και καθαρά άκρα τοποθετήθηκε μέσα σε ένα κουτί με γυάλινες πλευρές. Η παρατήρηση του φάσματος έγινε σε ατμοσφαιρική πίεση και σε θερμοκρασία -181°C μέσω ενός φασματοσκοπίου αποτελούμενου από δύο πρίσματα ασβεστίτη 30° και 60° . Εκτός από μία αύξηση της έντασης των διάχυτων ζωνών και την εμφάνιση μίας ασθενούς ζώνης ακριβώς επάνω από το G, οι Liveing και Dewar εντόπισαν μία ζώνη στην θέση της A με τη διαφορά ότι η θέση της ήταν ανεστραμμένη, δηλαδή, το ευδιάκριτο άκρο της βρισκόταν στη λιγότερο διαθλαστή πλευρά και εξασθενούσε από την άλλη, και ότι η έκτασή της δεν συνέπιπτε με εκείνη της A, αλλά το ευδιάκριτο άκρο της εκτεινόταν έως το μήκος κύματος γύρω στο λ 7660. Αντικαθιστώντας το σωλήνα με έναν άλλο μήκους 6 ιντσών αυξήθηκε η ένταση και η έκταση της συγκεκριμένης ζώνης, ενώ παράλληλα εμφανίστηκε μία ακόμη πιο αμυδρή ζώνη στη θέση της B, η οποία είχε ακριβώς τον ίδιο χαρακτήρα με τη ζώνη στη θέση της A: το ευδιάκριτο άκρο της βρισκόταν στη λιγότερο διαθλαστή πλευρά και η έκτασή της δεν συνέπιπτε με εκείνη της B, αλλά εκτεινόταν από το μήκος κύματος γύρω στο λ 6905 έως το λ 6870. Παρά τις διαφορές αυτών των δύο ζωνών με τις ζώνες A και B του οξυγόνου, οι Liveing και Dewar θεώρησαν ότι επρόκειτο για τις ίδιες ζώνες και απέδωσαν τις προαναφερθείσες διαφορές στη διαφορετική κατάσταση, αέριο στην μία και υγρό στην άλλη, που βρισκόταν το οξυγόνο στα δύο πειράματα (Liveing και Dewar, 1915 [1892β]: 409 – 411).

Στη συνέχεια οι Liveing και Dewar προχώρησαν στη σύγκριση του φάσματος απορρόφησης του οξυγόνου με εκείνο του όζοντος. Για το πείραμα αυτό χρησιμοποίησαν ένα σωλήνα μήκους 12 ποδών κατασκευασμένο από κασσίτερο με γυάλινα άκρα και εσωτερική επίστρωση με παραφίνη. Παρατηρώντας το φάσμα του όζοντος είδαν μόνο τέσσερις εξαιρετικά αμυδρές ζώνες απορρόφησης, των οποίων το κέντρο τοποθετούνταν στους κυματικούς αριθμούς γύρω στο 1662, 1752, 1880 και 1990 αντίστοιχα. Δεδομένου ότι μόνο μία από τις παραπάνω ζώνες συνέπιπτε, σχεδόν, με τη ζώνη του οξυγόνου που βρισκόταν κοντά στο E, οι Liveing και Dewar κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι τα δύο φάσματα δεν ήταν ταυτόσημα. Ούτε, όμως, και με τα φάσματα των άλλων ενώσεων του ήταν ταυτόσημο το φάσμα του οξυγόνου, αφού καμιά από αυτές δεν παρουσίαζε τις απορροφήσεις του οξυγόνου, ούτε καν την γενική απορρόφηση στο υπεριώδες τμήμα του φάσματος (Liveing και Dewar, 1915 [1889]: 385-387).

Ολοκληρώνοντας τα πειράματά τους πάνω στο φάσμα απορρόφησης του υγρού οξυγόνου οι Liveing και Dewar επεχείρησαν να απαντήσουν στο ερώτημα του Cornu, εάν οι διάχυτες ζώνες απορρόφησης σχηματίζονταν το ίδιο καλά, όταν η αυξημένη πυκνότητα του οξυγόνου προερχόταν από μείωση της θερμοκρασίας στην ατμοσφαιρική πίεση, όπως όταν προκαλούνταν από συμπίεση του αερίου σε υψηλή θερμοκρασία. Για να απαντήσουν σε αυτό το ερώτημα συνέκριναν την απορρόφηση υγραερίου πυκνότητας 1.9 εκατοστών με εκείνη υγρού οξυγόνου πυκνότητας 0.4 εκατοστών. Το αποτέλεσμα της σύγκρισης έδειξε ότι οι ζώνες στο υγρό οξυγόνο ήταν πολύ πιο έντονες απ' ό,τι εκείνες στο υγραέριο. Οι ζώνες του υγραερίου, όμως, άρχισαν να γίνονται πιο έντονες, ώσπου ξεπέρασαν σε ένταση εκείνες του οξυγόνου, όταν ανοίχτηκαν τα δοχεία και εξατμίστηκε το άζωτο. Συγκρίνοντας, ακολούθως, υγρό οξυγόνο ίδιας πυκνότητας με ένα μίγμα αποτελούμενο από ίσους όγκους υγραερίου και υγρού οξυγόνου συνολικής πυκνότητας 2.4 εκατοστών διαπίστωσαν ότι η απορρόφηση του μίγματος ήταν πολύ μεγαλύτερη από εκείνη του υγρού οξυγόνου. Συγκεκριμένα η απορρόφηση του μίγματος ήταν εννέα φορές μεγαλύτερη από εκείνη του οξυγόνου, γεγονός που επιβεβαίωσε κατά τους Liveing και Dewar τον νόμο του Janssen, σύμφωνα με τον οποίο η ένταση των εν λόγω διάχυτων ζωνών αύξανε ανάλογα με το τετράγωνο της πυκνότητας του οξυγόνου. Τέλος, οι Liveing και Dewar εξετάζοντας την επίδραση της θερμοκρασίας στην απορρόφηση σύγκριναν υγρό οξυγόνο πυκνότητας 3 εκατοστών που έβραζε κάτω από πίεση σχεδόν ενός εκατοστού με υγρό οξυγόνο ίδιας πυκνότητας που έβραζε σε ατμοσφαιρική πίεση. Το

αποτέλεσμα ήταν ότι στο υγρό που ήταν πιο κρύο οι ζώνες στο πορτοκαλί και το κίτρινο είχαν διευρυνθεί αισθητά, κυρίως στην πιο διαθλαστή πλευρά, η αμυδρή ζώνη στο πράσινο είχε γίνει πιο μαύρη και η ζώνη στο μπλε είχε γίνει κάπως πιο έντονη (Liveing και Dewar, 1915 [1895]: 430 – 431).

4.3 ΤΑ ΦΑΣΜΑΤΑ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ ΤΩΝ ΑΛΑΤΩΝ

Οι διαφορές στην ένταση των ζωνών απορρόφησης των συμπυκνωμένων διαλυμάτων του χλωριδίου και του νιτρικού άλατος ήταν ένα θέμα, το οποίο απασχόλησε τους Liveing και Dewar, κυρίως, επειδή, οι ζώνες απορρόφησης τους είχαν την ίδια θέση, τον ίδιο γενικό χαρακτήρα και την ίδια ένταση, όταν τα διαλύματα αυτά ήταν μετρίως αραιωμένα (Liveing και Dewar, 1915 [1898β]: 434).

Για το πείραμα χρησιμοποιήθηκαν μίγματα που περιείχαν γαίες, όπως πρασιοδύμιο, νεοδύμιο και σαμάριο, οι οποίες ήταν απαλλαγμένες από λανθάνιο, όχι όμως και από ύτριο. Αφού πρώτα τα μέταλλα αυτά ανήχθησαν σε οξειδία διαλύθηκαν σε διαφορετικά οξέα, ώστε να δώσουν διαλύματα ίσης ισχύος και στη συνέχεια διαλύθηκαν σε ίσες ποσότητες νερού. Τα μίγματα αυτά τοποθετήθηκαν μέσα σε σωλήνες όμοιους με εκείνους που χρησιμοποιήθηκαν στα παραπάνω πειράματα, ενώ οι παρατηρήσεις έγιναν μέσω ενός φασματοσκοπίου με αντικείμενους φακούς από χαλαζία και πρίσματα από ασβεστίτη (ό.π.).

Όταν τα διαλύματα του θειϊκού άλατος, του νιτρικού άλατος και του χλωριδίου ήταν αραιά, οι απορροφήσεις και των τριών ήταν ακριβώς οι ίδιες, γεγονός που επιβεβαίωνε κατά τους Liveing και Dewar την θεωρία του Ostwald.³⁰ Εν συνεχεία, οι Liveing και Dewar συνέκριναν υδάτινα διαλύματα των χλωριδίων και των νιτρικών αλάτων πυκνότητας 6 και 3 ιντσών, διαφορετικής ισχύος, εκ των οποίων τα πιο ισχυρά περιείχαν 21,6315 γραμμάρια του οξειδίου που μετατράπηκαν, έπειτα, σε νιτρικό άλας η χλωρίδιο, ενώ η μέγιστη αραιώση έφτανε έως το 1/64 της αρχικής ισχύος. Η περιοχή του φάσματος, η οποία φωτογραφήθηκε εκτεινόταν από το

³⁰ Σύμφωνα με την εν λόγω θεωρία τα αραιά διαλύματα των αλάτων που, ανάμεσα σε πολλά άχρωμα ιόντα, περιείχαν ένα μόνο χρωματιστό ιόν, το οποίο ήταν κοινό σε όλα, παρουσίαζαν ίσες απορροφήσεις (Liveing και Dewar, 1915 [1898β]: 435).

μήκος κύματος γύρω στο $\lambda 522$ έως το $\lambda 365$ και από το μήκος κύματος γύρω στο $\lambda 369$ έως το $\lambda 315$ (ό.π.: 435).

Όσον αφορά στην περιοχή του φάσματος ανάμεσα στο $\lambda 522$ και το $\lambda 365$, παρατήρησαν ότι τόσο στο φάσμα του χλωριδίου, όσο και σε αυτό του νιτρικού άλατος, οι ζώνες, και, κυρίως, οι πιο διάχυτες από αυτές, διευρύνονταν και γίνονταν πιο έντονες στα ισχυρότερα διαλύματα απ' ότι στα πιο αραιά διαλύματα. Η στενή, ευδιάκριτη ζώνη γύρω στο $\lambda 427$ διατήρησε το χαρακτήρα της παρά το γεγονός ότι και αυτή διευρύνθηκε. Επιπλέον, στο χλωρίδιο από το μήκος κύματος γύρω στο $\lambda 420$ δημιουργήθηκε η εντύπωση ότι υπήρχε μία ευρεία και αδύναμη απορρόφηση που εκτεινόταν μέχρι το $\lambda 400$, η οποία, όμως, δεν εμφανιζόταν στο νιτρικό άλας· όπως, επίσης, δεν εμφανιζόταν και μία αμυδρή και ευρεία απορρόφηση στο πράσινο που να μοιάζει με ζώνη (ό.π.).

Στην περιοχή του φάσματος ανάμεσα στο $\lambda 369$ και το $\lambda 315$ παρατήρησαν ότι στο ασθενέστερο των διαλυμάτων, και στα δύο άλατα, εμφανίστηκαν τέσσερις ευδιάκριτες ζώνες ανάμεσα στο Ν και το Ο, τις οποίες απέδωσαν στα διάφορα μεταλλικά ιόντα. Η διαφορά ανάμεσα στα δύο άλατα εντοπίστηκε στο γεγονός ότι στο διάλυμα του νιτρικού άλατος το φως άρχιζε να εξασθενεί λίγο πιο πάνω από το Ο ($\lambda 344$) και μειώθηκε τόσο γρήγορα, ώστε μετά περίπου το $\lambda 333$ δεν φαινόταν τίποτα στις φωτογραφίες. Αντιθέτως, στο χλωρίδιο το φως περνούσε, σχεδόν, μέχρι το τέλος της φωτογραφικής πλάκας με μειούμενη, όμως, ένταση από το μήκος κύματος $\lambda 345$ και έπειτα. Σε ισχυρότερα διαλύματα, ισχύος ίσης με το $1/16$ της αρχικής, παρατηρήθηκε διεύρυνση όλων των ζωνών, ενώ παράλληλα εμφανίστηκε μία ευρεία και διάχυτη ζώνη ανάμεσα στο $\lambda 333$ και το $\lambda 326$. Στο νιτρικό άλας από την άλλη μεριά από το $\lambda 344$ το φως ήταν πολύ εξασθενημένο και από το $\lambda 338$ και έπειτα δεν περνούσε καθόλου φως. Στα ακόμη πιο ισχυρά διαλύματα, όσον αφορά στο νιτρικό άλας το φως απορροφήθηκε πλήρως από το μήκος κύματος γύρω στο $\lambda 360$, ενώ στο χλωρίδιο αυτό συμβαίνει από το $\lambda 370$ και έπειτα. Γενικότερη διαπίστωση, ωστόσο, ήταν πως, με εξαίρεση τα πολύ αραιά διαλύματα, οι ζώνες που ήταν κοινές στο χλωρίδιο και στο νιτρικό άλας ήταν πάντα λίγο πιο έντονες στο πρώτο απ' ότι στο δεύτερο. Συγκρίνοντας, επιπροσθέτως, την απορρόφηση στο διάλυμα του χλωριδίου πυκνότητας τριών ιντσών με εκείνη στο διάλυμα με πυκνότητα έξι ιντσών, αλλά με τη μισή ισχύ σε σχέση με το πρώτο, οι Liveing και Dewar επεσήμαναν ότι οι ζώνες στο μπλε ήταν πιο έντονες στο δεύτερο διάλυμα, ενώ η ευρεία, διάχυτη ζώνη ήταν πιο έντονη στο πρώτο διάλυμα· και προσέθεσαν ότι τα ίδια φαινόμενα παρατηρήθηκαν,

χωρίς, όμως, να είναι ιδιαίτέρως εμφανή, και στην περίπτωση του νιτρικού άλατος (ό.π.: 436).

Χρησιμοποιώντας βελτιωμένα όργανα και εξαλείφοντας αρκετές από τις ανωμαλίες στις φωτογραφίες, οι Liveing και Dewar κατάφεραν να αποκομίσουν περισσότερες πληροφορίες σχετικά με τα φάσματα απορρόφησης των αλάτων. Οι παρατηρήσεις, όσον αφορά στο τμήμα του φάσματος που εκτεινόταν κάτω από το ιώδες, έγιναν με ένα απλό φασματοσκόπιο που διέθετε τέσσερα πρίσματα από λευκό κρύσταλλο, δύο ολόκληρα των 60° και δύο μισά, και τηλεσκόπια εξοπλισμένα με αχρωματικούς αντικείμενους φακούς με εστιακή απόσταση 12 ιντσών και προσοφθάλμιο πολύ χαμηλής μεγεθυντικής ισχύος. Μεγαλύτερη διάχυση θα ήταν ανώφελη, γιατί, όπως ανέφεραν οι Liveing και Dewar «οι ζώνες απορρόφησης, ακόμη και η πιο ευδιάκριτη από αυτές που είναι αυτή του διδυμίου γύρω στο λ 427, είναι όλες διάχυτες και μεγαλύτερη διάχυση ή μεγέθυνση καθιστά κάποιες λεπτομέρειες αόρατες» (Liveing και Dewar, 1915 [1899]: 438).

Από την άλλη μεριά, για τις παρατηρήσεις στο πιο διαθλαστό τμήμα του φάσματος χρησιμοποιήθηκαν φωτογραφίες στις οποίες το φάσμα σχηματίστηκε από ένα πρίσμα ασβεστίτη 60° και δύο μισά πρίσματα από το ίδιο υλικό, ενώ οι φακοί του τηλεσκοπίου ήταν κατασκευασμένοι από χαλαζία και είχαν εστιακή απόσταση για το κίτρινο φως του νατρίου 18.5 ίντσες. Οι φωτογραφίες τραβήχτηκαν διαδοχικά πάνω στην ίδια πλάκα, χωρίς να γίνει καμία άλλη αλλαγή εκτός από την μετατόπιση της πλάκας και την αντικατάσταση των διαλυμάτων. Αυτός ο τρόπος φωτογράφισης επέτρεψε στους Liveing και Dewar να βγάλουν φωτογραφίες, οι οποίες ήταν «πολύ καλές για τη σύγκριση των εντάσεων και των άλλων χαρακτηριστικών των ζωνών απορρόφησης, χωρίς, όμως, να είναι αξιόπιστες για τον εντοπισμό μικρών μετατοπίσεων της θέσης μίας ζώνης». Γι' αυτό το λόγο αρκέστηκαν στον εντοπισμό με γυμνό οφθαλμό των μεταβολών στο μήκος κύματος των πιο ευδιάκριτων μόνο ζωνών (ό.π.: 438, 440).

Τα υδάτινα διαλύματα είχαν τοποθετηθεί μέσα σε σωλήνες μήκους 38, 76, 152.5 και 305 χιλιοστών, καθώς και σε θαλάμους με άκρα από χαλαζία μήκους 6.7 και 5 χιλιοστών. Οι σωλήνες αυτοί, που ήταν τοποθετημένοι μέσα σε χάλκινες λεκάνες γεμάτες με νερό, διέθεταν στο επάνω μέρος μία διακλάδωση, η οποία ήταν ανοιχτή, αφ' ενός για να γεμίζει ο σωλήνας και αφ' ετέρου για να μπορεί να διαστέλλεται το υγρό, όταν θερμαινόταν. Η πηγή του φωτός για την περιοχή του

φάσματος μέχρι το μήκος κύματος λ 370 ήταν μία λάμπα πυρακτώσεως Welsbach, ενώ για την περιοχή πάνω από το λ 360 ήταν το φως της ασετιλίνης (ό.π.: 439 – 440).

Τα διαλύματα, τα οποία χρησιμοποιήθηκαν στα πειράματα, ήταν εκείνα των αλάτων του διδυμίου και του ερβίου, των οποίων τα μέταλλα, αφού πρώτα καθαρίστηκαν, ώστε να απαλλαγθούν από το λανθάνιο, όχι όμως και από το ύτριο, έτυχαν, έπειτα, της ίδιας επεξεργασίας, όπως και τα μέταλλα των προηγούμενων πειραμάτων. Όσον αφορά στο διδύμιο, τα πιο συμπυκνωμένα διαλύματα που χρησιμοποιήθηκαν περιείχαν 611.1 γραμμάρια νιτρικού άλατος και αντίστοιχη ποσότητα χλωριδίου ανά λίτρο. Στην περίπτωση του θειϊκού διδυμίου το πιο συμπυκνωμένο διάλυμα του που χρησιμοποιήθηκε περιείχε μόνο 58.11 γραμμάρια από αυτό ανά λίτρο. Το πιο συμπυκνωμένο διάλυμα του ερβίου περιείχε 935.2 γραμμάρια νιτρικού άλατος και 726.6 γραμμάρια χλωριδίου ανά λίτρο, ενώ τα λιγότερο συμπυκνωμένα διαλύματα του περιείχαν 566 γραμμάρια νιτρικού άλατος και 440 γραμμάρια χλωριδίου ανά λίτρο (ό.π.: 440).

Στο διδύμιο, επομένως παρατηρήθηκαν οι εξής απορροφήσεις: μία ζώνη στο κόκκινο γύρω στο λ 679· μία αδύναμη ζώνη γύρω στο λ 623· μία κάπως αδύναμη ζώνη γύρω στο λ 596· η έντονη ομάδα από αλληλεπικαλυπτόμενες ζώνες που εκτείνονταν από το μήκος κύματος γύρω στο λ 590 έως το λ 570· μία κάπως αδύναμη ζώνη γύρω στο λ 531· μία έντονη ομάδα από περίπου τέσσερις αλληλοεπικαλυπτόμενες ζώνες που εκτείνονταν από το μήκος κύματος γύρω στο λ 528 έως το λ 520· μία λιγότερο έντονη ομάδα αποτελούμενη από δύο διάχυτες ζώνες, των οποίων το κέντρο τοποθετήθηκε γύρω στο λ 510· μία ευδιάκριτη τριάδα γύρω στο λ 483, το 476 (σημαντικά πιο αδύναμη από τις άλλες δύο), και το 469· μία ευρεία και αδύναμη ζώνη με κέντρο γύρω στο λ 462 που εκτεινόταν σχεδόν μέχρι το πιο διαθλαστό άκρο της προηγούμενης τριάδας· μία πολύ ευρεία ζώνη, το κέντρο της οποίας ήταν γύρω στο λ 444· μία πολύ αδύναμη ζώνη με κέντρο γύρω στο λ 433· μία έντονη, στενή και ευδιάκριτη ζώνη γύρω στο λ 427· μία πολύ αδύναμη και διάχυτη ζώνη με κέντρο γύρω στο λ 418· μία ακόμη πιο ασθενής ζώνη με κέντρο γύρω στο λ 415· μία αδύναμη και διάχυτη ζώνη γύρω στο λ 406· μία πολύ ευρεία και έντονη ζώνη με κέντρο γύρω στο λ 403· μία πολύ αδύναμη και διάχυτη ζώνη γύρω στο λ 391· μία διάχυτη ζώνη γύρω στο λ 380· μία διάχυτη και ακόμη πιο ευρεία ζώνη γύρω στο λ 375· μία ακόμη πιο αδύναμη ζώνη γύρω στο λ 364· τέσσερις ζώνες ανάμεσα στο λ 358 και το λ 350 τοποθετημένες σε ίσες αποστάσεις μεταξύ τους, οι οποίες σε όλα τα διαλύματα, εκτός από τα πιο αδύναμα, συναντιόνταν με μία ευρεία ζώνη που

εκτεινόταν πέρα από τα παραπάνω όρια· μία αδύναμη και διάχυτη ζώνη γύρω στο λ 338· τέλος, μία ευρεία και διάχυτη ζώνη, της οποίας το κέντρο είναι γύρω στο λ 329 (ό.π.: 442 – 443).

Από την άλλη μεριά, στο φάσμα απορρόφησης του ερβίου παρατηρήθηκαν οι εξής ζώνες: μία ομάδα από τέσσερις ζώνες στο κόκκινο από τις οποίες η δεύτερη πιο διαθλαστή ήταν η πιο έντονη και είχε μήκος κύματος λ 653· μία ομάδα από τέσσερις ζώνες που βρίσκονταν ανάμεσα στο λ 536 και το λ 549· μία αδύναμη ζώνη γύρω στο λ 527· μία πολύ έντονη γύρω στο λ 523· μία πιο αδύναμη γύρω στο λ 520· μία κάπως ευρεία ζώνη, της οποίας το πιο έντονο τμήμα βρισκόταν γύρω στο λ 491, ενώ στην λιγότερο διαθλαστή πλευρά της εξασθενούσε· μία έντονη ζώνη γύρω στο λ 488· μία πιο αδύναμη γύρω στο λ 486· μία ευρεία, αλλά αδύναμη, ζώνη με κέντρο γύρω στο λ 472· μία ευδιάκριτη, αλλά αδύναμη ζώνη γύρω στο λ 467· μία ευρεία, αλλά διάχυτη, ζώνη με κέντρο γύρω στο λ 454 που σχεδόν πλησιάζε μία άλλη πιο έντονη και πιο στενή ζώνη γύρω στο λ 449· μία αδύναμη ζώνη γύρω στο λ 441· μία στενή γύρω στο λ 422· μία αδύναμη γύρω στο λ 418· μία ευρεία ζώνη που ξεκινούσε από το μήκος κύματος γύρω στο λ 415 και έφτανε, σχεδόν, μέχρι το λ 418 και εξασθενούσε από την πιο διαθλαστή της πλευρά· ένα ζεύγος από σχεδόν ίδιες και κάπως έντονες ζώνες γύρω στο λ 404 και το λ 407· μία πολύ αμυδρή, αλλά ευρεία, ζώνη που εκτεινόταν από το μήκος κύματος γύρω στο λ 396 έως το λ 402· μία ευδιάκριτη, αλλά κάπως στενή ζώνη γύρω στο λ 379, η οποία στο πιο διαθλαστό της άκρο ενωνόταν με μία άλλη πιο αδύναμη, καθώς και μία τρίτη ακόμη πιο αδύναμη και διάχυτη γύρω στο λ 377· μία αδύναμη και διάχυτη ζώνη με κέντρο γύρω στο λ 367· μία έντονη ζώνη γύρω στο λ 365, η οποία ακολουθούνταν από μία λιγότερο έντονη γύρω στο λ 363 και ενωνόταν μαζί της, όταν το διάλυμα ήταν λίγο πιο ισχυρό· μία ζώνη λίγο πιο αδύναμη γύρω στο λ 357· και τέλος, μία ευρεία και πιο αδύνατη με κέντρο γύρω στο λ 363, η οποία ενωνόταν με τη προηγούμενη, όταν το διάλυμα ήταν λίγο πιο ισχυρό (ό.π.: 444).

Οι Liveing και Dewar εξέτασαν στην συνέχεια την επίδραση της αραιώσης των διαλυμάτων πάνω στο φάσμα της απορρόφησης των αλάτων των εν λόγω μετάλλων. Στα πειράματά τους χρησιμοποίησαν ίσους όγκους αυτών των διαλυμάτων, οι οποίοι αραιώθηκαν 2, 4, 8, 45.5, 61 και 91 φορές σε σχέση με τον αρχικό τους όγκο. Συγκρίνοντας αυτά τα διαλύματα με τις ποικίλες αραιώσεις και με πυκνότητες ανάλογες ως προς τις αραιώσεις αυτές, οι Liveing και Dewar δεν διαπίστωσαν καμία διαφορά στα φάσματά τους, παρά μόνο σε δύο περιπτώσεις. Η πρώτη αφορούσε σε

μία γενική απορρόφηση που εμφανιζόταν στο πιο ισχυρό διάλυμα του χλωριδίου και των δύο μετάλλων, όταν η πυκνότητα ήταν 38 χιλιοστά. Η απορρόφηση αυτή ξεκινούσε από το πιο διαθλαστό άκρο γύρω στο λ 375 και στην περίπτωση του διδυμίου το πιο διάχυτο άκρο της έφτανε μέχρι το λ 415 κάνοντας τις ζώνες απορρόφησης πάνω από τις οποίες περνούσε να δείχνουν ευρύτερες και εντονότερες. Επίσης, στο πιο αραιωμένο διάλυμα του χλωριδίου του συγκεκριμένου μετάλλου και με πυκνότητα 152 χιλιοστά εμφανιζόταν γύρω στο λ 348 μία διάχυτη απορρόφηση, η οποία έφτανε μέχρι το λ 360, όσο το διάλυμα γινόταν πιο ισχυρό (ό.π.: 445 – 446).

Όσον αφορά στα νιτρικά άλατα των δύο μετάλλων η σύγκριση των διαφόρων διαλυμάτων έδωσε τα ίδια ακριβώς φάσματα, όταν η πυκνότητα των εν λόγω διαλυμάτων ήταν μεγάλη. Όταν η πυκνότητα, αντιθέτως, ήταν μικρότερη οι ζώνες του νιτρικού άλατος των δύο μετάλλων σε γενικές γραμμές ήταν πιο διάχυτες και πιο διευρυμένες από εκείνες στα αντίστοιχα χλωρίδια. Ωστόσο, αύξηση της αραιώσης προκαλούσε συστολή των ζωνών, γεγονός που τις καθιστούσε πιο ευδιάκριτες, μέχρι του σημείου όπου η αραιώση έφτανε το 1/32 της αρχικής ισχύος του διαλύματος, οπότε οι ζώνες στο νιτρικό άλας και το χλωρίδιο φαίνονταν ακριβώς ίδιες. Επιπροσθέτως, αν και η αύξηση της πυκνότητας των διαλυμάτων δεν επέφερε καμία αλλαγή στην ένταση, φαινόταν να προκαλεί μία μετατόπιση της θέσης της μέγιστης απορρόφησης των ζωνών που βρίσκονταν στο κίτρινο και το πράσινο, η οποία, ωστόσο, δεν αποκλείεται να ήταν απλώς φαινομενική. Επίσης, όπως στα χλωρίδια, έτσι και στα νιτρικά άλατα των δύο μετάλλων, εμφανιζόταν, όταν αύξανε η συγκέντρωση των διαλυμάτων, μία γενική απορρόφηση στο πιο διαθλαστό τμήμα του φάσματος, η οποία απ' ενός είχε ένα πιο ευδιάκριτο άκρο απ' ότι εκείνη στο χλωρίδιο και απ' ετέρου η έκτασή της ήταν μικρότερη στα πιο ισχυρά διαλύματα και μεγαλύτερη στα λιγότερο ισχυρά απ' ότι η αντίστοιχη απορρόφηση στο χλωρίδιο (ό.π.: 447 – 448).

Ο παράγοντας της θερμοκρασίας επηρέασε και τα δύο άλατα και των δύο μετάλλων σε αραιωμένα ή συμπυκνωμένα διαλύματα με τον ίδιο ακριβώς τρόπο. Η αύξησή της, από τους 20° περίπου έως τους 97° περίπου έκανε τις ζώνες πιο διάχυτες, πιο εκτεταμένες και με πιο ακαθόριστα όρια, ενώ παράλληλα εξασθένησε περισσότερο τις ήδη αδύναμες ζώνες και επεξέτεινε την γενική απορρόφηση (ό.π.: 450).

Για να διαπιστώσουν την επίδραση της οξοποίησης οι Liveing και Dewar συνέκριναν διαλύματα σε διαφορετικούς βαθμούς αραιώσης και πυκνότητας, τα

οποία περιείχαν τις ίδιες ποσότητες μετάλλου, αλλά το δεύτερο περιείχε διπλάσια ποσότητα οξέος σε σχέση με το πρώτο. Η επίδραση του οξέος ήταν ανεπαίσθητη, όσον αφορά στα άλατα, χλωριδίου και νιτρικού άλας, του διδυμίου προκαλώντας μία επέκταση της γενικής απορρόφησης στο πιο συμπυκνωμένο διάλυμα του όξινου χλωριδίου, κάποια διάχυση σε ορισμένες ζώνες του όξινου νιτρικού άλατος, καθώς και μία μικρή μετατόπιση της θέσης της μέγιστης απορρόφησης των έντονων ομάδων στο κίτρινο και το πράσινο, η οποία, όμως, μπορεί να ήταν απλώς φαινομενική. Η οξοποίηση είχε, αντιθέτως, μία μεγαλύτερη επίδραση στο φάσμα του όξινου νιτρικού άλατος του ερβίου μετατρέποντας τις ήδη διάχυτες ζώνες σε ακόμη πιο διάχυτες. Η αύξηση της αραίωσης του διαλύματος μείωσε, από την μία μεριά, την επίδραση του οξέος, από την άλλη, όμως, αύξησε την ένταση των γραμμών. Καμία διαφορά δεν παρουσιάστηκε, ωστόσο, ανάμεσα στο όξινο και το ουδέτερο διάλυμα του χλωριδίου (ό.π.: 451 – 452).

Εξετάζοντας την επίδραση και άλλων διαλυτών, εκτός του νερού, στο φάσμα απορρόφησης οι Liveing και Dewar πειραματίστηκαν με αλκοολικό διάλυμα και διαπίστωσαν ότι σε γενικές γραμμές εμφανίστηκαν οι ίδιες ζώνες απορρόφησης με κάποιες, όμως, τροποποιήσεις. Κατ' αρχάς, ήταν πιο διάχυτες και οι πιο αδύναμες από αυτές φαίνονταν ξεθωριασμένες. Δευτερευόντως, οι θέσεις των μέγιστων απορροφήσεων ήταν άνισα μετατοπισμένες προς το κόκκινο, ενώ είχε αυξηθεί και η έκταση της γενικής απορρόφησης. Τέλος, είχε αλλάξει η γενική εμφάνιση των έντονων ζωνών στο κίτρινο και το πράσινο, οι οποίες ήταν πλέον πιο πλατιές, άνισα μετατοπισμένες και αλληλοεπικαλύπτονταν. Η προσθήκη ξηρού υδροχλωρικού οξέος στο αλκοολικό διάλυμα απλώς ενέτεινε τις διαφοροποιήσεις αυτές (ό.π.: 452 – 453).

Τις ίδιες περίπου τροποποιήσεις, αύξηση της διάχυσης και μετατόπιση προς το κόκκινο, προκαλούσε και η γλυκερόλη. Πιο συγκεκριμένα, εκτός από τη ζώνη στο κόκκινο με λ 679 που δεν παρουσίαζε ιδιαίτερες αλλαγές, η ομάδα ζωνών στο κίτρινο και η λιγότερο διαθλαστή από τις δύο ομάδες στο πράσινο είχαν μετατοπιστεί αισθητά προς το κόκκινο, χωρίς να παρουσιάζουν αλλαγές στον χαρακτήρα τους, ενώ η πιο διαθλαστή πράσινη ομάδα ζωνών φαινόταν πιο αδύναμη, χωρίς να παρουσιάζει αισθητή μετατόπιση. Τέλος, με εξαίρεση την μεσαία ζώνη από την τριάδα στο μπλε, όλες οι υπόλοιπες διαθλαστές ζώνες παρουσίασαν μετατόπιση και αύξηση της διάχυσης τους (ό.π.).

Όταν χρησιμοποιήθηκε οξικό άλας του διδυμίου διαλυμένο μέσα σε οξικό οξύ παρατηρήθηκε μία μετατόπιση της αδύναμης πορτοκαλί ζώνης προς την λιγότερο

διαθλαστή πλευρά, όπως επίσης και της κόκκινης ζώνης, η οποία, επιπροσθέτως, εμφανίστηκε πιο έντονη. Προς την ίδια κατεύθυνση επεκτάθηκε και η έντονη ομάδα στο κίτρινο, χωρίς, όμως, να συμβεί το ίδιο με το πιο διαθλαστό άκρο της. Οι τροποποιήσεις αυτές του χαρακτήρα των γραμμών, ωστόσο, όπως και οι μετατοπίσεις, ήταν λιγότερο έντονες απ' ό,τι στην περίπτωση της αλκοόλης (ό.π.: 453 – 454).

Σε διάλυμα αμμωνίας, το οποίο περιείχε τρυγικό άλας καλιούχου υδρογόνου και υδροξείδιο του διδυμίου, όλες οι ζώνες παρουσίασαν μία μετατόπιση προς το κόκκινο και, με εξαίρεση την κίτρινη ομάδα ζωνών, τη λιγότερο διαθλαστή από τις ομάδες στο πράσινο και τη στενή ζώνη στο ινδικό κυανούν, όλες οι υπόλοιπες φαίνονταν πολύ ξεθωριασμένες. Τέλος, όταν παρατηρήθηκε το φάσμα που παραγόταν από μία ράβδο τηγμένου βόρακα χρωματισμένη με διδύμιο πάχους 25 χιλιοστών, οι έντονες ζώνες στο κίτρινο εμφανίζονταν πολύ εκτεταμένες και άνισα μετατοπισμένες προς το κόκκινο, όπως, επίσης, και όλες οι διαθλαστές ζώνες, οι οποίες, επιπλέον, φαίνονταν πολύ ξεθωριασμένες. Στην περίπτωση της λιγότερο διαθλαστής ομάδας στο πράσινο, η μετατόπιση συνοδεύτηκε και από αλλοιώσεις στη γενικότερη μορφή της (ό.π.: 454).

5. ΤΑ ΦΑΣΜΑΤΑ ΕΚΠΟΜΠΗΣ

Ένα μεγάλο μέρος των φασματικών ερευνών των Liveing και Dewar ήταν επικεντρωμένο στην καταγραφή των φασμάτων εκπομπής διαφόρων στοιχείων, τόσο στο ορατό, όσο και στο μη ορατό τμήμα του φάσματος. Η χαρτογράφηση φασμάτων, άλλωστε, αποτέλεσε, όπως ξέρουμε, μία από τις κατεξοχήν ερευνητικές δραστηριότητες των χημικών στο πεδίο της φασματοσκοπίας. Σκοπός των Liveing και Dewar ήταν είτε να καταγράψουν τα φάσματα των στοιχείων για πρώτη φορά, είτε να συμπληρώσουν τις ήδη υπάρχουσες περιγραφές τους, ή, ακόμη, και να περιγράψουν τις μεταβολές που υφίστατο η γενικότερη μορφή τους κάτω από διαφορετικές πειραματικές συνθήκες Έτσι, στο άρθρο τους *On the Identity of Spectral Lines of Different Elements* (1881) ανέφεραν πως σκοπός τους ήταν να παρουσιάσουν τα φωτεινά φάσματα ορισμένων γήινων στοιχείων: «Είναι αυτή η αντιμετώπιση των φωτεινών γραμμικών φασμάτων κάποιων από τα γήινα στοιχεία που έχουμε μελετήσει και τα οποία τώρα παρουσιάζουμε» (Liveing και Dewar, 1915 [1881β]: 133). Ενώ στο άρθρο τους *On the Spectra of Sodium and Potassium* (1879) επεσήμαναν τις εως τότε ελλιπείς περιγραφές αυτών των στοιχείων, αλλά και την ανάγκη για μία πληρέστερη καταγραφή των φασμάτων τους: «Κατά τις παρατηρήσεις μας πάνω στην αντιστροφή των φασμάτων των μετάλλων, είχαμε πολλές φορές την ευκαιρία να παρατηρήσουμε τα φάσματα του καλίου και του νατρίου και έχουμε παρατηρήσει ότι έχουν περιγραφεί ατελώς. Ο κύριος Lecoq de Boisbaudran δίνει τις πληρέστερες περιγραφές αυτών, αλλά όταν τα παρατηρήσαμε στο ηλεκτρικό τόξο μέσα σε ένα από τους λέβητες που περιγράψαμε σε σχέση με τις αντιστροφές, υπάρχουν σε κάθε φάσμα αρκετές επιπρόσθετες γραμμές, οι οποίες καθιστούν το σύνολο πολύ πιο ομαλό και συμμετρικό από αυτό που εμφανίζεται στις περιγραφές του» (ό.π., 1915 [1879,δ]: 66). Επίσης, στο άρθρο τους *Investigations on the Spectrum of Magnesium, No I* (1881) ανέφεραν ότι «οι δικές μας παρατηρήσεις που έγιναν για σημαντικό χρονικό διάστημα έχουν επεκταθεί σε νέες περιοχές και μία νέα ποικιλία συνθηκών και η περίληψη αυτών, την οποία τώρα παρουσιάζουμε στην Εταιρεία, ελπίζουμε να βοηθήσει να φανεί η σύνδεση ανάμεσα σε κάποιες από τις παρταλλαγές του φάσματος αυτού του στοιχείου (εν. μαγνησίου) και τις συνθήκες υπό τις οποίες παρατηρείται και να ρίξει επιπρόσθετο φως στο πρόβλημα της δύναμης

εκπομπής για ακτινοβολίες μικρού μήκους κύματος των ουσιών στη σχετικά χαμηλή θερμοκρασία της φλόγας ...» (ό.π., 1915 [1881_a]: 118).

5.1 ΤΟ ΦΑΣΜΑ ΤΟΥ ΦΘΟΡΙΟΥΧΟΥ ΑΣΒΕΣΤΙΟΥ

Το πρώτο άρθρο των Liveing και Dewar σχετικά με τα φάσματα εκπομπής, το οποίο αποτελεί και το πρώτο τους άρθρο στη φασματοσκοπία γενικότερα, δημοσιεύτηκε το 1877 και αφορούσε στο φάσμα του φθοριούχου ασβεστίου.

Στο πλαίσιο της έρευνας τους πάνω στο θέμα εξέτασαν μία σειρά από δείγματα φθορίτη τη στιγμή που άρχιζαν να φωσφορίζουν παρατηρώντας τις μεταβολές που υφίσταντο τα φάσματά τους, καθώς αυξανόταν η θερμοκρασία. Η περιγραφή των αποτελεσμάτων γίνεται με ποιοτικό τρόπο, χωρίς αναφορές στα μήκη κύματος των γραμμών, εξαιτίας του υπερβολικά αμυδρού χαρακτήρα του φωτός που καθιστούσε την πραγματοποίηση μετρήσεων αδύνατη. Πιο συγκεκριμένα οι Liveing και Dewar παρατήρησαν ότι όλα τα δείγματα έδωσαν τα ίδια αποτελέσματα: μία σχετικά στενή ζώνη στο πράσινο και μία πλατιά ζώνη στην περιοχή της γραμμής F του Fraunhofer, η οποία εκτεινόταν σε ίσες αποστάσεις και προς το μπλε και προς το πράσινο. Παρά το γεγονός ότι η θέση της πράσινης γραμμής δεν ήταν σε όλα τα δείγματα ακριβώς η ίδια, το γεγονός ότι εμφανιζόταν πάντα στο πράσινο και στην κίτρινη πλευρά της πράσινης γραμμής του θαλίου έκανε τους Liveing και Dewar να θεωρήσουν πως επρόκειτο για την ίδια γραμμή (Liveing και Dewar, 1915 [1877]: 1).

Όταν η θερμοκρασία αυξήθηκε, εκτός από τις δύο προαναφερθείσες ζώνες, οι οποίες εμφανίζονταν πρώτες και ήταν οι πιο επίμονες, παρατηρήθηκαν κάποιες μεταβολές ανάλογα με το είδος του φθορίτη με τον οποίο πειραματιζόνταν. Στην περίπτωση του κοινού, σχεδόν λευκού, φθορίτη οι εν λόγω δύο ζώνες διευρύνθηκαν τόσο, ώστε σχεδόν συναντήθηκαν. Όταν χρησιμοποίησαν φθορίτη bluejohn από το Derbyshire εμφανίστηκαν δύο ακόμη ζώνες, μία πράσινη από την κίτρινη πλευρά της πρώτης πράσινης γραμμής και μία πορτοκαλί. Στον ανοιχτοπράσινο φθορίτη εμφανίστηκαν, επίσης, δύο ακόμη ζώνες, μία στο σκούρο κόκκινο και μία στο ιώδες. Οι Liveing και Dewar ανέφεραν ότι αυτές οι δύο ζώνες ήταν και οι μόνες των οποίων

γνώριζαν την κατά προσέγγιση θέση, χωρίς, όμως, να την παραθέσουν στο άρθρο τους (ό.π.).

Τέλος, από τις ζώνες που εμφανίζονταν στο φάσμα φλόγας του φθορίτη που είχε βραχεί με υδροχλωρικό οξύ, οι Liveing και Dewar απέδωσαν στο φθορίτη μόνο τέσσερις, εκτιμώντας ότι οι υπόλοιπες προέρχονταν από το χλωρίδιο (ό.π.).

5.2 ΤΑ ΦΑΣΜΑΤΑ ΤΟΥ ΚΑΛΙΟΥ ΚΑΙ ΤΟΥ ΝΑΤΡΙΟΥ

Στο πλαίσιο κάποιου πειράματός τους οι Liveing και Dewar είχαν παρατηρήσει μια σειρά από γραμμές, οι οποίες αποδίδονταν στο κάλιο και το νάτριο και δεν συμπεριλαμβάνονταν στην περιγραφή του Lecoq de Boisbaudran για τα εν λόγω αλκάλια που, έως τότε, θεωρούνταν η πληρέστερη. Οι παρατηρήσεις τους έγιναν στο φάσμα τόξου του καλίου και του νατρίου, το οποίο προερχόταν είτε από μία μπαταρία με 25 στοιχεία Grove, είτε από ένα δυναμο-ηλεκτρικό μηχάνημα και είχε μήκος μεγαλύτερο από μία ίντσα. Όσον αφορά στις ουσίες που χρησιμοποιήθηκαν, αυτές ήταν, κυρίως, άλατα ανθρακικών οξέων των μετάλλων και ενίοτε χλωρίδια. Για τη μέτρηση των γραμμών χρησιμοποιήθηκε ένα μικρόμετρο (Liveing και Dewar, 1915 [1879₁₈]: 66).

Σχετικά με το φάσμα νατρίου οι Liveing και Dewar περιέγραψαν αναλυτικά τις έντεκα από τις δεκατρείς ομάδες γραμμών που παρατήρησαν. Ειδικότερα, η τρίτη ομάδα, η οποία ήταν η πιο διαθλαστή από τις γραμμές D, αποτελούνταν από ένα ζεύγος γραμμών, στην πιο διαθλαστή πλευρά του οποίου εμφανιζόταν ένα άλλο, πιο αμυδρό ζεύγος γραμμών με μήκη κύματος 5673.6 και 5668.6 αντίστοιχα. Η τέταρτη ομάδα αποτελούνταν μόνο από ένα ζεύγος (5155, 5152) ευδιάκριτων γραμμών. Αντιθέτως, το ζεύγος των φωτεινών πράσινων γραμμών (4983, 4982) που αποτελούσαν την πέμπτη ομάδα ήταν διάχυτες και ενώ έδιναν την εικόνα ζώνης, στην πραγματικότητα επρόκειτο για δύο γραμμές που στην πιο διαθλαστή μεριά τους ακολουθούνταν από μία τρίτη, πολύ ασθενέστερη με μήκος κύματος 4980.5. Οι δύο πρώτες γραμμές φάνηκαν και ανεστραμμένες, όχι, όμως, και η τρίτη, ενώ η ύπαρξη μίας τέταρτης που συμπλήρωνε την ομάδα θεωρούνταν από τους Liveing και Dewar βέβαιη, παρά το γεγονός ότι δεν κατάφεραν να την εντοπίσουν. Την έκτη ομάδα απάρτιζε ένα ζεύγος ευδιάκριτων γραμμών με μήκη κύματος 4751.4 και 4747.5

αντίστοιχα, από τις οποίες καμία δεν εμφανίστηκε ανεστραμμένη. Η έβδομη ομάδα αποτελούνταν από ένα ζεύγος γραμμών με διάχυτα άκρα και με μήκη κύματος 4667.2 και 4663.7 αντίστοιχα. Οι γραμμές αυτές εμφανίστηκαν και ανεστραμμένες με τη μορφή λεπτών μαύρων γραμμών στο μέσο των διάχυτων μπλε ζωνών. Αντιθέτως η όγδοη ομάδα απαρτιζόταν από δύο ευδιάκριτες γραμμές με μήκη κύματος 4543.6 και 4540.7 αντίστοιχα. Η ένατη ομάδα ήταν ένα διάχυτο ζεύγος γραμμών με μήκη κύματος 4496.4 και 4494.5. Οι μετρήσεις αυτές δεν ήταν ιδιαίτερα ακριβείς, εξαιτίας του διάχυτου χαρακτήρα των γραμμών. Η δέκατη ομάδα ήταν ένα ευδιάκριτο ζεύγος γραμμών με μήκη κύματος 4423 και 4419.5, ενώ η ενδέκατη ήταν ένα πολύ διάχυτο ζεύγος γραμμών με μήκη κύματος γύρω στο 4393 και 4390 αντίστοιχα, οι οποίες μερικές φορές είχαν τη μορφή ζώνης. Η δωδέκατη ομάδα αποτελούνταν από μία λεπτή και διάχυτη ζώνη, της οποίας το μέσο βρισκόταν γύρω στο μήκος κύματος 4343, ενώ η δέκατη τρίτη και τελευταία ομάδα απαρτιζόταν από μία διάχυτη, αλλά πλατιά ζώνη, το μέσο της οποίας συνέπιπτε με τη γραμμή του σιδήρου στο 4325 (ό.π.: 66, 68-69).

Βασιζόμενοι στις παραπάνω παρατηρήσεις οι Liveing και Dewar έκαναν μία σειρά από επισημάνσεις σχετικά με τη μορφή του φάσματος του νατρίου. Πρώτον, χαρακτηριζόταν από μία εναλλαγή διάχυτων και ευδιάκριτων ομάδων, οι οποίες όσο προχωρούσαν προς την πιο διαθλαστή πλευρά, τόσο πιο αμυδρές και διάχυτες γίνονταν, ενώ ταυτοχρόνως μειωνόταν και η μεταξύ τους απόσταση. Δεύτερον, μόνο οι διάχυτες ομάδες παρατηρήθηκαν ανεστραμμένες και τρίτον, με εξαίρεση τις γραμμές D, όλες οι άλλες έμοιαζαν με επαναλήψεις της ίδιας ομάδας ταλαντώσεων σε αρμονική πρόοδο. Επεσήμαναν ακόμη και απλές αρμονικές σχέσεις ανάμεσα σε κάποιες ομάδες, όπως για παράδειγμα στην πέμπτη και την ενδέκατη, των οποίων τα μήκη κύματος σχημάτιζαν τους λόγους: $1/15 : 1/16 : 1/17$, χωρίς, ωστόσο, να μπορούν να γενικεύσουν αυτήν τη διαπίστωση και για τις υπόλοιπες ομάδες (ό.π.: 69).

Όσον αφορά στο φάσμα του καλίου, αυτό αποτελούνταν από επτά ομάδες των τεσσάρων γραμμών. Οι γραμμές της πρώτης ομάδας ήταν οι λιγότερο διαθλαστές απ' όλες και τα μήκη κύματος τους ήταν, σύμφωνα με τον Boisbaudran τα 5831, 5812, 5801 και 5783. Στο τόξο και οι τέσσερις εμφανίζονταν εξίσου φωτεινές, αλλά μόνο η πρώτη και οι δύο τελευταίες αντιστράφηκαν. Αυτές οι τρεις ήταν και οι περισσότερο έντονες μέσα στον σπινθήρα. Η δεύτερη ομάδα αποτελούνταν από τις γραμμές με μήκη κύματος 5355, 5338, 5334.5 και 5319· ήταν όλες τους εξίσου φωτεινές και με

εξαίρεση την τρίτη παρατηρήθηκαν και ανεστραμμένες. Οι γραμμές με μήκη κύματος 5112, 5098, 5095 και 5081 απάρτιζαν την τρίτη ομάδα από τις οποίες, με εξαίρεση την πρώτη, καμία δεν αντιστράφηκε. Ο υπερβολικά διάχυτος χαρακτήρας των τριών τελευταίων ομάδων δεν επέτρεψε στους Liveing και Dewar να τις μετρήσουν με ακρίβεια. Έτσι, η τέταρτη ομάδα αποτελούνταν από τις γραμμές, των οποίων τα μήκη κύματος ήταν γύρω στο 4964, 4956, 4950 και 4942, ενώ τα μήκη κύματος των γραμμών της πέμπτης ομάδας ήταν γύρω στο 4870, 4863, 4856, και 4850 και της έκτης γύρω στο 4808, 4803, 4796, 4788. Οι γραμμές της έβδομης ομάδας ήταν υπερβολικά αμυδρές και διάχυτες για να καταγραφούν. Ανέφεραν, ωστόσο, ότι το μήκος κύματος του λιγότερο διαθλαστού άκρου αυτής της ομάδας ήταν γύρω στο 4759 (ό.π.: 69-70).

Όπως και με το φάσμα του νατρίου, έτσι και εδώ οι Liveing και Dewar επεσήμαναν μία επαναληπτικότητα που χαρακτήριζε το φάσμα του καλίου, καθώς, επίσης, και ότι όσο προχωρούσαν προς το περισσότερο διαθλαστό τμήμα του φάσματος, η απόσταση, η φωτεινότητα και η ευκρίνεια των γραμμών μειώνονταν δημιουργώντας την εντύπωση μίας αρμονικής σχέσης, όχι, όμως, και μιας αρμονικής προόδου ανάμεσα στα μήκη κύματος (ό.π.: 70).

5.3 ΤΟ ΦΑΣΜΑ ΤΟΥ ΜΑΓΝΗΣΙΟΥ

Το μαγνήσιο ήταν μία από τις λίγες ουσίες, της οποία το φάσμα οι Liveing και Dewar μελέτησαν τόσο διεξοδικά. Το 1878 χρησιμοποιώντας ένα μικρό επαγωγικό πηνίο και ηλεκτρόδια μαγνησίου και χωρίς τη χρήση λουγδουνικής λαγίνου έκαναν μία πρώτη καταγραφή των γραμμών που εμφανίζονταν στο φάσμα σπινθήρα του μαγνησίου με τα ακόλουθα μήκη κύματος: 4481, 4590, 4570, 4797, 4930, 4945, 4957, 4969, 4980, 4990, 5000, η ομάδα b και η 5528 (Liveing και Dewar, 1915 [1978_γ]: 14)³¹.

Συνεχίζοντας τα πειράματα στο φάσμα του μαγνησίου διαπίστωσαν ότι η προσθήκη υδρογόνου προκάλεσε την εμφάνιση μίας ακόμη γραμμής γύρω στο 5210.

³¹ Το μήκος κύματος 4797 προέκυψε, σύμφωνα με όσα λένε οι Liveing και Dewar σε μεταγενέστερο άρθρο τους σχετικά με το φάσμα του μαγνησίου, από ένα λάθος στη διαδικασία της μέτρησης. Μετά από νέες μετρήσεις διόρθωσαν αυτό το μήκος κύματος δίνοντας του την τιμή 4808 (Liveing και Dewar, 1915 [1881_α]: 122).

Η εμφάνιση της γραμμής αυτής, εκτός του ότι δεν κάλυπτε όλο το πλάτος του φάσματος, και ενίοτε περιοριζόταν μόνο κοντά στο αρνητικό ηλεκτρόδιο, έδειχνε να εξαρτάται από τη θερμοκρασία, γιατί, όταν χρησιμοποιούνταν μία μεγάλη λουγδουνική λάγηνος, εμφανιζόταν με διαλείψεις, μέχρις ότου η πίεση και η αντίσταση του υδρογόνου είχαν μειωθεί αρκετά. Όταν το υδρογόνο αντικαταστάθηκε από άζωτο ή οξείδιο του άνθρακα, τα οποία είχαν στεγνώσει καλά, η γραμμή εξαφανίστηκε για να επανεμφανιστεί μονάχα, όταν χρησιμοποιήθηκε υδρογόνο ή ίχνη υγρασίας σε χαμηλή πίεση. Μαζί μ' αυτήν εμφανίστηκαν και οι γραμμές υδρογόνου C και F (Liveing και Dewar, 1915 [1978_δ]: 16).

Η γραμμή γύρω στο 5210 έδινε, ενίοτε, την εντύπωση μιας στενής γραμμοσκιασμένης ζώνης στην πιο διαθλαστή πλευρά, εξαιτίας μίας σειράς από αρκετές λεπτές γραμμές που εμφανίζονταν στο συγκεκριμένο σημείο. Ακόμη μία σειρά από λεπτές γραμμές με μειούμενη ένταση και τοποθετημένες σε ίσες μεταξύ τους αποστάσεις εκτείνονταν από το μήκος κύματος γύρω στο 5164, δηλαδή, κοντά στη πιο διαθλαστή γραμμή της ομάδας b και εκείνο γύρω στο 5140. Αν και οι γραμμές αυτές ήταν πολύ φωτεινές, τα μήκη κύματος τους δεν μπόρεσαν να μετρηθούν με ακρίβεια, εξαιτίας του διαλείποντος χαρακτήρα της εκκένωσης. Ωστόσο, οι πρώτες δύο ή τρεις γραμμές ήταν λιγότερο φωτεινές από τις υπόλοιπες. Επιπλέον, οι Liveing και Dewar θεώρησαν ότι η μαύρη γραμμή γύρω στο 5140 που είχαν παρατηρήσει σε προηγούμενο πείραμά τους αποτελούσε αντιστροφή κάποιων από αυτές τις γραμμές (ό.π.: 16-17).

Στη συνέχεια επεδίωξαν να διαπιστώσουν τις επιπτώσεις της πίεσης πάνω στην γραμμή 5210. Εξέτασαν, λοιπόν, το φάσμα του μαγνησίου αρχικά σε χαμηλές πιέσεις και έπειτα σε υψηλές.

Στο εσωτερικό ενός γυάλινου σωλήνα κόλλησαν δύο σύρματα πλατίνας, στα άκρα των οποίων είχαν τυλίξει κομμάτια από σύρμα μαγνησίου. Ο γυάλινος σωλήνας ήταν ενωμένος στο ένα άκρο του με ένα άλλο σωλήνα που περιείχε άνυδρο φώσφορο, ο οποίος με τη σειρά του συνδεόταν με μία αντλία Sprengel. Το άλλο άκρο του γυάλινου σωλήνα συνδεόταν μέσω ενός λαστιχένιου σωλήνα με πίεστρο με ένα αεριοφυλάκιο, το οποίο περιείχε ισχυρόθειικό οξύ, καθώς, επίσης, και το αέριο με το οποίο πειραματιζόνταν. Το πρώτο αέριο, το οποίο δοκίμασαν, ήταν το άζωτο. Αρχικά, έβγαλαν τον αέρα από τον σωλήνα και τον γέμισαν με άζωτο δύο ή τρεις φορές. Έπειτα, άφησαν το σωλήνα να αδειάσει σταδιακά και παρατήρησαν το σπινθήρα καθ' όλη τη διάρκεια της απάντησης του αζώτου. Σε καμία, όμως, από τις

δύο περιπτώσεις δεν παρατήρησαν τη γραμμή 5210, ούτε, όμως, και κάποια από τις γραμμές του υδρογόνου C ή F, είτε χρησιμοποιήθηκε λάγηνος, είτε όχι. Όσες φορές κι αν επανέλαβαν το πείραμα, το αποτέλεσμα παρέμενε το ίδιο. Η γραμμή 5210 συνοδευμένη από τις F ή C εμφανίστηκε μόνο, όταν ταυτόχρονα με το άζωτο σε ατμοσφαιρική πίεση άφησαν να περάσει μέσα στο γυάλινο σωλήνα και μία ελάχιστη ποσότητα υδρογόνου. Οι γραμμές του υδρογόνου εμφανίζονταν άλλοτε ταυτόχρονα με την 5210 και άλλοτε μετά από μεταβολή της εκκένωσης μέσω μίας λουγδουνικής λαγήνου. Αντικαθιστώντας το άζωτο με οξείδιο του άνθρακα πήραν ακριβώς τα ίδια αποτελέσματα. Όταν χρησιμοποίησαν ξηρό υδρογόνο σε ατμοσφαιρική πίεση και προσάρτησαν στην αντλία Sprengel ένα δείκτη υδραργύρου εμφανίστηκε η γραμμή 5210 μαζί με αυτές του υδρογόνου. Οι γραμμές παρέμειναν ορατές ακόμη και όταν χρησιμοποιήθηκε μία μικρή λάγηνος. Όταν, όμως, η μικρή λάγηνος αντικαταστάθηκε από μία μεγάλη, όλες οι γραμμές εξαφανίστηκαν και μόνο όταν η πίεση μειώθηκε στη μισή ατμόσφαιρα εμφανίστηκε αμυδρά η γραμμή 5210, όχι, όμως, και οι υπόλοιπες γραμμές. Μεγαλύτερη μείωση της πίεσης (αρχικά στα 180 millims και στη συνέχεια ακόμη περισσότερο) έκανε τις σειρές των λεπτών γραμμών να εμφανιστούν και πάλι. Περαιτέρω συνέχιση της απάντλησης έκανε αυτές τις γραμμές όλο και πιο ασθενείς, ώσπου στο τέλος εξαφανίστηκαν (Liveing και Dewar, 1915 [1980_a]: 80-81).

Συγκρίνοντας το φάσμα του σπινθήρα του μαγνησίου με εκείνα του τόξου και της φλόγας, οι Liveing και Dewar διαπίστωσαν ότι, εάν μέσα σε ένα λέβητα από ασβεστόλιθο ή άνθρακα έβαζαν μόνο μαγνήσιο, η γραμμή στο 5210 δεν εμφανιζόταν στο φάσμα τόξου παρά μόνο εάν άφηναν να εισέλθει μία μικρή ποσότητα υδρογόνου ή φωταερίου μέσω μιας μικρής τρύπας σε ένα από τα ηλεκτρόδια. Η γραμμή 5210, όμως, εμφανιζόταν συχνά στο φάσμα φλόγας του μαγνησίου, όταν αυτό καιγόταν μέσα σε αέρα. Η γραμμή αυτή, όπως, επίσης, και οι λεπτές γραμμές που την ακολουθούσαν εμφανίζονταν, επίσης, και μάλιστα ιδιαίτερα φωτεινές, όταν το μαγνήσιο καιγόταν μέσα σε ένα πίδακα υδρογόνου, φωταερίου ή ατμού (ό.π.: 81).

Από τα παραπάνω πειράματα στις χαμηλές πιέσεις οι Liveing και Dewar κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι η υπόθεση σύμφωνα με την οποία η συγκριτικά χαμηλότερη θερμοκρασία του σπινθήρα μέσα στο υδρογόνο ευθυνόταν για την εμφάνιση της γραμμής στο 5210, δεν ίσχυε. Το συμπέρασμα αυτό το στήριξαν σε δύο επιχειρήματα. Σύμφωνα με τις παρατηρήσεις των De La Rue και Müller το άζωτο σε πίεση 400 millims έδινε στο σπινθήρα τα ίδια αποτελέσματα με το υδρογόνο σε πίεση 760 millims. Στα παραπάνω πειράματα, όμως, η εν λόγω γραμμή εμφανιζόταν στο

υδρογόνο, όχι, όμως, και στο άζωτο ή το οξείδιο του άνθρακα, παρά το γεγονός ότι η πίεσή τους μειώθηκε πολύ περισσότερο από 400 millims. Από την άλλη μεριά, η θερμοκρασία του σπινθήρα στο υδρογόνο δεν μπορούσε να είναι τόσο χαμηλή, όσο πίστευαν, καθώς στο φάσμα σπινθήρα και παρουσία υδρογόνου ταυτόχρονα με τη γραμμή 5210 εμφανιζόταν και η γραμμή μαγνησίου 4481, της οποίας η εμφάνιση αποδόθηκε στην υψηλή θερμοκρασία του σπινθήρα, αφού απουσίαζε εντελώς από το φάσμα τόξου. Οι Dewar και Liveing, ωστόσο, δεν υποβάθμισαν εντελώς τη σημασία της θερμοκρασίας. Το γεγονός ότι η χρήση της μεγάλης λαγήνου, όταν το αέριο βρισκόταν σε ατμοσφαιρική πίεση, έκανε τη γραμμή να εξαφανίζεται, ήταν ένδειξη ότι η θερμοκρασία επηρέαζε σε κάποιο βαθμό το φάσμα. Ο παράγοντας, όμως, που έπαιξε καθοριστικό ρόλο στην εμφάνιση της γραμμής, ανεξαρτήτως θερμοκρασίας, ήταν, κατά τους Liveing και Dewar, η παρουσία ή όχι του υδρογόνου. Γι' αυτό και απέδωσαν αυτή τη γραμμή, όπως και εκείνες που την ακολουθούσαν σε μίγμα μαγνησίου και υδρογόνου³² (ό.π.: 81-82).

Έως τώρα οι παρατηρήσεις των Liveing και Dewar πάνω στο φάσμα του μαγνησίου – υδρογόνου επικεντρώνονταν στη μία από τις δύο ομάδες ραβδώσεων του φάσματος: αυτή γύρω στο 5210 και τις γραμμές που την ακολουθούσαν. Στα πειράματά τους στις υψηλές πιέσεις, όμως, επέκτειναν τις παρατηρήσεις τους σε όλο το φάσμα του μίγματος, το οποίο, εκτός από τις δύο προαναφερθείσες γραμμές, περιλάμβανε και μία ακόμη, λιγότερο έντονη, ομάδα από ραβδώσεις. Από αυτές η πρώτη ξεκινούσε γύρω στο 5618, η δεύτερη γύρω στο 5566 και η τρίτη ξεκινούσε με τρεις έντονες γραμμές γύρω στο 5513, 5512 και 5511. Τα λιγότερο διαθλαστά άκρα των ζωνών αυτών τοποθετούνταν στα μήκη κύματος γύρω στο 4849 και 4803 (Liveing και Dewar, 1915[1981_a]: 126).

Η διάταξη ήταν η ίδια με εκείνη που είχαν χρησιμοποιήσει στα πρώτα πειράματά τους πάνω στο εν λόγω φάσμα: ο σπινθήρας ενός επαγωγικού πηνίου ανάμεσα σε ηλεκτρόδια μαγνησίου μέσα σε υδρογόνο και χωρίς τη χρήση λαγήνου. Όταν το αέριο βρισκόταν σε ατμοσφαιρική πίεση, φαίνονταν μόνο οι ραβδώσεις στο πράσινο, οι οποίες δεν εκτείνονταν σε όλο το πλάτος του πεδίου και ήταν πολύ έντονες στους πόλους. Όμως, καθώς αύξανε η πίεση άρχισαν να εκτείνονται σε όλο το πλάτος του πεδίου, ενώ ταυτόχρονα αύξανε σταδιακά η έντασή τους, ώσπου στις

³² Οι Liveing και Dewar κάνουν λόγο για μίγμα μαγνησίου και υδρογόνου και όχι για χημική ένωση, επειδή, όπως λένε, σκοπός τους ήταν μόνο να περιγράψουν τα γεγονότα, χωρίς να δείξουν ότι υποστηρίζουν κάποια θεωρία. Άλλωστε, και οι ίδιοι δεν είχαν καμία ανεξάρτητη απόδειξη ότι τα δύο αυτά στοιχεία αποτελούσαν κάποια ένωση (Liveing και Dewar, 1915[1880_a]: 82).

15 και στις 20 ατμόσφαιρες ήταν εξίσου φωτεινές με τις γραμμές της ομάδας b. Επίσης, στις 20 ατμόσφαιρες γινόταν ορατή και η δεύτερη ομάδα ραβδώσεων, αυτή στο κιτρινοπράσινο, των οποίων η απόληξη έφτανε μέχρι το μπλε. Όταν η πίεση άρχιζε σταδιακά να μειώνεται παρατηρούνταν ακριβώς τα ίδια φαινόμενα αντιστρόφως, με τη διαφορά ότι η ένταση των ραβδώσεων μειωνόταν με πιο αργό ρυθμό απ' ότι αυξανόταν. Όταν το υδρογόνο βρισκόταν σε ατμοσφαιρική πίεση, η χρήση μίας μεγάλης λαγήνου έκανε τις ραβδώσεις να φαίνονται αρκετά φωτεινές για αρκετή ώρα προτού η έντασή τους άρχιζε να μειώνεται βαθμιαία. Η αύξηση της πίεσης δεν έκανε τις ραβδώσεις να εμφανιστούν αμέσως, αλλά διεύρυνε τις γραμμές του μαγνησίου και αύξησε το συνεχές φάσμα τόσο, ώστε κάλυψε εντελώς τις ραβδώσεις. Σύμφωνα με τους Liveing και Dewar τα αποτελέσματα αυτού του πειράματος αναιρούσαν για μία ακόμη φορά την υπόθεση ότι η συγκριτικά χαμηλότερη θερμοκρασία του σπινθήρα ήταν η αιτία για την εμφάνιση αυτών των ραβδώσεων (Liveing και Dewar, 1915[1981_a]: 127-128).

Αντικαθιστώντας το υδρογόνο με άζωτο σε ατμοσφαιρική πίεση και χωρίς τη χρήση λαγήνου, έγιναν ορατές οι πιο έντονες από τις πράσινες ραβδώσεις. Οι Liveing και Dewar απέδωσαν αυτό το γεγονός σε κατάλοιπα υδρογόνου πάνω στα ηλεκτρόδια του μαγνησίου, διότι, όταν η πίεση αυξήθηκε εξαφανίστηκαν εντελώς, χωρίς να εμφανιστούν ξανά, ούτε στις χαμηλές, ούτε στις υψηλές πιέσεις. Τα ίδια αποτελέσματα προέκυψαν και όταν το άζωτο αντικαταστάθηκε από οξειδίο του άνθρακα με τη μόνη διαφορά ότι σ' αυτήν την περίπτωση εμφανίστηκαν για λίγο οι ραβδώσεις του οξειδίου του μαγνησίου με μήκος κύματος από το 4930 έως το 5000 (ό.π.: 128).

Έχοντας, πλέον, καταλήξει στο συμπέρασμα ότι η γραμμή στο 5210 ανήκε στο μίγμα του μαγνησίου με το υδρογόνο, οι Liveing και Dewar επέστρεψαν στη συνέχεια στη μελέτη του φάσματος του ίδιου του μαγνησίου. Στο άρθρο τους του 1878 είχαν περιγράψει το φάσμα σπινθήρα αυτού του μετάλλου. Αυτή τη φορά συνέχισαν τα πειράματά τους περιγράφοντας το φάσμα τόξου του μαγνησίου, όπως αυτό προέκυπτε, όταν έριχναν ένα κομμάτι μαγνησίου μέσα σε ένα λέβητα από ασβεστόλιθο. Παρατήρησαν πως, εκτός από τις γραμμές που είχαν ήδη αναφέρει, εμφανιζόταν μία σειρά από επιπλέον γραμμές, χαρακτηριστικό των οποίων ήταν ότι ενώ αρχικά εμφανίζονταν πολύ φωτεινές και διευρυμένες, γρήγορα συστέλλονταν και είτε εξασθενούσαν βαθμιαία, είτε εξαφανίζονταν τελείως (Liveing και Dewar, 1915[1980_a]: 82).

Αναλυτικότερα το φάσμα τόξου του μαγνησίου αποτελούνταν από: μία γραμμή στη πρασινοκίτρινη περιοχή με μήκος κύματος 5710.7, η οποία εμφανιζόταν και στο σπινθήρα, όταν αυτός περνούσε μέσα από ένα διάλυμα χλωριδίου του μαγνησίου. Μία δεύτερη γραμμή παρατηρήθηκε στο 4351.2, η οποία ήταν λίγο πιο διαθλαστή από τη γραμμή του χρωμίου που βρισκόταν εκεί κοντά και η οποία, καθώς εξασθενούσε, γινόταν ευδιάκριτη στη λιγότερο διαθλαστή πλευρά της και διάχυτη στην άλλη πλευρά. Αυτή η γραμμή συχνά συνοδευόταν από μία ασθενέστερη στο 4355, χωρίς, όμως, να είναι σίγουροι ότι αυτή η τελευταία ήταν γραμμή του μαγνησίου. Παρατήρησαν, επίσης, δύο ιώδεις γραμμές, μία στο 4166 και μία άλλη στο 4057.3, η οποία βρισκόταν ανάμεσα σε δύο έντονες γραμμές σιδηρού και εμφανιζόταν, επίσης, και στον σπινθήρα. Οι δύο ιώδεις γραμμές βρίσκονταν σχεδόν στην ίδια θέση με δύο πολύ γνωστές γραμμές του μόλυβδου, γι' αυτό και οι Liveing και Dewar υποψιάζονταν, χωρίς να ήταν σίγουροι, ότι ίσως να οφείλονταν σ' αυτό το μέταλλο, ίχνη του οποίου ενδέχεται να υπήρχαν στους λέβητες ασβεστόλιθου που χρησιμοποίησαν. Αυτό, όμως, για το οποίο ήταν απολύτως σίγουροι ήταν πως και οι δύο γραμμές γίνονταν ιδιαίτερα έντονες, όταν υπήρχε μαγνήσιο, χωρίς το ίδιο να ισχύει και για τις υπόλοιπες γραμμές του μόλυβδου. Συνοψίζοντας, το φάσμα τόξου του μαγνησίου αποτελούνταν από τα εξής μήκη κύματος: 5510.7 [sic], 5527.5, την ομάδα b, 4703.5, 4570.5, 4351.2, 4166, 4057.3 και την τριάδα μετά το H (ό.π.: 82-83).³³

Για να καταγράψουν τις μεταβολές που υφίστατο το φάσμα του μαγνησίου κάτω από διαφορετικές συνθήκες, οι Liveing και Dewar εξέτασαν περαιτέρω τα φάσματα φλόγας, τόξου και σπινθήρα, τα οποία και σύγκριναν.

Ξεκίνησαν με το φάσμα φλόγας ενός σύρματος ή κορδέλας μαγνησίου, το οποίο καιγόταν μέσα σε ατμοσφαιρικό αέρα. Παρατήρησαν τις τρεις γραμμές της ομάδας b, την μπλε γραμμή με μήκος κύματος γύρω στο 4570, τη γνωστή τριάδα γραμμών στο υπεριώδες ανάμεσα στις ηλιακές γραμμές, οι οποίες εμφανίζονταν ευδιάκριτα. Παρατήρησαν, επίσης, ιδιαίτερα διευρυμένη και ανεστραμμένη τη γραμμή στην οποία ο Cornu είχε αποδώσει το μήκος κύματος 2850. Οι Liveing και Dewar σημείωσαν ότι όλες οι παραπάνω γραμμές ήταν κοινές και στα τρία είδη φάσματος, ενώ η 2850 ήταν με διαφορά πιο έντονη στη φλόγα και το τόξο και μία

³³ Η αναφορά στο μήκος κύματος 5510.7 έχει γίνει, προφανώς, από λάθος εκ παραδρομής, αφού αυτή η τιμή δεν αναφέρεται πουθενά αλλού. Το πιο πιθανό είναι πως το μήκος κύματος στο οποίο ήθελαν να αναφερθούν είναι το 5710.7.

από τις πιο έντονες στον σπινθήρα. Επίσης, κοντά στην ηλιακή γραμμή M παρατήρησαν μία έντονη και κάπως διάχυτη τριάδα, καθώς και μία σειρά από ζώνες που εκτείνονταν σχεδόν ως τη γραμμή L και των οποίων το ένα άκρο ήταν ευδιάκριτο, ενώ το άλλο εξασθενούσε, χωρίς, όμως, να είχαν όλες οι ζώνες τα διάχυτά τους άκρα προς την ίδια κατεύθυνση. Παρατήρησαν, ακόμη, τις γραμμές του μαγνησίου – υδρογόνου που ξεκινούσαν γύρω στο 5210, των οποίων η εμφάνιση συνοδευόταν σχεδόν πάντα από εκείνη των τριών γραμμών της ομάδας b, όχι, όμως, και της γραμμής b_4 . Οι Liveing και Dewar θεώρησαν πως η b_4 , εξαιτίας της μικρότερης έντασής της, καλυπτόταν από το συνεχές φάσμα. Τα προσεγγιστικά μήκη κύματος της τριάδας κοντά στο M ήταν γύρω στο 3720, 3724, 3730, ενώ εκείνα των ευδιάκριτων άκρων των ζωνών ήταν γύρω στα μήκη κύματος 3750, 3756, 3765, 3772, 3777, 3782, 3790, 3799, 3806, 3810, 3815, 3824, 3841, 3845, 3848, 3855, 3858, 3860, 3865 (Liveing και Dewar, 1915[1981_a]: 118-119).

Όταν ο ατμοσφαιρικός αέρας αντικαταστάθηκε από το οξυγόνο, το συνεχές φάσμα υπερίσχυσε του γραμμικού καθιστώντας δύσκολη την όποια παρατήρηση. Ενώ, όταν η μαγνησία θερμάνθηκε μέσα σε ένα πίδακα οξυ-υδρογόνου, δεν έδωσε τις γραμμές που εμφανίζονταν στο φάσμα φλόγας (ό.π.:119).

Η παρατήρηση του φάσματος του τόξου του μαγνησίου έγινε στο τόξο που παραγόταν από μία μπαταρία 40 στοιχείων Grove ή ενός μηχανήματος Siemens μέσα σε ένα λέβητα από ασβεστόλιθο. Χρησιμοποιώντας ένα φράγμα περίθλασης του Rutherford των 17.296 γραμμών ανά ίντσα, πήραν το φάσμα τέταρτης τάξης του μαγνησίου. Με τη βοήθεια αυτού του φράγματος κατάφεραν πρώτα απ' όλα να ξεχωρίσουν τη γραμμή του σιδήρου από εκείνη του μαγνησίου που αποτελούσαν το ζεύγος b_4 . Προσθέτοντας σίδηρο ή μαγνήσιο και παρατηρώντας κάθε φορά ποια από τις δύο γραμμές γινόταν πιο έντονη, κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι η πιο διαθλαστή γραμμή ήταν του μαγνησίου. Παρατηρώντας τις φωτογραφίες του υπεριώδους τμήματος του φάσματος διαπίστωσαν την εμφάνιση αρκετών νέων γραμμών. Εντόπισαν ένα ζεύγος γραμμών πάνω από το U με μήκη κύματος γύρω στο 2942 και στο 2938.5. Η έντονη γραμμή γύρω στο 2850 εμφανιζόταν πάντα και συχνά ήταν ανεστραμμένη. Επίσης, η πρώτη και η τρίτη γραμμή της τετράδας (2801.3, 2797.1, 2794.5 και 2789.9) που παρατηρούνταν στο σπινθήρα εμφανίστηκαν αρκετά έντονες. Άλλες πέντε αρκετά ευδιάκριτες και έντονες γραμμές με μήκη κύματος γύρω στο 2782.2, 2780.7, 2779.5, 2778.2, 2776.9 εμφανίστηκαν σε ίσες περίπου αποστάσεις μεταξύ τους. Οι γραμμές αυτές ήταν πολύ λιγότερο έντονες από τις προηγούμενες, αν

και η μεσαία ήταν λίγο πιο έντονη από τις υπόλοιπες τέσσερις. Στη συνέχεια ακολουθούσε μία σειρά από δυάδες και τριάδες για την οποία οι Liveing και Dewar πιθανολογούσαν ότι απαρτιζόταν εξολοκλήρου από τριάδες σε ορισμένες από τις οποίες, απλώς, δεν είχαν καταφέρει να δουν την τρίτη γραμμή. Χαρακτηριστικό αυτών των γραμμών ήταν η εναλλαγή ανάμεσα σε ευδιάκριτες και διάχυτες τριάδες, των οποίων η απόσταση και η ένταση μειώνονταν διαρκώς. Οι διάχυτες, ωστόσο, γραμμές ήταν και οι πιο έντονες. Η ομοιότητα αυτών των γραμμών με εκείνες του νατρίου και του καλίου οδήγησαν τους Liveing και Dewar στο συμπέρασμα ότι ανάμεσα τους υπήρχε μία αρμονική σχέση, όχι, όμως, και ένας αρμονικός νόμος. Στο μήκος κύματος 2605 εντόπισαν μία αμυδρή διάχυτη ζώνη, για την οποία, παρά το γεγονός ότι δεν κατάφεραν να την αναλύσουν, εκτιμούσαν ότι εντασσόταν στη σειρά των τριάδων και ότι ανάμεσα στη γραμμή 2605 και την 2630 θα έπρεπε να υπήρχε μία ακόμη ευδιάκριτη, αλλά αδύναμη, η οποία μαζί με τις άλλες δύο αποτελούσε μία ακόμη τριάδα. Τα προσεγγιστικά μήκη κύματος αυτών των τριάδων ήταν τα εξής: 2767.5, 2764.5, 2736, 2732.5, 2731, 2698, 2695, 2693.5, 2672.5, 2670, 2668.5, 2649, 2646, 2633, 2630, 2605. Επιπλέον, διόρθωσαν το μήκος κύματος της γραμμής στο 2850, το οποίο τοποθέτησαν κοντά στο 2852. Θεώρησαν, επιπλέον, ότι ο Cornu είχε λανθασμένα αποδώσει τη γραμμή στο 3278 στο μαγνήσιο (ό.π.: 118-120).

Όταν, αντί για το λέβητα από ασβεστόλιθο χρησιμοποίησαν ένα λέβητα από μαγνησία η έντονη γραμμή του φάσματος φλόγας στο 4570 φαινόταν με μεγάλη ευκρίνεια, ενώ εμφανιζόταν έντονη και ελαφρώς διευρυμένη, όταν έριχναν στο λέβητα ένα κομμάτι μαγνησίου. Η προσθήκη υδρογόνου στο λέβητα, έστω και σε μικρή ποσότητα, έκανε αυτή τη γραμμή να αντιστραφεί και να εμφανιστεί ως μία ευδιάκριτη μαύρη γραμμή πάνω σε ένα συνεχές υπόβαθρο. Οι Liveing και Dewar θεώρησαν ότι επρόκειτο για τη γραμμή 4570.9 του Ångström. Όταν αντί για υδρογόνο χρησιμοποίησαν ατμοσφαιρικό αέρα και ταυτόχρονα άφησαν μία μικρή ποσότητα υδρογόνου να περάσει μέσα, παρατήρησαν αφ' ενός ότι μικραίνει το μήκος του τόξου και αφ' ετέρου ότι αυξανόταν η σχετική ένταση του συνεχούς φάσματος, ενώ μειωνόταν εκείνη των μεταλλικών γραμμών, οι περισσότερες από τις οποίες εξαφανίζονταν με εξαίρεση τις γραμμές του μαγνησίου. Από τις γραμμές που εξακολουθούσαν να είναι ορατές οι περισσότερες, ενίοτε, εμφανίζονταν ανεστραμμένες, εκτός από εκείνες στο 2850 και την τριάδα κοντά στο L που ήταν πάντα ανεστραμμένες. Όταν, όμως, η ποσότητα του υδρογόνου αυξήθηκε, τότε εξαφανίστηκαν και οι γραμμές του μαγνησίου από τις οποίες η τριάδα στο b

εξαφανίστηκε τελευταία. Το χλώριο, όμως, είχε τα ακριβώς αντίθετα αποτελέσματα από το υδρογόνο, καθώς έκανε πιο έντονες τις μεταλλικές γραμμές, χωρίς, όμως, να επηρεάσει το φάσμα του μαγνησίου. Το νιτρικό οξύ δεν επέφερε καμία ιδιαίτερη αλλαγή, ενώ το φωταέριο είχε τα ίδια αποτελέσματα με το υδρογόνο (ό.π.: 121).

Οι Liveing και Dewar συνέχισαν τις παρατηρήσεις τους με το φάσμα σπινθήρα αυτή τη φορά. Παρατηρώντας το φάσμα ενός σπινθήρα που παραγόταν από ένα επαγωγικό πηνίο ανάμεσα σε ηλεκτρόδια μαγνησίου μέσα σε αέρα, είδαν όλες τις γραμμές που εμφανίζονταν στο τόξο, εκτός από τις 4350 και 4166, τις δύο γραμμές πάνω από το U και τις τριάδες που ήταν πιο διαθλαστές από την πεντάδα γύρω στο 2780. Όταν τα ηλεκτρόδια μαγνησίου ήταν τοποθετημένα κοντά και ο 'ροοτόμος'³⁴ δούλευε αργά, εμφανιζόταν, επίσης, η μπλε γραμμή γύρω στο 4570, η οποία για να παρατηρηθεί χρειαζόταν φασματοσκόπιο με μικρή απώλεια φωτός. Εκτός από τις παραπάνω, παρατηρήθηκαν, επίσης, και άλλες γραμμές, όπως: η έντονη γραμμή στο 4481 και η αδύναμη στο 4586· μία αμυδρή γραμμή στο μπλε στο 4808· δύο διάχυτα ζεύγη στο ανάμεσα στο H και την τριάδα κοντά στο L· δύο υπεριώδεις γραμμές στο 2934.9 και στο 2926.7· οι γραμμές 2797.1 και 2789.9, οι οποίες, μάλλον, αποτελούσαν τετράδα μαζί με τις άλλες δύο γραμμές που εμφανίζονταν σε αυτή την περιοχή στο φάσμα τόξου και τέλος, η πεντάδα (2782 -2776), την οποία περιέγραψαν στο φάσμα τόξου (ό.π.: 121 – 122).

Η προσθήκη στη διάταξη μίας λουγδουνικής λαγήνου έκανε την τριάδα στο L και τις γραμμές στο 2850, 2801 και 2794 να αντιστραφούν. Το γεγονός ότι το φαινόμενο αυτό γινόταν πιο έντονο, όσο αύξανε η πίεση, οδήγησε τους Liveing και Dewar στη διεξαγωγή μιας σειράς πειραμάτων με σκοπό τη διαπίστωση της επίδρασης της αυξημένης πίεσης στο φάσμα σπινθήρα του μαγνησίου (ό.π.: 122).

Για τις ανάγκες αυτών των πειραμάτων χρησιμοποίησαν μία αντλία Cailletet και γυάλινους σωλήνες, στο εσωτερικό του επάνω τμήματος των οποίων είχαν τοποθετηθεί σύρματα πλατίνας, τα οποία συγκρατούσαν τα ηλεκτρόδια μαγνησίου, ενώ το κάτω μέρος του είχε βυθιστεί μέσα στον υδράργυρο της αντλίας, αφού πρώτα είχε γεμίσει με αέριο και είχε σφραγιστεί. Αυξομειώσεις της πίεσης του αερίου επιτυγχάνονταν με την αυξομείωση της ποσότητας του υδραργύρου στο σωλήνα της αντλίας, ενώ η εικόνα του σπινθήρα αντανακλόταν μέσω ενός φακού πάνω στη

³⁴ Επιστημονικό όργανο, το οποίο χρησιμοποιούνταν για την περιοδική διακοπή του ρεύματος. Ο όρος που σήμερα δεν χρησιμοποιείται αποδίδεται στον Charles Wheatstone (βλ. Bowers, Brian, (2001). *Sir Charles Wheatstone: 1802-1875*, London: The Institution of Electrical Engineers).

σχισμή του φασματοσκοπίου. Τα αέρια με τα οποία πειραματίστηκαν ήταν το υδρογόνο, το άζωτο, και το οξείδιο του άνθρακα (ό.π.: 122).

Στο υδρογόνο η αύξηση της πίεσης προκάλεσε μείωση της φωτεινότητας της κίτρινης και της μπλε γραμμής του μαγνησίου. Η φωτεινότητα της γραμμής στο 4570 δεν επηρεάστηκε, τουλάχιστον στην αρχή. Από την άλλη μεριά, η ένταση της ομάδας b αυξήθηκε σημαντικά. Στις 20 ατμόσφαιρες η γραμμή του μαγνησίου στο μπλε και αυτές που βρίσκονταν κάτω από αυτή εξαφανίστηκαν. Η ομάδα b και οι ζώνες του μαγνησίου – υδρογόνου εμφανίστηκαν φωτεινές, όχι, όμως, και οι γραμμές F και C του υδρογόνου, οι οποίες δεν εμφανίστηκαν καθόλου. Η προσθήκη λαγάνου στη διάταξη προκάλεσε, στις υψηλές πιέσεις, την διεύρυνση των γραμμών του μαγνησίου. Οι γραμμές της ομάδας b, επίσης, διευρύνθηκαν, αλλά και αντιστράφηκαν σε πίεση 5 ατμοσφαιρών. Μόνο που, επειδή η διεύρυνση ήταν μεγαλύτερη στο λιγότερο διαθλαστό τμήμα των γραμμών, η μαύρη γραμμή που εμφανίστηκε κατά την αντιστροφή δεν ήταν ακριβώς στη μέση. Η κίτρινη γραμμή στο 5528 διευρύνθηκε με τρόπο άνισο, όπως και οι γραμμές της ομάδας b, αλλά δεν αντιστράφηκε. Η γραμμή στο 4481 μετατράπηκε σε μία πλατιά και διάχυτη ζώνη, ενώ εκείνη στο 4570 διευρύνθηκε λίγο. Στις 2 ½ ατμόσφαιρες η τριάδα των γραμμών μαγνησίου κοντά στο L αντιστράφηκε, ενώ τα δύο ζεύγη γραμμών στο λιγότερο διαθλαστό τμήμα της διευρύνθηκαν τόσο, ώστε έμοιαζαν με δύο διάχυτες ζώνες. Τόσο το άζωτο, όσο και το οξείδιο του άνθρακα έδωσαν τα ίδια περίπου αποτελέσματα, όσον αφορά στις γραμμές του μαγνησίου (ό.π.: 122 -123).

Η σύγκριση των φασμάτων φλόγας, τόξου και σπινθήρα του μαγνησίου, οδήγησε τους Liveing και Dewar στα ακόλουθα συμπεράσματα: πρώτον, οι πιο επίμονες γραμμές ήταν η 2850 και οι σειρές των τριάδων. Χαρακτηριστικό της 2850, εκτός της μεγάλης της έντασης (ήταν η πιο έντονη γραμμή στη φλόγα και το τόξο και μία από τις εντονότερες στον σπινθήρα) ήταν η μεγάλη της ευκολία να διευρύνεται. Όσο για τις τριάδες, το γεγονός ότι μόνο στο τόξο εμφανιζόταν ολόκληρη η σειρά, ενώ στη φλόγα και τον σπινθήρα εμφανιζόταν ένα διαφορετικό κομμάτι του φάσματος κάθε φορά, το απέδωσαν στη μεγαλύτερη συγκριτικά μάζα της πυρακτωμένης ύλης που χρησιμοποίησαν στο συγκεκριμένο πείραμα, αποκλείοντας τη θερμοκρασία ως αιτία αυτού του φαινομένου. Δεύτερον, η μπλε γραμμή της φλόγας στο 4570 εμφανίστηκε, επίσης, στο τόξο και τον σπινθήρα. Στο τόξο ήταν μία πολύ φωτεινή και ευδιάκριτη γραμμή, όχι ιδιαίτερα διευρυμένη, αλλά εύκολα αντιστρέψιμη. Στον σπινθήρα και σε ατμοσφαιρική πίεση εμφανιζόταν μόνο κοντά

στο πόλο ή με τη μορφή εκλάμψεων διέσχισε όλο το πεδίο. Στις υψηλές πιέσεις και μέσα σε μία ατμόσφαιρα υδρογόνου εμφανιζόταν πιο αποφασιστικά. Τρίτον, οι σειρές κοντά στο L φαίνονταν πολύ καλά στη φλόγα, αλλά δεν εμφανίζονταν καθόλου στο τόξο και τον σπινθήρα. Οι Liveing και Dewar παρατήρησαν ότι αυτές οι γραμμές έμοιαζαν με το φάσμα κάποιας ένωσης, χωρίς, όμως, να μπορούν να πουν συγκεκριμένα σε ποιά. Τέταρτον, δύο έντονες γραμμές γύρω στο 2801 και στο 2794, καθώς και μία πεντάδα με έντονες και ευδιάκριτες γραμμές εμφανίστηκαν στο τόξο και τον σπινθήρα, όχι όμως και στη φλόγα. Όλες τους ήταν αντιστρέψιμες στο τόξο, ενώ στο σπινθήρα αντιστρέφονταν μόνο οι πρώτες και μόνο όταν χρησιμοποιούνταν λάγηνος. Δύο γραμμές, μία κυανή και μία ιώδης, εμφανίζονταν στο τόξο, όχι όμως και στο σπινθήρα. Οι Liveing και Dewar απέδωσαν αυτή την απουσία στη μικρότερη συγκριτικά ποσότητα πυρακτωμένης μάζας στον σπινθήρα. Στον σπινθήρα, όχι όμως και στο τόξο, αυτές οι γραμμές ακολουθούνταν από ένα ζεύγος πολύ ασθενέστερων και κάπως πιο διαθλαστών γραμμών. Αυτές τις ασθενείς γραμμές τις απέδωσαν σε μόρια, τα οποία αποκολλήθηκαν βιαίως και άρχισαν να ταλαντεύονται. Πέμπτον, το ζεύγος γραμμών που στο τόξο εμφανίζονταν κοντά στο M, εμφανίζονταν και στο φάσμα σπινθήρα εξίσου, αν όχι περισσότερο, έντονες, αλλά κάπως μετατοπισμένες σε σχέση με τη θέση τους στο φάσμα του τόξου. Επιχειρώντας να εξηγήσουν την μετατόπιση αυτή που επηρέαζε μόνο τις δύο γραμμές από όλο το φάσμα, υπέθεσαν ότι ο ηλεκτρικός σπινθήρας, ενδεχομένως, να προκαλούσε απ' ευθείας κάποιες ταλαντώσεις, ανεξάρτητα από την δευτερεύουσα δράση της ανόδου της θερμοκρασίας. Σημείωσαν, επίσης, πως η τρόπον τινά επιλεκτική επίδραση της ηλεκτρικής εκκένωσης που φωτίζει στο πέρασμά της ορισμένα είδη ύλης αποκλείοντας άλλα, είχε παρατηρηθεί και σε πολλές άλλες περιπτώσεις. Έκτον, δίπλα στη γραμμή 4481 εμφανίζονταν στο σπινθήρα, όχι όμως και στο τόξο, δύο ασθενείς γραμμές. Τέλος, παρατήρησαν ότι ανάμεσα στις γραμμές 4570 και 4703 υπήρχε μια σημαντική διαφορά έντασης ανάλογα με την ατμόσφαιρα μέσα από την οποία περνούσε ο σπινθήρας. Η γραμμή στο 4570 εμφανιζόταν πιο έντονα από την 4703 στο υδρογόνο, ενώ το αντίστροφο συνέβαινε στο άζωτο. Οι Liveing και Dewar εξήγησαν αυτό το φαινόμενο λέγοντας ότι η ατμόσφαιρα, εκτός της αντίστασης που δημιουργούσε στην εκκένωση, ίσως επηρέαζε σε κάποιο βαθμό και τις ταλαντώσεις των μεταλλικών γραμμών (ό.π.: 129-132).

Το ζήτημα της εξαφάνισης ορισμένων γραμμών από κάποιο από τα τρία είδη φάσματος, οι Liveing και Dewar το πραγματεύτηκαν κάπως διεξοδικότερα σε ένα

μεταγενέστερο άρθρο τους του 1882 με τίτλο *On the Disappearance of Some Spectral Lines and the Variations of Metallic Spectra Due to Mixed Vapours*.

Παρατηρώντας το φάσμα ενός κομματιού μαγνησία που πυρακτωνόταν από ένα πίδακα οξυ-υδρογόνου, διαπίστωσαν ότι τόσο στην ορατή περιοχή, όσο και στην υπεριώδη δεν εμφανιζόταν παρά μόνο το συνεχές φάσμα. Η μόνη γραμμή που κατάφεραν να παρατηρήσουν ήταν η πολύ έντονη γραμμή στο 2852, η οποία άλλες φορές εμφανιζόταν φωτεινή και άλλες ανεστραμμένη πάνω σε ένα συνεχές υπόβαθρο. Οι Liveing και Dewar απέδωσαν αυτά τα αποτελέσματα στη σχετικά σύντομη έκθεση των φωτογραφικών πλακών, η οποία επέτρεψε μόνο στις πιο ευδιάκριτες γραμμές να εμφανιστούν στις πλάκες, ενώ οι πιο αμυδρές δεν είχαν το χρόνο να εντυπωθούν. Επεσήμαναν, ωστόσο, ότι η αύξηση του χρόνου έκθεσης των πλακών έδειξε πως η εξαφάνιση των γραμμών από το τόξο και τον σπινθήρα δεν ήταν παρά φαινομενική και οφειλόταν στις διαφορές της έντασης των διαφόρων γραμμών και όχι σε κάποια παύση των ταλαντώσεων των γραμμών που φαίνονταν ότι εξαφανίζονταν. Για παράδειγμα, από την πεντάδα γραμμών του σπινθήρα ανάμεσα στο 2789 και το 2802 μόνο οι δύο εντονότερες εμφανίζονταν στο φάσμα τόξου μετά από μία σύντομη έκθεση. Όταν, όμως, η έκθεση ήταν παρατεταμένη, εμφανίζονταν οι τέσσερις από αυτές. Επίσης, από την τριάδα του τόξου με μήκος κύματος γύρω στο 2942 – 2937.5, η οποία συνήθως δεν εμφανιζόταν στο φάσμα σπινθήρα, οι δύο πιο έντονες γραμμές της εμφανίζονταν σ' αυτό, όταν αυξανόταν ο χρόνος έκθεσης. Ακόμη και η τριάδα γραμμών κοντά στο Μ που, αν και ήταν πολύ έντονες στη φλόγα, δεν εμφανίζονταν καθόλου στο τόξο ή τον σπινθήρα, εμφανίζονταν στο φάσμα του επαγωγικού σπινθήρα Spottiswood μετά από έκθεση 4 ή 5 λεπτών (Liveing και Dewar, 1915[1982_γ]: 186)³⁵.

Σε μια σειρά πειραμάτων που διεξήγαγαν το 1888 μελέτησαν λεπτομερέστερα την επίδραση της θερμοκρασίας στο φάσμα του μαγνησίου. Τα αποτελέσματα των πειραμάτων αυτών τους έκαναν να υποβαθμίσουν ακόμη περισσότερο την επίδραση της θερμοκρασίας της φλόγας, του τόξου και του σπινθήρα πάνω στα αντίστοιχα φάσματα, αφού πολλές γραμμές που προηγουμένως είχαν παρατηρήσει μόνο στο σπινθήρα, τις είδαν να εμφανίζονται και στο τόξο (Liveing και Dewar, 1915[1988_ε]: 364).

³⁵ Με τον όρο «επαγωγικός σπινθήρας Spottiswood» ονομαζόταν η μέθοδος κατά την οποία χρησιμοποιούνταν το ρεύμα ενός μαγνητο-ηλεκτρικού μηχανήματος για να τεθεί σε λειτουργία ένα επαγωγικό πηνίο (Liveing και Dewar, 1915[1982_γ]: 186).

Μέσα σε μία φιάλη διαμέτρου έξι ιντσών, στο επάνω μέρος της οποίας είχε τοποθετηθεί μία πλάκα από χαλαζία, τοποθετήθηκαν χοντρά ηλεκτρόδια μαγνησίου, καθώς και τα διάφορα αέρια με τα οποία πειραματίζονταν. Στο φάσμα τόξου, το οποίο παραγόταν από ένα δυναμό Siemens και στην πραγματικότητα δεν ήταν παρά μία ή δύο το πολύ στιγμιαίες εκλάμψεις, εμφανίστηκαν όλες οι γραμμές του σπινθήρα. Έτσι, όταν η ατμόσφαιρα αποτελούνταν από αέρα, άζωτο και υδρογόνο παρατήρησαν την έντονη μπλε γραμμή στο λ 4481, δύο ζεύγη γύρω στο λ 3895, 3893 και στο λ 3855, 3848, το έντονο ζεύγος γύρω στο λ 2935, 2927 και τις δύο ασθενέστερες γραμμές της τετράδας στο 2789.9 και 2797. Οι περισσότερες από αυτές εμφανίστηκαν και στην περίπτωση που η ατμόσφαιρα αποτελούνταν από ανθρακικό οξύ, αμμωνία, ατμό, υδροχλωρικό οξύ, χλώριο και οξυγόνο. Οι μεταβολές της θερμοκρασίας, ωστόσο, επηρέασαν σημαντικά την ένταση των παραπάνω γραμμών, παρά το γεγονός ότι δεν ήταν η μοναδική συνθήκη που συνέβαλε σ' αυτό (ό.π.: 364).

Το γεγονός ότι αρκετές γραμμές που εμφανίζονταν στο τόξο δεν είχαν παρατηρηθεί ποτέ στον σπινθήρα οι Liveing και Dewar το απέδωσαν στη μεγαλύτερη συγκριτικά μάζα της πυρακτωμένης ύλης που χρησιμοποιήθηκε στο τόξο και όχι στη θερμοκρασία αυτού. Βασιζόμενοι στις παρατηρήσεις τους αρνήθηκαν την ορθότητα της άποψης ότι η θερμοκρασία της εκκένωσης στον σπινθήρα ήταν πολύ υψηλότερη από εκείνη του τόξου και θεωρούσαν ότι μία μεγάλη πυρακτωμένη μάζα μπορούσε να δώσει περισσότερες γραμμές, επειδή οι διαβαθμίσεις της θερμοκρασίας ήταν λιγότερο απότομες. Έτσι, το εξωτερικό τμήμα της μάζας εξέπεμπε εκείνες τις ακτίνες που παράγονταν σε συγκριτικά χαμηλές θερμοκρασίες, ενώ από το εσωτερικό τμήμα της μάζας εκπέμπονταν εκείνες που παράγονταν σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Η ακόμη υπήρχε το ενδεχόμενο οι ενώσεις που διασπώνταν στο εσωτερικό της μάζας να σχηματίζονταν εκ νέου στο εξωτερικό τμήμα και να παρήγαγαν τα χαρακτηριστικά τους φάσματα εκπομπής ή, ενίοτε, απορρόφησης. Επεσήμαναν, επίσης, ότι η θερμότητα δεν ήταν η μοναδική μορφή ενέργειας που μπορούσε να προκαλέσει ταλαντώσεις. Η ενέργεια της ηλεκτρικής εκκένωσης, όπως και εκείνη που οφειλόταν στη χημική αλλαγή, ήταν πιθανό να μετέδιδε στη ύλη ταλαντώσεις που ήταν πιο έντονες από αυτές που παρήγαγε η θερμοκρασία από μόνη της (ό.π.: 365).

Στη συνέχεια οι παρατηρήσεις τους επικεντρώθηκαν στις επτά ζώνες του οξειδίου στο πράσινο, οι οποίες ξεκινούσαν γύρω στο λ 5006.4 και εξασθενούσαν στην ιώδη πλευρά του φάσματος. Χρησιμοποιώντας την ίδια διάταξη που χρησιμοποίησαν και προηγουμένως πήραν το φάσμα του σπινθήρα ενός επαγωγικού

πηνίου ανάμεσα σε ηλεκτρόδια μαγνησίου μέσα σε διαφορετικά αέρια σε ατμοσφαιρική πίεση. Όταν πειραματίστηκαν με υδρογόνο, άζωτο, αμμωνία και οξείδιο του άνθρακα, οι παραπάνω ζώνες δεν εμφανίστηκαν, είτε χρησιμοποιήθηκε λάγηνος, είτε όχι. Σημείωσαν, ωστόσο, ότι στη περίπτωση του οξειδίου του άνθρακα οι ζώνες, ενδεχομένως, να εμφανίζονταν, αλλά να ήταν ασθενείς και να επικαλύπτονταν από τη φωτεινότητα των γραμμών του εν λόγω οξειδίου. Όταν, όμως, το αέριο με το οποίο πειραματιζόνταν ήταν το οξυγόνο ή το ανθρακικό οξύ, οι ζώνες εμφανίστηκαν φωτεινές, τόσο όταν χρησιμοποιήθηκε λάγηνος, όσο και στην αντίθετη περίπτωση. Οι ζώνες εμφανίστηκαν, επίσης, μέσα στον αέρα και στον ατμό, αλλά ήταν λιγότερο φωτεινές και όταν χρησιμοποιήθηκε λάγηνος γίνονταν και λιγότερο ορατές. Αυτά τα πειραματικά αποτελέσματα οδήγησαν τους Liveing και Dewar στο συμπέρασμα ότι ο καθοριστικός παράγοντας για την εμφάνιση ή όχι των ζωνών ήταν η φύση του αερίου με το οποίο πειραματιζόνταν και όχι ο χαρακτήρας της ηλεκτρικής εκκένωσης. Συνεπώς, το γεγονός ότι οι ζώνες εμφανίζονταν ανάλογα με το αν υπήρχε οξυγόνο ή όχι επιβεβαίωσε την άποψη ότι οι εν λόγω ζώνες ανήκαν στο οξείδιο (ό.π.: 365-366).

Οι Liveing και Dewar απέδωσαν το γεγονός ότι στο προηγούμενο πείραμά τους με μαγνησία δεν κατάφεραν να δουν παρά μόνο το συνεχές φάσμα και τη γραμμή στο λ 2852 στην υπερβολικά μεγάλη μάζα της μαγνησίας που χρησιμοποίησαν, η οποία κατέστησε δύσκολη τη θέρμανσή της από τη φλόγα. Θέλοντας να επιβεβαιώσουν αυτήν την εξήγηση και πειραματικά πήραν μία κλωστή από μαγνησία, την οποία παρασκεύασαν καίγοντας μία κορδέλα μαγνησίου τριών ιντσών. Έπειτα, ζέσταναν την τέφρα της κορδέλας στο επάνω μέρος της τέφρας του οξυ-υδρογόνου, ώστε να γίνει συμπαγής και την κράτησαν οριζόντια, έτσι ώστε το ένα άκρο της να πλησιάζει οριακά τον εσωτερικό κώνο της φλόγας του οξυ-υδρογόνου. Στο φάσμα φλόγας εμφανίστηκαν η ομάδα b, οι σειρές του μαγνησίου – υδρογόνου, οι ζώνες στο πράσινο, οι τριάδες κοντά στο L και το M, η ομάδα ζωνών στο M και η γραμμή λ 2852. Όσον αφορά στην ένταση του φάσματος, αυτή ποίκιλε στα διάφορα τμήματά του ανάλογα με την αναλογία στην οποία βρίσκονταν το υδρογόνο και το οξυγόνο και όχι ανάλογα με τη μεταβολή της θερμοκρασίας, η οποία αν συνέβαινε δεν μπορούσε να ήταν πολύ διαφορετική, όταν κάποιο από τα δύο αέρια ήταν σε μεγαλύτερη ποσότητα από το άλλο. Αυτό που συνέβαινε κατά τους Liveing και Dewar ήταν πως, όταν το οξυγόνο ήταν περισσότερο από το υδρογόνο ευνοούνταν ο σχηματισμός του οξειδίου και κατά συνέπεια οι ζώνες του

εμφανίζονταν πιο φωτεινές, ενώ όταν το υδρογόνο ήταν περισσότερο ευνοούνταν η αναγωγή του μαγνησίου, γι' αυτό και οι γραμμές της ομάδας b εμφανίζονταν πιο έντονες (ό.π.)

Παρατηρώντας το φάσμα φλόγας με υψηλή διάχυση διαπίστωσαν ότι οι επτά ζώνες αναλύονταν σε επτά σειρές από λεπτές και κοντά τοποθετημένες γραμμές, η κάθε μια από τις οποίες είχε την αφετηρία της στα παρακάτω προσεγγιστικά μήκη κύματος: 5006.4, 4995.6, 4985.4, 4973.6, 4961.6, 4948.6, 4934.4 αντίστοιχα. Τις ίδιες γραμμές μαζί με τις δύο έντονες γραμμές του αζώτου παρατήρησαν και στο φάσμα του συμπυκνωμένου σπινθήρα μέσα σε οξυγόνο αναμεμιγμένο με λίγο αέρα. Δεν κατάφεραν, όμως, να αναλύσουν τις ζώνες, όταν το φάσμα ήταν αυτό μιας απλής εκκένωσης σπινθήρα μέσα σε οποιοδήποτε αέριο κι αν πέρασε αυτός, ακόμα και μέσα στο οξυγόνο· γεγονός που απέδωσαν στο λιγότερο φως του σπινθήρα συγκριτικά με εκείνο της φλόγας ή στο ότι οι γραμμές στον σπινθήρα διευρύνονταν και έτσι δινόταν η εντύπωση μιας ζώνης (ό.π.: 368).

Έπειτα οι παρατηρήσεις τους επικεντρώθηκαν στην τριάδα γραμμών κοντά στο M και τις γειτονικές ζώνες, τις οποίες παρατήρησαν κάτω από διαφορετικές συνθήκες. Αρχικά παρατήρησαν το φάσμα που δημιουργήθηκε από ένα μικρό κομμάτι μαγνησίας που καιγόταν μέσα στη φλόγα του οξυ-υδρογόνου. Διαπίστωσαν ότι η λιγότερο έντονη γραμμή από τις τρεις ήταν η μεσαία με μήκος κύματος γύρω στο 3724, η οποία σε ορισμένες φωτογραφίες απουσίαζε εντελώς. Η πιο διάχυτη που ήταν και η λιγότερο φωτεινή από τις υπόλοιπες, ήταν η λιγότερο διαθλαστή από τις τρεις με μήκος κύματος γύρω στο 3730. Εκτός από τις τρεις αυτές γραμμές εμφανίστηκαν εκεί κοντά, αλλά από την πιο διαθλαστή μεριά ορισμένες ζώνες, καθώς και μία επιπλέον τριάδα από λιγότερο φωτεινές γραμμές, των οποίων τα κατά προσέγγιση μήκη κύματος ήταν 3633.7, 3626.2, 3620.6. Όταν, αντί για μαγνησία, χρησιμοποιούσαν οξυχλωριούχο μαγνήσιο εμφανίστηκε τόσο η τριάδα στο M, όσο και η πιο διαθλαστή τριάδα· ενώ στο χλωριούχο μαγνήσιο φαινόταν μόνο η τριάδα στο M. Αντικαθιστώντας το υδρογόνο και το οξυγόνο με οξείδιο του άνθρακα και οξυγόνο γίνονταν ορατές και οι δύο τριάδες, ενώ η γραμμή γύρω στο 3724 ήταν τόσο έντονη, όσο στο φάσμα φλόγας. Τις τρεις γραμμές από το λ 3633.7 έως το 3620.6 δεν κατάφεραν να τις ξαναδούν, όποιες κι αν ήταν οι συνθήκες. Αντιθέτως, την τριάδα κοντά στο M την ξαναείδαν αφ' ενός, στην περίπτωση που κρατούσαν την μαγνησία μέσα στη φλόγα κυανίου που έκαιγε μέσα σε οξυγόνο και αφ' ετέρου, στην έκλαμψη

της πυροκυλίνης, η οποία είτε είχε αναμιχθεί με ρινίσματα μαγνησίου, είτε είχε περάσει από ένα αλκοολικό διάλυμα από χλωριούχο μαγνήσιο (ό.π.: 368-370).

Στο φάσμα τόξου η τριάδα κοντά στο M και οι υπεριώδεις ζώνες που τη συνόδευαν εμφανίστηκαν, όταν το τόξο παραγόταν από ένα δυναμό Siemens ανάμεσα σε ηλεκτρόδια μαγνησίου μέσα σε οξυγόνο. Οι γραμμές ήταν πολύ έντονες και αντιστρέφονταν έντονα. Μέσα, όμως, σε μία ατμόσφαιρα από αέρα, διοξείδιο του άνθρακα και αέριο θειώδους οξέος εμφανίστηκε λιγότερο έντονα, αλλά ήταν ευδιάκριτα ανεστραμμένη. Μέσα σε άζωτο γινόταν ορατή μόνο στην περίπτωση κατά την οποία υπήρχαν ακόμη ίχνη οξυγόνου ή ανθρακικού οξέος. Γινόταν ορατή, επίσης, στην έκλαμψη που παραγόταν από την εκκένωση ενός συσσωρευτή 50 στοιχείων που περνούσε μέσα από μία κορδέλα μαγνησίου, την οποία και διέλυε στον αέρα. Όταν, όμως, το τόξο ενός δυναμό περνούσε μέσα από υδρογόνο, φωταέριο, κυάνιο, χλώριο, υδροχλωρικό οξύ και αμμωνία ή, όταν το τόξο ενός μηχανήματος De Meritens περνούσε μέσα από υδρογόνο ή άζωτο, οι γραμμές δεν εμφανίζονταν. Στο φάσμα σπινθήρα εμφανίζονταν, όταν ο σπινθήρας που παραγόταν από ένα επαγωγικό πηνίο, του οποίου το πρωτεύον σύρμα ήταν συνδεδεμένο με ένα μαγνητοηλεκτρικό μηχανήμα De Meritens και το δεύτερο με τα ηλεκτρόδια μαγνησίου, περνούσε μέσα από αέρα σε ατμοσφαιρική πίεση. Δεν συνέβαινε το ίδιο, όμως, στο σπινθήρα ενός επαγωγικού πηνίου που περνούσε μέσα από υδρογόνο ή αέρα σε ατμοσφαιρική πίεση, με ή χωρίς τη χρήση λαγίνου. Σε σωλήνες κενού η συγκεκριμένη τριάδα έγινε ορατή μόνο σε δύο περιπτώσεις. Στη μία περίπτωση μέσα στο σωλήνα είχαν τοποθετηθεί ηλεκτρόδια πλατίνας και μία λωρίδα μαγνησίας· ενώ στη δεύτερη πάνω στα ηλεκτρόδια πλατίνας είχαν, επιπλέον, τοποθετηθεί θραύσματα από τον μετεωρίτη Dhurmsala. Και οι δύο σωλήνες ήταν γεμάτοι με αέρα και η εκκένωση προέρχονταν από ένα επαγωγικό πηνίο, χωρίς τη χρήση λαγίνου. Αντιθέτως, οι γραμμές δεν εμφανίζονταν, όταν χρησιμοποιούνταν ηλεκτρόδια μαγνησίου και η ατμόσφαιρα αποτελούνταν από αέρα, οξυγόνο, υδρογόνο, αέριο ανθρακικού οξέος ή κυάνιο. Αυτά τα πειραματικά αποτελέσματα οδήγησαν τους Liveing και Dewar στο συμπέρασμα ότι η συγκεκριμένη τριάδα και οι ζώνες που τη συνόδευαν προέρχονταν από το οξείδιο του μαγνησίου ή από ταλαντώσεις που προκαλούνταν από τη διαδικασία της οξειδωσης (ό.π.: 370 – 371).

Τα πειράματα πάνω στο φάσμα του μαγνησίου ολοκληρώθηκαν με μια σειρά παρατηρήσεων στο υπεριώδες τμήμα του φάσματος. Η πειραματική διάταξη την οποία χρησιμοποίησαν αποτελούνταν από ένα γυάλινο σωλήνα στον οποίο είχε

τοποθετηθεί ένα πώμα από χαλαζία ελαφρώς κωνικού σχήματος, το οποίο είχε στερεωθεί στον σωλήνα με τηγμένο νιτρικό άργυρο. Το πώμα δεν βρισκόταν στην ίδια ευθεία με την ηλεκτρική εκκένωση για να μην προκύψουν ουσίες, όπως άζωτο, οξυγόνο και άργυρος προερχόμενα από το νιτρικό άργυρο, τα φάσματα των οποίων θα προστίθεντο σε εκείνο του μαγνησίου. Έτσι, όλες οι άγνωστες γραμμές που προέκυψαν προέρχονταν από ουσίες που είχαν αποκολληθεί από το γυαλί του σωλήνα. Όταν δεν χρησιμοποιήθηκε λάγηνος, όποιο και να ήταν το αέριο που απέμενε (αέρας, οξυγόνο, ανθρακικό οξύ) παρατήρησαν τις υπεριώδεις τριάδες στο λ 3837 και τις γραμμές στο λ 2852, 2802 και 2795. Η 2852 μερικές φορές εμφανιζόταν μόνη της, άλλες φορές μαζί με το έντονο ζεύγος κοντά στο λ 2802 και άλλες μαζί με την τριάδα στο L. Όταν χρησιμοποιήθηκε λάγηνος εμφανίστηκαν επιπλέον οι τριάδες στο P και στο S, το ζεύγος γραμμών γύρω στο λ 2935 και 2927, όλη η τετράδα κοντά στο λ 2802 και η πεντάδα που βρισκόταν μετά από αυτή. Μόνο όταν το αέριο που απέμενε ήταν το οξυγόνο είδαν επιπλέον την ομάδα κοντά στο s και την τριάδα κοντά στο M (ό.π.: 372)³⁶.

5.4 ΤΟ ΦΑΣΜΑ ΤΟΥ ΛΙΘΙΟΥ

Για τα πειράματά τους με το λίθιο χρησιμοποίησαν τους ίδιους λέβητες από ασβεστόλιθο που είχαν χρησιμοποιήσει και σε προηγούμενα πειράματά τους με τη διαφορά ότι το άνοιγμα στον ασβεστόλιθο ήταν μικρότερο· 5 με 6 χιλιοστά σε διάμετρο. Τα ηλεκτρόδια ήταν κατασκευασμένα από μικρά κομμάτια άνθρακα, ενώ το ρεύμα προέρχονταν από ένα μηχάνημα De Meritens (Liveing και Dewar, 1915[1980_a]: 83).

Με τη μικρή τροποποίηση που έκαναν στο λέβητα οι Liveing και Dewar κατάφεραν για πρώτη φορά να μετρήσουν την ιώδη γραμμή του λιθίου, κάτι που έως τότε ήταν πολύ δύσκολο, εξαιτίας του πολύ διάχυτου χαρακτήρα της. Αυτή τη φορά την εντόπισαν στην λιγότερο διαθλαστή πλευρά της γραμμής του βαρίου που εμφανιζόταν σε εκείνη την περιοχή και προσδιόσαν το μήκος κύματος της στο 4131.7,

³⁶ Η ομάδα s περιλάμβανε, σύμφωνα με τους Liveing και Dewar, μία γραμμή με μήκος κύματος γύρω στο 3073.5 και ένα ζεύγος από στενές ζώνες γύρω στο 3050.6 και 3046.7 αντίστοιχα, οι οποίες ήταν ευδιάκριτες στη λιγότερο διαθλαστή πλευρά τους και εξασθενημένες στην πιο διαθλαστή (Liveing και Dewar, 1915[1888_c]: 371).

διορθώνοντας την προηγούμενη μέτρηση του Boisbaudran που την τοποθετούσε γύρω στο 4130. Κατάφεραν, επιπλέον, να εντοπίσουν και άλλες γραμμές. Μία από αυτές εμφανίστηκε στο 4273 ανάμεσα σε μία από τις φωτεινότερες γραμμές του χρωμίου και σε μία γραμμή του σιδήρου. Η γραμμή αυτή ήταν ορατή και στο σπινθήρα ανάμεσα σε ηλεκτρόδια τηγμένου ανθρακικού λιθίου. Δύο ακόμη γραμμές εντοπίστηκαν δίπλα στις γραμμές H και K στο 3913 και το 3984. Εξαιτίας του πολύ διάχυτου χαρακτήρα τους, οι εν λόγω γραμμές γίνονταν δύσκολα ορατές, όταν παρατηρούνταν μέσω γυάλινων πρισμάτων· φαίνονταν, όμως, εύκολα, όταν χρησιμοποιούνταν πρίσματα ασβεστίτη ή φακοί από χαλαζία. Όταν το τόξο παραγόταν από ένα μηχάνημα Siemens, οι παραπάνω γραμμές διευρύνονταν υπερβολικά και αντιστρέφονταν. Μία τέταρτη, ακόμη πιο διαθλαστική και διάχυτη γραμμή εντοπίστηκε σε ένα μήκος κύματος γύρω στο 3799 (ό.π.: 83-84).

Παρατηρώντας τις γραμμές του λιθίου οι Liveing και Dewar διαπίστωσαν μία ομοιότητα με εκείνες του νατρίου: μία εναλλαγή διάχυτων και ευδιάκριτων γραμμών, η απόσταση των οποίων μειωνόταν, όσο προχωρούσαν προς το πιο διαθλαστό τμήμα του φάσματος δίνοντας την εντύπωση ότι αποτελούσαν μία πρόοδο. Έτσι, οι γραμμές στο 4603, το 4131.5, και το 3913 ήταν πολύ πιο διάχυτες από εκείνες στο 4972, το 4273 και το 3984. Οι Liveing και Dewar πιθανολογούσαν την ύπαρξη και μίας ακόμη λεπτής γραμμής γύρω στο 3838, ανάμεσα στη τριάδα του μαγνησίου, όπως, επίσης, και την ύπαρξη μιας σειράς ασθενέστερων και πιο διαθλαστών γραμμών, τις οποίες αδυνατούσαν να εντοπίσουν, επειδή οι φωτογραφίες είχαν παρθεί από μία συστοιχία γυάλινων πρισμάτων. Επεσήμαναν, επιπλέον, ότι τα μήκη κύματος των γραμμών του λιθίου συνδέονταν με κάποιους λόγους. Έτσι, οι λόγοι που δείπνουν τα μήκη κύματος των κόκκινων, πορτοκαλί και πράσινων γραμμών ήταν περίπου $1/20 : 1/22 : 1/27$, ενώ τα μήκη κύματος των πράσινων, μπλε και ιωδών γραμμών σχημάτιζαν τους εξής περίπου λόγους $1/25 : 1/27 : 1/29 : 1/30$ (ό.π.: 84).

5. 5 ΤΟ ΦΑΣΜΑ ΤΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ ΚΑΙ ΤΩΝ ΕΝΩΣΕΩΝ ΤΟΥ

Κανένα άλλο στοιχείο δεν τράβηξε τόσο πολύ το ενδιαφέρον των φασματοσκόπων της περιόδου εκείνης και δεν επέφερε τέτοια διάσταση απόψεων ανάμεσά τους αναφορικά με το φάσμα του, όσο ο άνθρακας. Για τους Liveing και Dewar ήταν, εκτός από το μαγνήσιο, το μόνο στοιχείο του οποίου το φάσμα μελέτησαν με τόση λεπτομέρεια. Έχοντας διεξάγει μία μακρά σειρά πειραμάτων πάνω στο θέμα δήλωσαν ότι οι παρατηρήσεις τους συμφωνούσαν με εκείνες των Ångström και Thalén, των οποίων τα συμπεράσματα αποδέχονταν ως πειστικά. Σύμφωνα με τους Ångström και Thalén το φάσμα του άνθρακα αποτελούνταν, εκτός από το γραμμικό φάσμα που ανήκε στο στοιχείο του άνθρακα αυτό καθ' εαυτό, από τέσσερις ομάδες από σκιασμένες ζώνες, οι οποίες γίνονταν ορατές κάτω από διαφορετικές συνθήκες. Οι δύο πρώτες εμφανίζονταν στη καύση του κυανίου, η τρίτη ήταν κοινή σε όλους τους υδρογονάνθρακες και η τέταρτη φαινόταν να παράγεται από το οξείδιο του άνθρακα. Οι ίδιες ομάδες εμφανίζονταν, επίσης, στην ηλεκτρική εκκένωση μέσα σε άζωτο, υδρογόνο και οξυγόνο αντίστοιχα, γι' αυτό και απέδωσαν τα φάσματα που εμφανίζονταν στις φλόγες του κυανίου και του υδρογονάνθρακα στο κυάνιο και την ασετιλίνη αντίστοιχα (Liveing και Dewar, 1915[1980β]: 85, 87).

Οι Liveing και Dewar ξεκίνησαν τα πειράματά τους πάνω στο φάσμα του άνθρακα με τη μελέτη των φασμάτων φλόγας τόξου και φλόγας σε διαφορετικά αέρια. Για τα πειράματα στο τόξο χρησιμοποίησαν ένα σωλήνα στα δύο άκρα του οποίου είχαν τοποθετηθεί στεγνοί φελλοί, ενώ στο κέντρο του σχηματιζόταν μία μικρή γυάλινη σφαίρα διαμέτρου 60, περίπου, χιλιοστών. Από τους φελλούς περνούσαν τα ηλεκτρόδια του άνθρακα διαμέτρου τριών χιλιοστών περίπου, τα οποία ήταν τοποθετημένα μέσα σε δύο στενούς γυάλινους σωλήνες και μία συσκευασία από έλασμα πλατίνας. Τα ηλεκτρόδια προηγουμένως είχαν θερμανθεί μέσα σε χλώριο για να καθαρίσουν από τις μεταλλικές ακαθαρσίες που συνήθως περιείχαν οι άνθρακες του εμπορίου. Από τους φελλούς περνούσαν, επίσης, δύο μικροί γυάλινοι σωλήνες από τους οποίους διοχέτευαν μέσα στη σφαίρα τα διάφορα αέρια. Το τόξο που παραγόταν από ένα μηχάνημα De Meritens ρυθμισμένο σε υψηλή πίεση, το έπαιρναν μέσα στη γυάλινη σφαίρα (ό.π.: 87 - 88).

Το πρώτο αέριο με το οποίο πειραματίστηκαν ήταν ο ατμοσφαιρικός αέρας, ο οποίος έδωσε ένα συνεχές φάσμα πάνω στο οποίο εμφανίστηκαν η πράσινη και η μπλε ζώνη του υδρογονάνθρακα, οι επτά ζώνες στο μπλε (με μήκη κύματος από 4600

έως 4502 κατά τον Watts) που εμφανίζονταν στη φλόγα του κυανίου, τρεις αμυδρές ζώνες ή γραμμές στο ινδικό κυανούν (μήκη κύματος γύρω στο 4364.5, 4371.5, 4381.5), έξι πολύ φωτεινές ζώνες στο ιώδες (με μήκη κύματος από 4220 έως 4158 κατά τον Watts), καθώς και πέντε υπεριώδεις ζώνες (μήκη κύματος γύρω στο 3883.5, 3871, 3862, 3854.5, 3850). Όταν ο ατμοσφαιρικός αέρας αντικαταστάθηκε από αέριο ανθρακικού οξέος, οι επτά ζώνες στο μπλε και εκείνες στο ιώδες και το υπεριώδες άρχισαν να εξασθενούν σταδιακά, ώσπου φαίνονταν με δυσκολία και μόνο περιστασιακά. Αντιθέτως, η κίτρινη, η πράσινη και η μπλε ζώνη του υδρογονάνθρακα εμφανίζονταν πιο έντονες και πιο φωτεινές. Εκ νέου εισαγωγή αέρα μέσα στο σωλήνα έκανε τις ιώδεις και υπεριώδεις ζώνες να εμφανιστούν και πάλι φωτεινές και, προς στιγμήν, συνεχόμενα ορατές, ενώ ταυτόχρονα οι ζώνες του υδρογονάνθρακα παρέμειναν φωτεινές. Η είσοδος υδρογόνου μέσα στο σωλήνα είχε ως συνέπεια τη μείωση του μήκους του τόξου και την εμφάνιση ενός αρκετά φωτεινού συνεχούς φάσματος στο οποίο η μόνη γραμμή που μπόρεσαν να διακρίνουν ήταν μία αρκετά φωτεινή γραμμή στο κόκκινο, την οποία ταύτιζαν με την γραμμή C του υδρογόνου. Μειώνοντας τη φωτεινότητα του συνεχούς φάσματος κατάφεραν, επιπλέον, να παρατηρήσουν και τη γραμμή F με τη μορφή μιας αμυδρής διάχυτης ζώνης. Μέσα σε άζωτο το τόξο ήταν μακρύτερο και φαίνονταν καλά τόσο οι επτά μπλε, οι ιώδεις και υπεριώδεις ζώνες, οι οποίες ενίοτε εμφανίζονταν και φωτεινές, όσο και οι πράσινες και μπλε ζώνες του υδρογονάνθρακα. Στο χλώριο το μήκος του τόξου έφτανε το πολύ τα δύο χιλιοστά και εμφανίζονταν πρώτα οι ιώδεις ζώνες μαζί με τις πράσινες και μπλε ζώνες του υδρογονάνθρακα. Μετά από λίγο, όμως, το μόνο που φαινόταν ήταν το συνεχές φάσμα μαζί με τις ζώνες του υδρογονάνθρακα, οι οποίες ήταν αδύνατες και εξαφανίζονταν κατά διαστήματα. Σε οξείδιο του άνθρακα το μήκος του τόξου παρέμεινε σχεδόν ίδιο. Το συνεχές φάσμα κυριαρχούσε, ενώ οι κίτρινες, πράσινες και μπλε ζώνες του υδρογονάνθρακα φαίνονταν καλά, κάποιες από τις επτά μπλε ζώνες ήταν μόλις διακριτές και οι ιώδεις και υπεριώδεις ζώνες είχαν σχεδόν εξαφανιστεί. Οι ζώνες του οξειδίου του άνθρακα, όμως, δεν εμφανίστηκαν καθόλου. Το οξείδιο του αζώτου επιμήκυνε πολύ το τόξο και έκανε τις ιώδεις και υπεριώδεις ζώνες να εμφανιστούν καλά, όπως επίσης και τις επτά μπλε ζώνες, μόνο που ήταν πιο αδύναμες από τις πρώτες. Η εμφάνιση των μπλε και πράσινων ζωνών του υδρογονάνθρακα εξαρτόνταν από το μήκος του τόξου. Όταν αυτό ήταν μικρό φαίνονταν εξίσου καλά. Δεν συνέβαινε, όμως, το ίδιο, όταν το τόξο ήταν μακρύ. Απ' την άλλη μεριά, το μήκος του τόξου δεν επηρέασε καθόλου τη φωτεινότητα των

ιωδών ζωνών. Τέλος, στην αμμωνία το τόξο ήταν μικρό, όλες οι ζώνες ήταν αμυδρές, αλλά οι επτά μπλε, οι ιώδεις και υπεριώδεις ζώνες ήταν ορατές σε μόνιμη βάση (ό.π.: 88 – 89).

Οι Liveing και Dewar συνέχισαν τις παρατηρήσεις τους με τα φάσματα φλόγας των διαφόρων ενώσεων του άνθρακα. Στις φλόγες του κυανίου και του υδροκυανικού οξέος που έκαιγε μέσα στον αέρα παρατήρησαν ότι οι ζώνες του υδρογονάνθρακα δεν γίνονταν ορατές, εκτός από την πιο φωτεινή πράσινη ζώνη, η οποία εμφανίστηκε αμυδρά. Οι επτά μπλε και οι ιώδεις ζώνες ήταν καλά ανεπτυγμένες, οι τρεις κυανές επίσης, αλλά λιγότερο φωτεινές, ενώ στο κόκκινο εντόπισαν μία σειρά από ζώνες που ήταν ευδιάκριτες στην πιο διαθλαστή πλευρά και αμυδρές στην άλλη, οι οποίες εκτείνονταν πέρα από τις πορτοκαλί ζώνες του υδρογονάνθρακα. Η αποτυχία να δουν τις εν λόγω ζώνες στο φάσμα του τόξου αποδόθηκε από τους Liveing και Dewar στη μεγάλη φωτεινότητα αυτού του φάσματος, κυρίως στο κόκκινο. Παρατήρησαν, επιπλέον, έξι μέγιστα φωτός στο ιώδες και πέντε στο υπεριώδες. Οι ζώνες του υδρογονάνθρακα δεν παρατηρήθηκαν καθόλου, ούτε στη φλόγα ενός μίγματος υδρογόνου και διθειούχου άνθρακα, ούτε σε εκείνη ενός μίγματος οξειδίου του άνθρακα και υδρογόνου που έκαιγε στον αέρα. Στον ατμό του τετραχλωριδίου του άνθρακα, όταν ήταν αναμεμιγμένος με υδρογόνο εμφανίστηκαν οι ζώνες του υδρογονάνθρακα κάπως αδύναμες, ενώ αμυδρά μόνο ίχνη τους εμφανίστηκαν περιστασιακά, όταν ο ατμός του τετραχλωριδίου του άνθρακα ήταν αναμεμιγμένος με οξείδιο του άνθρακα. Οι ζώνες του υδρογονάνθρακα, ωστόσο, εμφανίζονταν πολύ έντονα στη φλόγα ενός μίγματος χλωροφορμίου και υδρογόνου που καιγόταν στον αέρα, ενώ όταν το μίγμα περιείχε οξείδιο του άνθρακα αντί για υδρογόνο, οι ζώνες εξακολουθούσαν να φαίνονται, όχι όμως με την ίδια ένταση (ό.π.: 90 - 91).

Οι Liveing και Dewar κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι οι ζώνες που θεωρούνταν χαρακτηριστικές της φλόγας του κυανίου ανήκαν στο κυάνιο, αφού εμφανίζονταν μόνο στο τόξο αζωτούχων ατμοσφαιρών και στις φλόγες του κυανίου και του υδροκυανικού οξέος. Το γεγονός ότι αυτές οι ζώνες εμφανίζονταν αμυδρά ή με εκλάμψεις στο τόξο ή στο σπινθήρα αερίων που υποτίθεται πως δεν περιείχαν άζωτο δεν αναιρούσε την παραπάνω διαπίστωση, αφού μπορούσαν να προέρχονται από ίχνη αέρα που δεν μπόρεσαν να απομακρυνθούν από τη διάταξη. Άλλωστε, σ' αυτές τις περιπτώσεις οι ζώνες του κυανίου δεν αποτελούσαν το σημαντικότερο μέρος του φάσματος και όταν το πείραμα συνεχίστηκε για ώρα και τα ίχνη αζώτου

απομακρύνονταν όλο και περισσότερο, οι ζώνες αυτές εξασθενούσαν. Από την άλλη μεριά η δημιουργία κυανίου ή υδροκυανικού οξέος ήταν ένα συνηθισμένο φαινόμενο, όταν το τόξο περνούσε μέσα από ατμοσφαιρικό αέρα (ό.π.: 91-92).

Όσον αφορά στις ζώνες του υδρογονάνθρακα, το γεγονός ότι εμφανίζονταν καλά στο τόξο που περνούσε μέσα από υδρογόνο και στις φλόγες των υδρογονανθράκων και των παραγώγων τους, όχι όμως και σε εκείνες των ενώσεων του άνθρακα, ακόμη και όταν αναμιγνύονταν με υδρογόνο, επιβεβαίωσε την άποψη ότι ανήκαν στην ασετιλίνη. Ήταν, άλλωστε, γνωστό πως η ασετιλίνη παραγόταν εύκολα από την φλόγα των υδρογονανθράκων ή κατά την αποσύνθεσή τους από την ηλεκτρική εκκένωση, όχι όμως και από την απευθείας ένωση του άνθρακα με το υδρογόνο στη συγκριτικά χαμηλή θερμοκρασία της φλόγας. Το γεγονός ότι οι ζώνες του υδρογονάνθρακα εμφανίζονταν, έστω και αμυδρά, σχεδόν σε όλες τις ατμόσφαιρες ήταν για τους Liveing και Dewar άνευ σημασίας, γιατί, όπως και στην περίπτωση του κυανίου, οι ζώνες σ' αυτές τις περιπτώσεις δεν αποτελούσαν το σημαντικότερο τμήμα του φάσματος. Άλλωστε, τα ηλεκτρόδια του άνθρακα περιείχαν πάντα σημαντικές ποσότητες υδρογόνου (ό.π.: 92).

Βασιζόμενοι στις παραπάνω παρατηρήσεις τους οι Liveing και Dewar επεσήμαναν το σημαντικό ρόλο που έπαιζε η ατμόσφαιρα μέσα στην οποία έπαιρναν το φάσμα διατεινόμενοι ότι η θερμοκρασία δεν ήταν ο μοναδικός παράγοντας από τον οποίο εξαρτόταν η εμφάνιση των ζωνών του κυανίου και του υδρογονάνθρακα. Έτσι, παρά το γεγονός ότι η εμφάνιση των γραμμών C και F έδειχνε ότι η θερμοκρασία του τόξου στο υδρογόνο ήταν πολύ υψηλότερη από εκείνη της φλόγας, μόνο οι ζώνες του υδρογονάνθρακα ήταν ορατές, ενώ αυτές του κυανίου δεν εμφανίζονταν καθόλου. Απ' την άλλη μεριά, όποια κι αν ήταν η θερμοκρασία μπορούσαν να παρατηρήσουν τις ζώνες του κυανίου στη φλόγα, όταν η υπό παρατήρηση ουσία ήταν το κυάνιο και στα φάσματα του τόξου και του σπινθήρα, όταν στη διάταξη υπήρχε ταυτόχρονα άζωτο και άνθρακας (ό.π.: 93).

Παρατηρώντας τις πράσινες ζώνες των υδρογονανθράκων, οι Liveing και Dewar επεσήμαναν την ομοιότητά τους με το χαρακτήρα του φάσματος του μαγνησίου - υδρογόνου: μία εναλλαγή από φωτεινά μέγιστα και λεπτές γραμμές μειούμενες σε ένταση, καθώς προχωρούσαν προς την πιο διαθλαστή πλευρά του φάσματος. Οι Liveing και Dewar απέδωσαν αυτή την ομοιότητα σε ομοιότητα στη σύσταση των δύο ουσιών, υποστηρίζοντας ότι το μαγνήσιο έπρεπε να σχηματίζει μία ένωση ανάλογη με εκείνη της ασετιλίνης. Επιπροσθέτως, θεωρούσαν αρκετά

σημαντική τη σχέση 2 : 1 που διείπε τα ατομικά βάρη του μαγνησίου και του άνθρακα, όπως επίσης και τη δύναμη που αυτές οι δύο ουσίες είχαν να ενώνονται απευθείας με το άζωτο. Βασιζόμενοι σε αυτήν την παρατήρηση διατύπωσαν την πεποίθηση της ύπαρξης ενός φάσματος μαγνησίου – αζώτου (ό.π.).

Επικεντρώνοντας, εν συνεχεία, τα πειράματά τους στο φάσμα του ‘νιτράνθρακα’³⁷, επεδίωξαν να δείξουν και πειραματικά ότι το εν λόγω φάσμα όντως ανήκε στην ένωση του άνθρακα με το άζωτο και όχι στο στοιχείο του άνθρακα αυτό καθ’ εαυτό· και πως η εμφάνιση των ζωνών του κυανίου σε περιπτώσεις που το άζωτο υποτίθεται ότι απουσιάζει ήταν μόνο φαινομενική.

Ξεκινούν δίνοντας μία πληρέστερη εικόνα του χαρακτήρα του φάσματος φλόγας του κυανίου σε ένα πίδακα οξυγόνου, περιγράφοντας εκείνο το τμήμα του φάσματος που ήταν πιο διαθλαστό από τη γραμμή Fraunhofer F. Η περιγραφή συνοδευόταν από ένα διάγραμμα, το οποίο έδειχνε προσεγγιστικά τη σχετική θέση των ζωνών σ’ αυτό το τμήμα του φάσματος. Εκτός, λοιπόν, από τις ζώνες του κυανίου που είχαν ήδη περιγραφεί, οι φωτογραφίες φανέρωσαν την ύπαρξη ακόμη δύο σκιασμένων ζωνών κοντά στην ηλιακή γραμμή N, αλλά από την λιγότερο διαθλαστή πλευρά, ενώ στην πιο διαθλαστή πλευρά του N εμφανίστηκε μία λιγότερο έντονη και διευρυμένη διάχυτη ζώνη. Μία τέταρτη έντονη και σκιασμένη ζώνη συνέπιπτε απόλυτα με τη ζώνη P του ηλιακού φάσματος και κοντά σ’ αυτήν, αλλά από την πιο διαθλαστή μεριά εντόπισαν μία πολύ πιο αμυδρή και διάχυτη ζώνη. Στην πιο διαθλαστή πλευρά της κάθε μιας από τις πέντε ζώνες παρατηρήθηκε, επιπλέον, μία σειρά από ρυθμικές γραμμές εκτεινόμενες σε μία σημαντική απόσταση, οι οποίες αν και δεν καταγράφονταν στο διάγραμμα, φαίνονταν εύκολα στις φωτογραφίες. Το χαρακτηριστικό γνώρισμα αυτού του φάσματος ήταν η μεγάλη επιμονή του, καθώς σε όλες τις θερμοκρασίες της φλόγας η μόνη αλλαγή που παρατηρήθηκε στο χαρακτήρα του ήταν η μεταβολή της έντασης (Liveing και Dewar, 1915[1980_γ]: 100 – 103).

Η πρώτη μη αζωτούχος ένωση του άνθρακα με την οποία πειραματίστηκαν ήταν το τετραχλωρίδιο του άνθρακα. Για τις ανάγκες του πειράματος χρησιμοποίησαν ένα σωλήνα σπινθηρισμού συνδεδεμένο με ένα γυάλινο σωλήνα, του οποίου το ένα άκρο σχημάτιζε ένα σφαιροειδές δοχείο και το άλλο ήταν συνδεδεμένο με ένα γυάλινο σωλήνα μήκους έξι ιντσών, ο οποίος ήταν συνδεδεμένος με μία αντλία

³⁷ Οι Liveing και Dewar χρησιμοποίησαν τον όρο ‘νιτράνθρακας’ για να αναφερθούν στο φάσμα που προέκυπτε από την ταυτόχρονη παρουσία του αζώτου και του άνθρακα σε τέτοιες συνθήκες, ώστε μία χημική σύνδεση (union) να λαμβάνει χώρα, και όχι στη συγκεκριμένη χημική ένωση (compound) που προέκυπτε (Liveing και Dewar, 1915[1880_γ]: 100).

Sprengel. Το ένα άκρο του γυάλινου σωλήνα ήταν γεμάτο με άνυδρο φώσφορο, ενώ αυτό που ήταν ενωμένο με την αντλία ήταν γεμάτο με νιτράσβεστο, ο οποίος εμπόδιζε το χλώριο που σχηματιζόταν να φτάσει στην αντλία. Για να αφαιρέσουν και τα τελευταία ίχνη του αέρα από το σωλήνα σπινθηρισμού πρώτα τον έβρεξαν με τετραχλωρίδιο και έπειτα τον γέμισαν με αυτό κατά το $\frac{1}{4}$ της χωρητικότητας του. Η αντλία που χρησιμοποιήθηκε ήταν μία ελαφρώς τροποποιημένη εκδοχή της αντλίας Sprengel. Το επάνω μέρος της αποτελούνταν από μία δεξαμενή σε σχήμα σφαιρικού χωνιού, του οποίου η βαλβίδα ήταν μία μακρόστενη γυάλινη ράβδος, που ανεβοκατέβαινε μέσω μίας βίδας. Λίγο χαμηλότερα, ο σωλήνας του χωνιού διευρυνόταν ελαφρώς, έτσι ώστε να χωρέσει μέσα του ένας πολύ λεπτός σωλήνας από πλατίνα που ενωνόταν με το υπόλοιπο τμήμα της αντλίας Sprengel. Με αυτήν την τροποποίηση ελαχιστοποιήθηκε η πιθανότητα να κατέβει μαζί με τον υδράργυρο και αέρας (ό.π.: 103 -105).

Αφού πρώτα άδειασαν το σωλήνα σπινθηρισμού, θέρμαναν το σφαιρικό δοχείο που περιείχε το τετραχλωρίδιο, έως ότου η συσκευή γέμιζε με ατμό τετραχλωριδίου· την ίδια ώρα η αντλία βρισκόταν σε λειτουργία. Εν τω μεταξύ, ο σπινθήρας διαπέρασε στιγμιαία το σωλήνα. Στο φάσμα που προέκυψε δεν εμφανίστηκαν οι ζώνες του «νιτράνθρακα» ούτε όταν παρατηρήθηκε με γυμνό οφθαλμό, ούτε στις φωτογραφίες, όσο κι αν μεταβαλλόταν ο σπινθήρας, όσες φορές κι αν επανέλαβαν το πείραμα. Οι μόνες γραμμές που παρατήρησαν ήταν οι ιώδεις του χλωρίου, οι οποίες εμφανίζονταν φωτεινές, όταν χρησιμοποιούνταν πυκνωτής. Στις φωτογραφίες παρατήρησαν τρεις γραμμές στο υπεριώδες, οι οποίες, όμως, δεν έμοιαζαν με τις ζώνες του «νιτράνθρακα», αφού ούτε σκιασμένες ήταν ούτε η θέση τους συνέπιπτε, εκτός μόνο από τη λιγότερο διαθλαστή από τις τρεις που συνέπιπτε με το μεσαίο μέγιστο της υπεριώδους ομάδας των πέντε ζωνών. Η χρήση του πυκνωτή αύξανε την ένταση των τριών γραμμών και προκαλούσε την εμφάνιση ορισμένων ακόμη, από τις οποίες δύο τριάδες εντοπίστηκαν στην πιο διαθλαστή πλευρά. Δεν κατάφεραν, όμως, να συγκρίνουν τη θέση αυτών των γραμμών με εκείνη των ζωνών του κυανίου, διότι δεν μπόρεσαν να εμφανίσουν τις ζώνες του κυανίου. Συγκρίνοντας αυτό το φάσμα με εκείνο του σπινθήρα σε υδροχλωρικό οξύ, κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι οι τρεις γραμμές ανήκαν στο χλώριο. Οι παρατηρήσεις τους πάνω στο ιώδες μέρος του φάσματος του τετραχλωριδίου συνοδεύονταν από ένα διάγραμμα πάνω στο οποίο αναπαριστανόταν ο γενικός

χαρακτήρας του, χωρίς, όμως, να αναφέρονται οι ακριβείς θέσεις τους σε κλίμακα μηκών κύματος (ό.π.: 105 -106).

Το ίδιο αρνητικό αποτέλεσμα προέκυψε και όταν έβαλαν το τετραχλωρίδιο να βράσει σε λάδι στους 150° C· ενώ η προσθήκη υδρογόνου σε ατμοσφαιρική πίεση δεν άλλαξε τίποτα. Οι ζώνες του «νιτράνθρακα» δεν εμφανίστηκαν, ούτε όταν το πείραμα έγινε με στέρεο τριχλωρίδιο (ό.π.: 106).

Έχοντας, επομένως, δείξει ότι το καθαρό χλωρίδιο του άνθρακα δεν έδινε καμία από τις ζώνες του «νιτράνθρακα», όταν ήταν απολύτως απαλλαγμένο από άζωτο, προχώρησαν να ελέγξουν, αν η προσθήκη αζώτου θα τις εμφάνιζε. Έτσι, αφήνοντας μία πολύ μικρή ποσότητα αέρα να περάσει μέσα στο σωλήνα σπινθηρισμού, είδαν να εμφανίζονται πρώτα οι έξι ιώδεις ζώνες, των οποίων η φωτεινότητα αυξήθηκε αρκετά πολύ γρήγορα, ενώ οι επτά μπλε ζώνες εμφανίστηκαν πολύ καλά λίγο αργότερα (ό.π.).

Θέλοντας να προσδιορίσουν με ακρίβεια την ποσότητα του αζώτου που απαιτούνταν, ώστε να εμφανιστούν οι εν λόγω ζώνες, έκαναν το ακόλουθο πείραμα. Μέσα σε ένα σωλήνα σπινθηρισμού γεμάτο με τετραχλωρίδιο του άνθρακα τοποθέτησαν ένα μικροσκοπικό κομμάτι διχρωμικής αμμωνίας προσεκτικά ζυγισμένο και τυλιγμένο μέσα σε ένα φύλλο πλατίνας. Το πέρασμα του σπινθήρα δεν εμφάνισε κανένα ίχνος των ζωνών του «νιτράνθρακα». Όταν, όμως, αποσυνέθεσαν το άλας διχρωμικού οξέος στα συστατικά του (άζωτο, νερό και οξείδιο χρωμίου), οι έξι ιώδεις ζώνες εμφανίστηκαν πολύ καλά. Από μία ποσότητα περίπου 0,0005 με 0,0006 γραμμάρια άλατος προέκυψε 1/20 του κυβικού εκατοστού άζωτο. Έτσι, για να εμφανιστούν οι ζώνες του «νιτράνθρακα» έπρεπε σε ένα σωλήνα χωρητικότητας 30 κυβικών εκατοστών το τετραχλωρίδιο του άνθρακα να αναμιχθεί με το 1/600 του όγκου του με άζωτο. Αυτό, όμως, που τράβηξε την προσοχή τους και το θεώρησαν σημαντικό ήταν πως η είσοδος του αζώτου δεν οδήγησε στην εμφάνιση των γραμμών στιγμιαία, αλλά σταδιακά «σαν να ήταν αναγκαίο να σχηματιστεί μία συγκεκριμένη ποσότητα της ένωσης του ‘νιτράνθρακα’ υπό την επίδραση της ηλεκτρικής εκκένωσης και να συσσωρευτεί, προτού εμφανιστεί το φάσμα της» (ό.π.: 106 – 107).

Πειραματιζόμενοι και με άλλες ενώσεις του άνθρακα, εκτός του τετραχλωριδίου, όπως για παράδειγμα με διθειούχο άνθρακα που είχε βράσει μέσα σε λάδι στους 200° C ή με βενζίνη ή ακόμη και με ναφθαλίνη, την οποία χειρίστηκαν, όπως ακριβώς το τετραχλωρίδιο, οι ζώνες του «νιτράνθρακα» δεν εμφανίστηκαν, όσο κι αν μετέβαλλαν την εκκένωση, παρά μόνο, όταν ράγισε ο σωλήνας και μπήκε μέσα

αέρας. Μόλις, όμως, ο αέρας απομακρύνθηκε, οι ζώνες εξαφανίστηκαν και πάλι. Οι ζώνες δεν εμφανίστηκαν, ούτε και στο μίγμα ναφθαλίνης με βενζίνη (ό.π.: 107).

Οι Liveing και Dewar θέλοντας να ελέγξουν πειραματικά την διαπίστωση του Watts ότι οι ζώνες του «νιτράνθρακα» εμφανίζονταν στο φάσμα του σπινθήρα που περνούσε μέσα από οξείδιο του άνθρακα σε ατμοσφαιρική πίεση, όχι όμως και σε χαμηλές πιέσεις, επανέλαβαν το πείραμά του (ό.π.: 108).

Χρησιμοποίησαν την ίδια πειραματική διάταξη που είχαν χρησιμοποιήσει στα πειράματα με το τετραχλωρίδιο του άνθρακα με τη διαφορά ότι προσέθεσαν ένα δοχείο που περιείχε ξηρό μυρμηκικό νάτριο, το οποίο ήταν συνδεδεμένο με ένα σφαιρικό χωνί που περιείχεθειϊκό οξύ. Το οξείδιο του άνθρακα που προέκυπτε ως προϊόν αντίδρασης των δύο ουσιών κατευθυνόταν μέσω ενός σωλήνα που περιείχε αμίαντο για τον εγκλωβισμό των σταγονιδίων που σχηματίζονταν στην υπόλοιπη διάταξη. Στο φάσμα του σπινθήρα φάνηκαν καλά οι έξι ιώδεις ζώνες, ενώ οι επτά μπλε ζώνες εμφανίστηκαν αμυδρά. Όσο, όμως, ο αέρας αποβάλλονταν σταδιακά οι μπλε ζώνες εξαφανίστηκαν τελείως και οι ιώδεις εξασθένησαν πάρα πολύ. Η εισαγωγή στο δοχείο μιας φυσαλίδας αέρα που είχε το 1/400 του όγκου του αερίου έκανε τις ζώνες να επανεμφανιστούν φωτεινά. Όταν άφησαν το οξείδιο του άνθρακα να εισέλθει εκ νέου, οι ζώνες άρχισαν να εξασθενούν βαθμιαία, ενώ η φωτεινότητά τους αύξανε σημαντικά κάθε φορά που προσέθεταν οξύ. Όσο η ροή του οξειδίου συνεχιζόταν, χωρίς νέα προσθήκη οξέος, οι ζώνες άρχισαν και πάλι να εξασθενούν. Έλεγχος του οξέος έδειξε ότι περιείχε μία μικρή ποσότητα οξειδίων του αζώτου, τα οποία παρά την εξαιρετικά μικρή τους ποσότητα, αύξαναν αισθητά τη φωτεινότητα των ζωνών του 'νιτράνθρακα' (ό.π.: 108-109).

Για να μπορέσουν να αποβάλλουν όλο τον αέρα από τη συσκευή, παρήγαγαν το οξείδιο του άνθρακα από ένα μίγμα καθαρού και ξηρού οξαλικού καλίου και ασβέστη στο 1/4 του βάρους του, το οποίο προηγουμένως είχε θερμανθεί για λίγο, ώστε να αποβάλλει τα ίχνη της αμμωνίας. Αφού πρώτα αφαίρεσαν όλο τον αέρα από τη συσκευή με μία αντλία Sprengel, θέρμαναν το οξαλικό άλας και όλη η συσκευή γέμισε με οξείδιο του άνθρακα, το οποίο αφαίρεσαν με την αντλία και έπειτα, ξαναθερμαίνοντας περισσότερο οξαλικό άλας ξαναγέμισαν τη συσκευή με οξείδιο του άνθρακα και το άφησαν να περάσει για λίγο μέσα από την αντλία. Όταν χαμήλωσαν τη θερμοκρασία, πέρασε ο σπινθήρας. Όσο κι αν μετέβαλαν τον σπινθήρα, δεν μπόρεσαν να παρατηρήσουν κανένα ίχνος των ζωνών του «νιτράνθρακα». Οι συγκεκριμένες ζώνες δεν εμφανίστηκαν ούτε όταν μείωσαν την

πίεση του αερίου σε 1 ίντσα του υδραργύρου. Το αποτέλεσμα παρέμεινε το ίδιο, όσες φορές κι αν επανέλαβαν το πείραμα, γεγονός που τους οδήγησε στο συμπέρασμα ότι το οξείδιο του άνθρακα, όταν δεν περιείχε καθόλου άζωτο, δεν παραγόταν το φάσμα του «νιτράνθρακα», ούτε στην ατμοσφαιρική, ούτε και σε μικρότερη πίεση. Οι Liveing και Dewar απέδωσαν τα αποτελέσματα του Watts σε ακαθαρσίες που προέρχονταν από το θειϊκό οξύ και τη σιδηροκυανίδη που είχε χρησιμοποιήσει για να πάρει το οξείδιο του άνθρακα. Άλλωστε, και οι ίδιοι, όταν χρησιμοποίησαν σιδηροκυανίδη είδαν τις ζώνες του «νιτράνθρακα» ευδιάκριτα. Κατ' επέκταση αναιρούνταν και το συμπέρασμα του Watts ότι οι συγκεκριμένες ζώνες ανήκαν στο φάσμα του στοιχείου του άνθρακα (ό.π.: 109).

Εν συνεχεία οι Liveing και Dewar επανέλαβαν τα πειράματα των Ångström και Thalén στο άζωτο και το αέριο του ανθρακικού οξέος. Για τις ανάγκες αυτών των πειραμάτων χρησιμοποίησαν ένα μεγάλο γυάλινο σωλήνα στο ένα άκρο του οποίου είχαν τοποθετήσει ένα φακό από χαλαζία και στο άλλο ένα φελλό. Μέσα από το φελλό περνούσαν δύο σύρματα πλατίνας στην άκρη των οποίων είχαν στερεωθεί μικρά κομμάτια καθαρού άνθρακα κωνικού σχήματος, καθώς, επίσης, και δύο στενοί γυάλινοι σωλήνες, από τους οποίους ο ένας έφτανε μέχρι το άλλο άκρο του μεγάλου σωλήνα και χρησίμευε στην εισαγωγή του αερίου. Ο άλλος ήταν κοντός και χρησίμευε για να βγαίνει το αέριο. Το πρώτο αέριο με το οποίο πειραματίστηκαν ήταν το άζωτο. Αφού γέμισαν το σωλήνα με αυτό πέρασαν το σπινθήρα και είδαν, όπως και οι Ångström και Thalén πριν από αυτούς, τις ζώνες του «νιτράνθρακα» να εμφανίζονται καθαρά γύρω από τους πόλους του άνθρακα και να παραμένουν ορατές, όσο κι αν μεταβαλλόταν ο σπινθήρας. Οι ζώνες εξακολουθούσαν να φαίνονται ακόμη και όταν χρησιμοποιήθηκε ένας πυκνωτής μέτριου μεγέθους. Στις φωτογραφίες του φάσματος φάνηκαν, όχι μόνο οι ιώδεις και υπεριώδεις ζώνες του «νιτράνθρακα», αλλά και εκείνες κοντά στο N και το P. Αντικαθιστώντας, όμως, το άζωτο με το αέριο του ανθρακικού οξέος δεν μπόρεσαν να εντοπίσουν καμία από τις ζώνες, ούτε με γυμνό οφθαλμό, ούτε στις φωτογραφίες. Σε όλα, ωστόσο, τα πειράματα τους εμφανιζόταν σε σταθερή βάση οι ζώνες του υδρογονάνθρακα· κάτι που οι Liveing και Dewar απέδωσαν στη μεγάλη δυσκολία του να απομακρύνει κανείς από τους φασματικούς σωλήνες ακόμη και το παραμικρό ίχνος του υδρογόνου και των ενώσεών του (ό.π.: 110 – 111).

Τα παραπάνω πειράματα οδήγησαν τους Liveing και Dewar στο συμπέρασμα ότι οι σκιασμένες ζώνες που εμφανίζονταν στο πιο διαθλαστό τμήμα του φάσματος

φλόγας του κυανίου ανήκαν σε μία ένωση του άνθρακα με το άζωτο και όχι στον ατμό του ίδιου του άνθρακα. Δεν θα μπορούσαν, άλλωστε, να ανήκουν στον ατμό του άνθρακα, αφού ο άνθρακας που δεν σχημάτιζε ένωση με κάποια ουσία, απαιτούσε θερμοκρασία πολύ υψηλότερη από αυτή του τόξου, πόσο μάλλον δε από εκείνη της φλόγας του κυανίου, για να ατμοποιηθεί. Στη θερμοκρασία του ηλεκτρικού τόξου ο άνθρακας δεν βρισκόταν παρά μόνο στην αρχή της τήξης. Δεν παρέλειψαν, επιπλέον, να σημειώσουν ότι, αν δεν υπήρχαν περιπτώσεις στις οποίες εμφανίζονταν οι συγκεκριμένες ζώνες, ενώ το άζωτο υποτίθεται ότι απουσίαζε, το συμπέρασμά τους θα τύγχανε καθολικής αποδοχής. Ισχυρίστηκαν, ωστόσο, ότι «ακόμη κι αν οι ενδείξεις ήταν λιγότερο πειστικές απ' ότι είναι, θα ήταν εξίσου βιαστικό και παράλογο, εξαιτίας της εμφάνισης των ζωνών του «νιτράνθρακα» σε μία περίπτωση που το άζωτο θεωρείται, χωρίς να είναι αποδεδειγμένο, ότι απουσιάζει να συμπεράνουμε ότι δεν οφείλονται στον «νιτράνθρακα», όπως θα ήταν να αρνηθούμε ότι οι γνωστές κίτρινες γραμμές οφείλονται στο νάτριο, επειδή έχουν εμφανιστεί σε περιπτώσεις στις οποίες το νάτριο υποτίθεται ότι απουσίαζε» και δήλωσαν ότι το επιχείρημά τους «προκρίπτει επαγωγικά από μία πολύ μεγάλη σειρά παρατηρήσεων, οι οποίες οδηγούν σε ένα συμπέρασμα και δύσκολα επιδέχονται οποιασδήποτε άλλης εξήγησης» (ό.π.: 111 – 112).

Σε αυτό το σημείο της έρευνάς τους πάνω στα ραβδωτά φάσματα του άνθρακα, οι Liveing και Dewar εκτίμησαν πως η πλήρης καταγραφή του γραμμικού φάσματος του στοιχείου του άνθρακα ήταν αναγκαία για να καταλάβουν τον τρόπο με τον οποίο τα ραβδωτά φάσματα συσχετίζονταν με το απλό φάσμα αυτού του στοιχείου. Καθώς το ορατό φάσμα του άνθρακα αποτελείται από έντεκα γραμμές είχε ήδη περιγραφεί από τους Ångström και Thalén, οι έρευνες των Liveing και Dewar επικεντρώθηκαν στην καταγραφή των υπεριωδών γραμμών του. Η πειραματική διάταξη αποτελούνταν από ένα μεγάλο επαγωγικό πηνίο συνδεδεμένο με μία μεγάλη λουγδουνική λάγνηνο και από ηλεκτρόδια καθαρού γραφίτη³⁸. Ο

³⁸ Οι Liveing και Dewar επεσήμαναν ότι παρά το καθαρισμό που υπέστη ο γραφίτης στις φωτογραφίες του σπινθήρα, εξακολουθούσαν να εμφανίζονται πολύ καθαρά γραμμές από μαγνήσιο και σίδηρο. Αναγνωρίζοντας τη δυσκολία του εγχειρήματος του καθαρισμού μιας ουσίας απ' όλες τις ακαθαρσίες, επέστησαν την προσοχή σε οποίον έβγαζε συμπεράσματα που εξαρτώνταν από την υπόθεση της χημικής καθαρότητας των υλικών που χρησιμοποιούνταν. Παραδέχτηκαν πως παρά τον καθαρισμό στον οποίο υπέβαλαν τον γραφίτη στις φωτογραφίες του σπινθήρα εξακολουθούσαν να εμφανίζονται γραμμές του μαγνησίου και του σιδήρου, τις οποίες απέδωσαν στα οξείδια αυτών των μετάλλων που υπήρχαν στη σκόνη του εργαστηρίου, η οποία ήταν γνωστό ότι ήταν πλούσια σε ενώσεις του νατρίου. Ειδικότερα, στο Cambridge όπου το νερό, το έδαφος και τα τούβλα περιείχαν σημαντικές ποσότητες λιθίου, σχεδόν πάντα εμφανίζονταν ίχνη αυτού του στοιχείου (Liveing και Dewar, 1915[1882β]: 179).

σπινθήρας πέρασε ανάμεσα στους πόλους μέσα σε μία ατμόσφαιρα από διάφορα αέρια, όπως αέρας, αέριο του ανθρακικού οξέος, υδρογόνο και φωταέριο (Liveing και Dewar, 1915[1982β]: 178 – 179).

Για τη μέτρηση των μηκών κύματος των γραμμών του άνθρακα χρησιμοποιήθηκε ένα φράγμα περίθλασης του Rutherford με 17.296 γραμμές ανά ίντσα. Οι Liveing και Dewar έδωσαν, επίσης, μία λεπτομερή περιγραφή του τρόπου με τον οποίο έγιναν οι μετρήσεις. Αφού πρώτα κέντραραν την πανοραμική διόπτρα και το τηλεσκόπιο του γωνιόμετρου, ρύθμισαν το πλέγμα παρεκτροπής, ώστε να βρίσκεται σχεδόν σε ορθή γωνία με τον άξονα της διόπτρας. Η φωτογραφική πλάκα είχε τοποθετηθεί στη θέση του προσοφθάλμιου φακού πάνω στο τηλεσκόπιο και μπορούσε, έτσι, να περιστρέφεται γύρω από ένα άξονα, ο οποίος σχεδόν συνέπιπτε με τον οπτικό άξονα του τηλεσκοπίου. Με τη μέθοδο της παρεμβολής ανάμεσα στις γραμμές καδμίου ή άλλες γραμμές γνωστού μήκους κύματος κατάφεραν να πάρουν το κατά προσέγγιση μήκος κύματος μίας γραμμής και έπειτα ρύθμισαν το τηλεσκόπιο στη γωνία που αντιστοιχούσε σε αυτό για το φάσμα τέταρτης τάξης. Καλύπτοντας με ένα φωτοφράχτη το κάτω μέρος της σχισμής του τηλεσκοπίου, η πλάκα εκτέθηκε στο φως που έρχονταν από το επάνω μέρος της σχισμής εντυπώνοντας, κατ' αυτόν τον τρόπο, την εικόνα της γραμμής στο κάτω μέρος της φωτογραφικής πλάκας. Εν συνεχεία, περιέστρεφαν την πλάκα κατά 180° , ώστε το κάτω μέρος της να έρθει επάνω και εκθέτοντάς την στην ακτινοβολία του φωτός για δεύτερη φορά κατάφεραν να εντυπώσουν πάνω στην ίδια πλάκα δύο εικόνες της ίδιας γραμμής. Χρησιμοποιώντας ένα μικρόμετρο μέτρησαν την απόσταση ανάμεσα στις δύο γραμμές, την μετέτρεψαν σε μονάδα μέτρησης της γωνίας και είτε προσθέτοντας, είτε αφαιρώντας την τιμή αυτή από την ένδειξη του κύκλου [του φράγματος περίθλασης] την ακριβή απόκλιση της ακτίνας που παρήγαγε την υπό παρατήρηση γραμμή. Έπειτα τράβηξαν μία ακόμη φωτογραφία της ίδιας γραμμής με τον ίδιο τρόπο με τη διαφορά ότι αυτή τη φορά το τηλεσκόπιο είχε τοποθετηθεί στην αντίστοιχη γωνία, αλλά από την άλλη μεριά της πανοραμικής διόπτρας. Επαναλαμβάνοντας αυτή τη διαδικασία τρεις ή τέσσερις φορές για κάθε γραμμή καθόρισαν το μέσο μήκος κύματος των εξής γραμμών του άνθρακα: 2296.5, 2478.3, 2509.0, 2511.9, 2836.3 και 2837.3. Σε όλες τις φωτογραφίες που τράβηξαν τα τέσσερα πρώτα ψηφία καθενός από τα παραπάνω μήκη κύματος ήταν τα ίδια, γεγονός που έκανε τους Liveing και Dewar να τα θεωρήσουν ως ακριβή. Δεν συνέβη, όμως, το ίδιο και με τα δεκαδικά ψηφία στα οποία υπήρχαν αποκλίσεις από φωτογραφία σε φωτογραφία. Για τον

υπολογισμό των μηκών κύματος των υπολοίπων γραμμών του άνθρακα χρησιμοποίησαν τη μέθοδο της παρεμβολής ανάμεσα στις γραμμές του άνθρακα που είχαν ήδη μετρήσει και σε εκείνες του σιδήρου, των οποίων τα μήκη κύματος είχαν μετρήσει με τον ίδιο τρόπο που μέτρησαν τις γραμμές του άνθρακα. Η μέτρηση έγινε σε φωτογραφίες που είχαν παρθεί μέσα από μία συστοιχία τριών πρισμάτων, από τα οποία τα δύο πρώτα ήταν των 30° και το τρίτο των 60° (ό.π.: 179 – 181).

Οι Liveing και Dewar έδωσαν τον ακόλουθο πίνακα υπεριώδων γραμμών του άνθρακα, τον οποίο συνόδευσαν με μία κλίμακα μέτρησης της έντασής τους στην οποία το 1 αντιπροσώπευε το μεγαλύτερο βαθμό έντασης και το 10 το μικρότερο. Τον πίνακα ακολουθούσαν, επίσης, και σχόλια που αφορούσαν στο χαρακτήρα της κάθε γραμμής. Το υπεριώδες φάσμα του άνθρακα αποτελούνταν, λοιπόν, από τις εξής γραμμές: 3919.3 διάχυτη με βαθμό έντασης 2· 3876.5 διάχυτη με βαθμό έντασης 4· 2995.0 πολύ διάχυτη με βαθμό έντασης 4· 2968.0 πολύ διάχυτη με βαθμό έντασης 5· 2837.2 με βαθμό έντασης 2· 2836.3 με βαθμό έντασης 2· 2746.5 πολύ διάχυτη με βαθμό έντασης 3· 2733.2 πολύ διάχυτη με βαθμό έντασης 6· 2640.7 πολύ διάχυτη με βαθμό έντασης 4· 2541.5 με βαθμό έντασης 6· 2528.2 με βαθμό έντασης 5· 2523.6 με βαθμό έντασης 5· 2518.7 με βαθμό έντασης 5· 2515.8 με βαθμό έντασης 4· 2514.0 με βαθμό έντασης 5· 2511.9 με βαθμό έντασης 2· 2509.0 με βαθμό έντασης 3· 2506.6 με βαθμό έντασης 5· 2478.3 με βαθμό έντασης 1· 2296.5 με βαθμό έντασης 3 (ό.π.: 182).

Πρόσθεσαν, επίσης, ότι όταν ο σπινθήρας περνούσε μέσα από μία ατμόσφαιρα από αέρα, εκτός από τις γραμμές του άνθρακα εμφανιζόταν και η ομάδα των έξι ραβδώσεων του κυανίου, οι οποίες στο μπλε ήταν πολύ ευδιάκριτες. Εμφανίζονταν, επίσης, έντονα και οι γραμμές ανάμεσα στο K και στο L, καθώς επίσης και εκείνες κοντά στο N. Αντιθέτως, μέσα σε αέριο ανθρακικού οξέος εξαφανίζονταν εντελώς (ό.π.).

Έχοντας, πλέον, το πλήρες φάσμα του ίδιου του άνθρακα, οι Liveing και Dewar επέστρεψαν στη μελέτη τους του ραβδωτού φάσματος του κυανίου με σκοπό να καταγράψουν τις διάφορες μεταβολές που υφίστατο η ένταση του στο τόξο κάτω από διαφορετικές συνθήκες, αλλά και να ελέγξουν πειραματικά την άποψη που είχαν εκφράσει προηγουμένως ότι ο ατμός του άνθρακα δεν εμφανιζόταν στο τόξο και τη φλόγα.

Η πρώτη παράμετρος που εξέτασαν ήταν η ατμόσφαιρα μέσα από την οποία περνούσε το τόξο. Αφήνοντας να περάσει ανθρακικό οξύ μέσα σε μία διάταξη όμοια με εκείνη που χρησιμοποίησαν στα πειράματά τους στις ενώσεις του άνθρακα,

παρατήρησαν την τριάδα ζωνών που ξεκινούσε γύρω στο 4380, καθώς και κάποια ίχνη των άλλων ζωνών του κυανίου στο 4218 και 3883³⁹. Αντικαθιστώντας το ανθρακικό οξύ με αέρα η τριάδα των ζωνών εξασθενούσε πολύ, ώστε μερικές φορές δεν ήταν καν ορατή. Αντιθέτως, οι ζώνες στο 4218 και 3883 γίνονταν πολύ έντονες. Στο υδρογόνο η τριάδα εμφανιζόταν πολύ καλά, ενώ οι ζώνες στο 4218 εξαφανίζονταν και η ομάδα των υπεριωδών ζωνών ήταν μόλις ορατή. Πολύ έντονα, όμως, φαινόταν και η ζώνη του υδρογονάνθρακα, η οποία εμφανιζόταν μαζί με τη ζώνη του κυανίου (Liveing και Dewar, 1915[1982_η]: 235). Μείωση της πίεσης του εκάστοτε αερίου σε μία ίντσα περίπου του υδραργύρου προκάλεσε στον αέρα την εμφάνιση της μπλε ομάδα των υδρογονανθράκων, όλων των ζωνών του κυανίου και μια σειρά από γραμμές αζώτου κοντά στο Η. Παρατηρήθηκαν, επίσης, μια σειρά από γραμμές σιλικόνης, των οποίων τα προσεγγιστικά μήκη κύματος ήταν 2434.8 (η οποία δεν εμφανιζόταν στον σπινθήρα), 2506.6, 2514.1, 2515.8, 2518.8, 2523.9, 2528.1, 2881.1 (η οποία, επίσης, δεν εμφανιζόταν στον σπινθήρα). Εμφανίστηκε ακόμη και η πιο έντονη γραμμή του άνθρακα με μήκος κύματος γύρω στο 2478.3⁴⁰. Στο ανθρακικό οξύ εμφανίστηκαν έντονα η τριπλή ομάδα των γραμμών, ενώ οι άλλες εξασθένησαν σημαντικά. Στο υδρογόνο η τριάδα εξαφανίστηκε, ενώ εμφανίστηκε η ζώνη του υδρογονάνθρακα στο 4310, η οποία συνήθως δεν ήταν ορατή στο φάσμα του τόξου. Παράλληλα εμφανίστηκαν και κάποιες άλλες γραμμές, όπως η 2506 της σιλικόνης και οι 2508, 2836.3 και 2837.2 του άνθρακα. Η εμφάνιση των δύο τελευταίων γραμμών παρουσίαζε ενδιαφέρον σύμφωνα με τους Liveing και Dewar, γιατί επρόκειτο για γραμμές του σπινθήρα, οι οποίες, συνήθως, δεν εμφανίζονταν στο τόξο. Όταν το τόξο παραγόταν από ένα μηχάνημα De Meritens, εμφανιζόταν μόνιμα η γραμμή C του υδρογόνου, ενώ όταν παραγόταν από ένα μηχάνημα Siemens, αυτή η γραμμή εμφανιζόταν μόνο, όταν διακοπτόταν η επαφή των πόλων (ό.π.: 236 – 237).

³⁹ Στον σπινθήρα, όμως, οι ζώνες του κυανίου δεν εμφανίζονταν. Μόνο πέντε ζώνες γίνονταν ορατές ανάμεσα στις γραμμές S και N του ηλιακού φάσματος, τις οποίες απέδωσαν στο ανθρακικό οξύ ή το οξείδιο του άνθρακα, αν και παραδέχονταν ότι δεν τις έχουν παρατηρήσει στη φλόγα του οξειδίου του άνθρακα. Όταν, όμως, ο σπινθήρας πέρασε μέσα από άζωτο, οι ζώνες του κυανίου, αν και αμυδρές, εμφανίζονταν όλες (Liveing και Dewar, 1915[1882_η]: 235).

⁴⁰ Η γραμμή αυτή δεν εμφανιζόταν στο φάσμα σπινθήρα μέσα σε κυάνιο σε χαμηλή πίεση, γεγονός για το οποίο οι Liveing και Dewar εξέφρασαν την απορία τους σε μία υποσημείωση με ημερομηνία 10 Ιουλίου 1882. Δεδομένης της εμφάνισης της συγκεκριμένης γραμμής στη φλόγα του κυανίου, η μόνη εξήγηση για την απουσία της από το φάσμα του σπινθήρα, κατά τους Liveing και Dewar ήταν ο επιλεκτικός χαρακτήρας της εκκένωσης που «στο πέρασμά της φωτίζει ορισμένες μόνο από τις ουσίες που είναι παρούσες· ή διαφορετικά ότι η ποσότητα του ατμού του άνθρακα που είναι παρούσα κάθε στιγμή είναι τόσο μικρή ώστε δεν προκαλείται κάποιο αισθητό αποτέλεσμα πάνω στη φωτογραφική πλάκα» (Liveing και Dewar, 1915[1882_η]: 239).

Κατά τους Liveing και Dewar, η εμφάνιση των γραμμών του άνθρακα αποτελούσε απόδειξη της ύπαρξης σε χαμηλή, αλλά συγκεκριμένη, πίεση ατμού του άνθρακα στην εκκένωση του τόξου. Σ' αυτό το γεγονός απέδωσαν, επιπροσθέτως, την ευκολία με την οποία ο άνθρακας ενωνόταν με το υδρογόνο και το άζωτο σ' αυτές τις συνθήκες. Ένα άλλο χαρακτηριστικό του συγκεκριμένου φάσματος ήταν η παντελής απουσία των έντονων, αλλά λιγότερο διαθλαστών γραμμών, όπως η 4266 στο μπλε, την ίδια στιγμή που οι περισσότεροι διαθλαστές γραμμές ήταν ορατές. Αυτό το γεγονός αποδόθηκε από τους Liveing και Dewar στον σύντομο χρόνο έκθεσης των φωτογραφικών πλακών και πίστευαν πως μία παρατεταμένη έκθεση θα ήταν αρκετή για να εμφανιστούν κάποιες από τις γραμμές που έλειπαν (ό.π.: 236 – 237).

Παρατηρώντας με γυμνό οφθαλμό το φάσμα τόξου σε μεγέθυνση είδαν ότι οι πιο διαθλαστές ομάδες του κυανίου συγκεντρώνονταν κοντά στον θετικό πόλο, ενώ μία σειρά από ραβδώσεις παρατηρούνταν στο κόκκινο. Όταν, όμως, το τόξο ήταν σταθερό το φάσμα κυανίου ήταν μόνιμα ορατό στον αρνητικό πόλο, ενώ οι ζώνες του υδρογονάνθρακα δεν εμφανίστηκαν καθόλου. Σε ένα λέβητα μαγνησίου οι ζώνες του κυανίου φαίνονταν και μάλιστα έντονα. Οι ζώνες του υδρογονάνθρακα δεν εμφανίζονταν παρά μόνο όταν εισήλθε στη διάταξη αέρας ή ανθρακικό οξύ. Ακόμη και η φωτεινότητα των ζωνών του υδρογονάνθρακα ήταν περισσότερο ευμετάβλητη από εκείνη των ζωνών του κυανίου, γεγονός που φανέρωνε τη θετική επίδραση του μαγνησίου στη σταθερότητα του κυανίου. Παρατήρησαν, επίσης, ότι η αύξηση της έντασης του φάσματος του υδρογονάνθρακα προκαλούσε αδιαμφισβήτητα αύξηση τόσο της φωτεινότητας, όσο και του αριθμού των ζωνών του κυανίου που ήταν ορατές, κάτι που οι Liveing και Dewar απέδωσαν στη χημική αλληλεπίδραση ανάμεσα στην ασετιλίνη, το άζωτο και το υδροκυανικό οξύ. Δεν παρέλειψαν, ακόμη, να επισημάνουν την ύπαρξη μιας ουσιαστικής σχέσης ανάμεσα στο υδρογόνο και την εμφάνιση του φάσματος του υδρογονάνθρακα, ανάλογη με εκείνη του αζώτου και των ζωνών του κυανίου, αφού το φάσμα του υδρογονάνθρακα εμφανιζόταν αμέσως μόλις υγραινόταν ένα από τους δύο πόλους του μαγνησίου (ό.π.: 237 – 238).

Η επόμενη παράμετρος που εξέτασαν ήταν τα διάφορα υγρά και η επίδρασή τους στο φάσμα του τόξου. Το νερό και η γλυκερίνη επιδρούσαν αρνητικά στην εμφάνιση του φάσματος του κυανίου. Στην πρώτη περίπτωση εμφανιζόταν μόνο το φάσμα του υδρογονάνθρακα, ενώ εκείνο του κυανίου δεν γινόταν ορατό ούτε όταν προστέθηκε στο νερό αμμωνία ή νιτρικό κάλιο, αν και κάτω από αυτές τις συνθήκες η μεγάλη ένταση του συνεχούς φάσματος καθιστούσε την ορθότητα των

παρατηρήσεων αβέβαιη. Στη δεύτερη περίπτωση, μόνο η προσθήκη νιτροβενζολίου έκανε τις τρεις γραμμές γύρω στο 4380 να εμφανιστούν πάνω στο συνεχές φάσμα, γεγονός που επιβεβαίωσε περαιτέρω τα αποτελέσματα των παρατηρήσεων τους μέσα σε διαφορετικά αέρια σχετικά με τον ευμετάβλητο χαρακτήρα της έντασης των συγκεκριμένων γραμμών του φάσματος του κυανίου (ό.π.: 238).

Οι παρατηρήσεις για την ένταση του φάσματος κυανίου κάτω από διαφορετικές συνθήκες ολοκληρώθηκαν με τα πειράματα, τα οποία διεξήγαγαν μέσα σε τριχοειδείς σωλήνες κενού, οι οποίοι είχαν τη δυνατότητα να αυξάνουν τη φωτεινότητα του φάσματος σε σχέση με τους απλούς σωλήνες κενού διευκολύνοντας την εμφάνιση γραμμών που διαφορετικά δεν θα ήταν ορατές. Σε κάποιους σωλήνες προσέθεσαν βενζόλιο και σε άλλους διάλυμα βενζολίου με ναφθαλίνη, ενώ πήραν κάθε προφύλαξη, ώστε να απομακρύνουν κάθε ίχνος αζώτου. Το αποτέλεσμα ήταν η πλήρης απουσία του φάσματος του κυανίου. Οι ζώνες του κυανίου εμφανίζονταν μονάχα ως αποτέλεσμα κάποιου σταξίματος ή ραγίσματος του γυαλιού του σωλήνα μετά από ολόημερη παρατήρηση (ό.π.: 238 – 239).

Εκτός από τις συνθήκες που προκαλούσαν την μεταβολή της έντασης του φάσματος του κυανίου, οι Liveing και Dewar ερεύνησαν, επίσης, τις συνθήκες εκείνες που ευνοούσαν την εμφάνιση αυτού του φάσματος στη σχετικά χαμηλή θερμοκρασία της φλόγας. Περιμένοντας να δουν αυτό το φάσμα στις φλόγες των οργανικών ενώσεων που περιείχαν άζωτο, πειραματίστηκαν αρχικά με υδρογόνο που είχε περάσει μέσα από υδροχλωρικό οξύ, καθώς και με αλκοόλες που περιείχαν νιτροβενζόλιο ή νιτρώδες αιθύλιο. Σε καμία από τις δύο περιπτώσεις, όμως, δεν εμφανίστηκε στο φάσμα φλόγας το φάσμα του κυανίου. Για να εξηγήσουν αυτή την αποτυχία, οδηγήθηκαν στην εξέταση των χημικών αντιδράσεων που λάμβαναν χώρα κατά την καύση, ώστε να εξακριβώσουν ποιες από αυτές ευνοούσαν τη δημιουργία υδροκυανικού οξέος και ποιές όχι. Διαπίστωσαν ότι το υδροκυανικό οξύ δεν παραγόταν στις εξής περιπτώσεις: στην καύση φωταερίου με οξυγόνο, ακόμη κι αν το φωταέριο είχε περάσει προηγουμένως μέσα από ένα διάλυμα αμμωνίας· στην καύση οξειδίου του άνθρακα αναμεμιγμένου με αμμωνία· στην καύση υδρογόνου αναμεμιγμένου με λίγο ανθρακικό οξύ και αμμωνία. Αντιθέτως, το υδροκυανικό οξύ παραγόταν, και κατά συνέπεια εμφανιζόταν το φάσμα του κυανίου, στη φλόγα των ακόλουθων αντιδράσεων: όταν το υδρογόνο περνούσε μέσα από ένα διάλυμα αμμωνίας αναμεμιγμένο είτε με χλωροφόρμιο, είτε με τετραχλωρίδιο του άνθρακα, είτε με διθειούχο άνθρακα, είτε με πικολίνη· όταν μέσα σε ένα πορσελάνινο σωλήνα

θερμαινόταν ένα μίγμα από οξείδιο και αμμωνία· και όταν η αμμωνία ή ο ατμός του χλωριδίου του αμμωνίου περνούσε πάνω από ένα απολύτως καθαρό λευκοπυρωμένο γραφίτη (ό.π.: 239 – 240).

Οι Liveing και Dewar υποστήριζαν ότι προϋπόθεση για το σχηματισμό του υδροκυανικού οξέος ήταν η αντίδραση να γίνει σε εκείνο το στάδιο της καύσης κατά το οποίο παραγόταν ελεύθερος άνθρακας ή πυκνοί ατμοί υδρογονάνθρακα που περιείχαν ελάχιστο υδρογόνο, διότι ήταν σε αυτό το στάδιο που η αμμωνία αντιδρούσε με τον άνθρακα. Θεωρούσαν, ωστόσο, πολύ πιθανό, εξαιτίας των διασπάσεων που συνέβαιναν στις φλόγες, μικρή ποσότητα υδροκυανικού οξέος να υπήρχε και σε κάποιες από τις φλόγες στις οποίες δεν εμφανιζόταν το φάσμα του κυανίου. Για του λόγου το αληθές οι Liveing και Dewar κατέφυγαν στη φασματοσκοπική εξέταση της φλόγας του φωταερίου, την οποία αυτή τη φορά παρατήρησαν, όχι με γυμνό οφθαλμό, όπως προηγουμένως, αλλά από φωτογραφίες που έβγαλαν μέσα από μία σειρά από πρίσματα χαλαζία και ασβεστίτη μετά από παρατεταμένη έκθεση. Διαπίστωσαν ότι το φωταέριο που τροφοδοτούνταν με οξυγόνο έδινε μόνο το φάσμα του υδρογονάνθρακα μαζί με τις δύο γραμμές κυανίου με μήκη κύματος 3872 και 3890. Όταν, όμως, το φωταέριο περνούσε μέσα από αμμωνία, εμφανίζονταν οι χαρακτηριστικές ομάδες ζωνών του κυανίου στο 3883 και το 4218, από τις οποίες η πιο έντονη ήταν η πιο διαθλαστή. Αυτές οι παρατηρήσεις οδήγησαν τους Liveing και Dewar στο συμπέρασμα ότι το φάσμα του κυανίου μπορούσε να παραχθεί συνθετικά από ενώσεις αζώτου ακόμη και στη χαμηλή, συγκριτικά με εκείνη του τόξου, θερμοκρασία της φλόγας (ό.π.: 240).

Ολοκληρώνοντας τα πειράματά τους πάνω στο φάσμα του κυανίου, επεχείρησαν να απαντήσουν στο ερώτημα εάν στη φλόγα του κυανίου υπήρχε άνθρακας με τη μορφή ατμού, όπως συνέβαινε στην εκκένωση του τόξου. Παρατηρώντας φωτογραφίες του υπεριώδους φάσματος της φλόγας του κυανίου που τροφοδοτούνταν με οξυγόνο, οι οποίες πάρθηκαν μετά από παρατεταμένη έκθεση εντόπισαν μία από τις ισχυρότερες γραμμές άνθρακα, αυτή στο 2478.3 μαζί με ένα ίχνος που θα μπορούσε να ανήκει στο ζεύγος που βρισκόταν στο 2837, αν και ήταν πιο πιθανό να ανήκε σε γραμμή του υδραργύρου. Αυτή η διαπίστωση τους οδήγησε στο να θεωρήσουν, πλέον, αποδεδειγμένο ότι, όπως και στο τόξο, έτσι και στη φλόγα ο άνθρακας υπήρχε με τη μορφή ατμού, αλλά σε πολύ μικρότερο βαθμό (ό.π.: 241).

Έως τώρα οι Liveing και Dewar έκαναν λόγο για το φάσμα της φλόγας του υδρογονάνθρακα, όταν ήθελαν να αναφερθούν στο δεύτερο από τα δύο ραβδωτά

φάσματα του άνθρακα. Αποδεχόμενοι τα συμπεράσματα των Ångström και Thalén θεωρούσαν πως επρόκειτο για το φάσμα του υδρογονάνθρακα της ασετιλίνης. Αυτήν την παραδοχή, όμως, την είχαν στηρίξει μέχρι τότε σε μία σειρά από έμμεσες πειραματικές ενδείξεις και όχι σε στέρεες πειραματικές αποδείξεις, γι' αυτό και στο τελευταίο άρθρο τους σχετικά με τα φάσματα του άνθρακα και των ενώσεών του κατέγραψαν τα αποτελέσματα και τις παρατηρήσεις τους που προέκυψαν από μία σειρά πειραμάτων, τα οποία διεξήγαγαν με σκοπό να εξακριβώσουν την προέλευση του εν λόγω φάσματος (Liveing και Dewar, 1915[1982,]: 255).

Ξεκινούν τα πειράματα θέλοντας να διαπιστώσουν, εάν το φάσμα του υδρογονάνθρακα γινόταν ορατό στο φάσμα σπινθήρα σε χαμηλές θερμοκρασίες. Για τις ανάγκες των πειραμάτων τους χρησιμοποίησαν σωλήνες κενού από τους οποίους είχαν προηγουμένως αφαιρέσει την υγρασία μέχρι του σημείου που οι γραμμές του υδρογόνου δεν ήταν πλέον ορατές στον ηλεκτρικό σπινθήρα. Αρχικά, γέμισαν το σωλήνα με υδρογόνο που περιείχε ένα μικρό ποσοστό κυανίου και στη συνέχεια τον άδειασαν. Παρατηρώντας το φάσμα που προέκυψε είδαν καθαρά τις επτά ραβδώσεις στο μπλε και τις έξι στο ινδικό κυανούν του κυανίου, καθώς και τις γραμμές του υδρογόνου έντονα. Από το φάσμα φλόγας του υδρογονάνθρακα παρατήρησαν μόνο ένα ίχνος της πιο φωτεινής πράσινης γραμμής. Το φάσμα δεν μεταβλήθηκε, ούτε όταν χρησιμοποίησαν λάγνηο, ούτε όταν συνεχίστηκαν οι σπινθηρισμοί. Οι σωλήνες που περιείχαν οξειδίο του άνθρακα έδειξαν, στην αρχή της απάντλησης και όταν ο σπινθήρας είχε μόλις περάσει, μόνο το φάσμα του υδρογονάνθρακα. Όσο η απάντληση προχωρούσε πάνω στο φάσμα του υδρογονάνθρακα εμφανίστηκε εκείνο του οξειδίου του άνθρακα, το οποίο υπερίσχυσε εντελώς του πρώτου, καθώς η φωτεινότητα του αύξανε. Η χρήση λαγήνου στο αρχικό στάδιο της απάντλησης είχε ως αποτέλεσμα την αύξηση της σχετικής φωτεινότητας του φάσματος του υδρογονάνθρακα, τη μείωση εκείνης του φάσματος του οξειδίου του άνθρακα και την έντονη εμφάνιση των γραμμών του οξυγόνου και του άνθρακα. Στο στάδιο της απάντλησης, όμως, κατά το οποίο το φάσμα του υδρογονάνθρακα ήταν πολύ αδύναμο, η χρήση λαγήνου έχει ως αποτέλεσμα την επανεμφάνισή του με τη διαφορά ότι αυτή τη φορά δεν εξασθενούσε το φάσμα του οξειδίου του άνθρακα, ούτε εμφανίζονταν οι γραμμές του άνθρακα. Όταν η λάγνηος χρησιμοποιήθηκε στο στάδιο απάντλησης στο οποίο μόνο το φάσμα του οξειδίου του άνθρακα ήταν ορατό, εμφανίστηκε μερικές φορές, όχι όμως πάντα, το φάσμα του υδρογονάνθρακα, ενώ οι γραμμές του άνθρακα εξακολουθούσαν να φαίνονται καλά. Όταν η απάντληση είχε φτάσει στο σημείο όπου

το φάσμα του υδρογονάνθρακα δεν φαινόταν καθόλου, η απόσταση ανάμεσα στις λωρίδες φωτός στο πλατύ μέρος του σωλήνα ήταν πολύ μεγάλη, ενώ μία μεγάλη ποσότητα μετάλλου αποκολλήθηκε από τα ηλεκτρόδια, τα οποία άρχισαν να ζεσταίνονται γρήγορα από την εκκένωση. Θερμαίνοντας μία μικρή ποσότητα νιτριδίου του χαλκού, η οποία είχε τοποθετηθεί στο άκρο του σωλήνα ξήρανσης, ώστε μία μικρή ποσότητα αζώτου να αναμιχθεί με το ανθρακικό οξείδιο, δεν κατάφεραν να δουν με γυμνό οφθαλμό καμία από τις ραβδώσεις του κυανίου, ούτε και καμιά από τις γραμμές του υδρογόνου. Μόνο στις φωτογραφίες κατάφεραν να δουν καθαρά την υπεριώδη ομάδα ανάμεσα στο K και στο L. Σε ένα μίγμα αζώτου με λίγο κυάνιο εμφανίζονταν καλά οι χαρακτηριστικές ραβδώσεις του κυανίου στο μπλε και στο ινδικό κυανούν, όχι όμως και το φάσμα του υδρογονάνθρακα, ούτε και οι γραμμές του υδρογόνου. Το γεγονός ότι οι γραμμές του άνθρακα δεν εμφανίστηκαν, όταν χρησιμοποιήθηκε λάγηνος, καθώς και το ότι το φάσμα του κυανίου εξακολουθούσε να φαίνεται ακόμα και μετά από συνεχή σπινθηρισμό, οδήγησε τους Liveing και Dewar στη διαπίστωση ότι ο σπινθήρας δεν είχε αποσυνθέσει το κυάνιο. Το ανθρακικό οξείδιο αναμεμιγμένο με μία μικρή ποσότητα αέρα, ο οποίος ούτε είχε στεγνώσει πολύ καλά, ούτε είχε αφαιρεθεί εντελώς, έδωσε τα φάσματα του ανθρακικού οξειδίου, του υδρογονάνθρακα και του κυανίου ταυτόχρονα και τοποθετημένα το ένα πάνω στο άλλο. Η χρήση λαγήνου και μία κάπως μεγαλύτερη απάντληση προκάλεσαν την ταυτόχρονη εμφάνιση των φασμάτων του ανθρακικού οξειδίου, του υδρογονάνθρακα και του άνθρακα. Πειραματιζόμενοι με διθειούχο άνθρακα και τετραχλωρίδιο του άνθρακα στο αρχικό στάδιο της απάντλησης παρατήρησαν το φάσμα του υδρογονάνθρακα, ενώ μετά από μεγαλύτερη απάντληση εμφανίστηκε ένα συνεχές αμυδρό φάσμα ταυτόχρονα με εκείνο του θείου ή του χλωρίου. Όταν, όμως, ο διθειούχος άνθρακας ή το τετραχλωρίδιο του άνθρακα είχε στεγνώσει με άνυδρο φώσφορο και ο αέρας είχε αφαιρεθεί από μέσα τους στο μέγιστο βαθμό, το φάσμα φλόγας του υδρογονάνθρακα γινόταν ορατό και, μάλιστα, ήταν και φωτεινό, όταν ο σπινθήρας παραγόταν χωρίς τη χρήση πυκνωτή και μέσα σε πλατιούς σωλήνες. Στους σωλήνες, τους οποίους είχαν γεμίσει με αέριο ανθρακικό οξύ από ανθρακικό νάτριο που έχει αναφλεγεί και άνυδρο βορικό, εμφανίστηκαν μόνο τα φάσματα του ανθρακικού οξειδίου και του οξυγόνου (ό.π.: 258 – 261).

Εν συνεχεία, εξέτασαν κατά πόσο το φάσμα του υδρογονάνθρακα θα εμφανιζόταν στο φάσμα σπινθήρα διαφόρων ενώσεων του άνθρακα, αλλά σε υψηλές

πίεσεις αυτή τη φορά. Όταν ο σπινθήρας περνούσε ανάμεσα σε ηλεκτρόδια καθαρού γραφίτη μέσα σε υδρογόνο εμφανιζόταν το φάσμα του υδρογονάνθρακα, του οποίου η φωτεινότητα αύξανε, όσο αυξανόταν και η πίεση μέχρι και του σημείου των 20 ατμοσφαιρών. Το φάσμα του υδρογονάνθρακα, μαζί με εκείνο του ανθρακικού οξειδίου, εμφανιζόταν, επίσης, μέσα σε ανθρακικό οξείδιο σε ατμοσφαιρική πίεση και χωρίς τη χρήση πυκνωτή. Όταν, όμως, η πίεση αυξήθηκε, και χωρίς τη χρήση λαγήνου, η φωτεινότητα του φάσματος του υδρογονάνθρακα αυξήθηκε, ενώ το φάσμα του οξειδίου εξασθένησε. Παράλληλα εμφανίστηκε και το γραμμικό φάσμα του άνθρακα. Όταν η πίεση έφτασε στις 22 ½ ατμόσφαιρες, το φάσμα του υδρογονάνθρακα κυριάρχησε και ήταν πολύ έντονο. Τα ίδια φαινόμενα συνέβησαν αντιστρόφως, όταν η πίεση άρχισε να μειώνεται (ό.π.: 261).

Αν και οι Liveing και Dewar παραδέχτηκαν ότι εκ πρώτης όψεως φαινόταν ότι η υψηλή θερμοκρασία ήταν η αιτία της ομοιότητας των αποτελεσμάτων των πειραμάτων σε υψηλές πιέσεις με εκείνα που προέκυψαν στα πειράματα σε χαμηλές πιέσεις και τη χρήση πυκνωτή, αρνήθηκαν την εγκυρότητα μιας τέτοιας εξήγησης επικαλούμενοι το γεγονός ότι στο ανθρακικό οξείδιο σε χαμηλή πίεση εμφανίζονταν ταυτόχρονα τα φάσματα του ανθρακικού οξειδίου, του άνθρακα και του οξυγόνου, όχι όμως και εκείνο της φλόγας του υδρογονάνθρακα. Η εμφάνιση του φάσματος του άνθρακα σ' αυτή τη περίπτωση ήταν δηλωτική μιας υψηλής θερμοκρασίας και έτσι η απουσία του φάσματος του υδρογονάνθρακα έδειχνε ότι η μειωμένη πίεση ήταν ο παράγοντας εκείνος που δεν ευνοούσε τη σταθερότητα του μοριακού δεσμού, όποιος κι αν ήταν αυτός, που έδινε το φάσμα του υδρογονάνθρακα (ό.π.: 262).

Στη συνέχεια των πειραμάτων τους προσπάθησαν να εξακριβώσουν, εάν το φάσμα του υδρογονάνθρακα εμφανιζόταν μέσα σε καλά καθαρισμένο υγρό κυάνιο. Στα προηγούμενα πειράματά τους στη φλόγα του κυανίου είχαν χρησιμοποιήσει αέριο κυανίου στο οποίο απ' όλες τις ζώνες του υδρογονάνθρακα κατάφεραν να διακρίνουν μόνο την πιο φωτεινή πράσινη ζώνη, η οποία εμφανίστηκε αμυδρά. Αυτή τη φορά, χρησιμοποίησαν υγρό κυάνιο, το οποίο είχε πρώτα έρθει σε επαφή με άνυδρο φώσφορο,θειικό οξύ του Nordhausen και κοινό θειικό οξύ για να παράγουν τη φλόγα μέσα σε ξηρό αέρα ή οξυγόνο. Στον ξηρό αέρα εμφανίστηκε αμυδρά η πράσινη γραμμή του υδρογονάνθρακα, ενώ όλες οι ιώδεις ζώνες ήταν πολύ έντονες. Στο οξυγόνο, εμφανίστηκαν ιδιαίτερα φωτεινές όλες οι ζώνες του υδρογονάνθρακα, ενώ η φωτεινότητα του ραβδωτού φάσματος του κυανίου μεταβαλλόταν σημαντικά ανάλογα με τη μεταβολή στην παροχή του οξυγόνου (ό.π.: 262 – 263).

Βάσει των παραπάνω αποτελεσμάτων οι Liveing και Dewar υποστήριξαν ότι το φάσμα του υδρογονάνθρακα πράγματι εμφανιζόταν στην καύση του υγρού κυανίου μέσα σε καθαρό οξυγόνο. Εν τω μεταξύ, απέδωσαν τη μεγάλη αύξηση της έντασης του φάσματος του υδρογονάνθρακα κατά την παρουσία του οξυγόνου στη μεγαλύτερη θερμότητα της φλόγας και όχι στη παρουσία υδρογόνου, του οποίου η ποσότητα ήταν αμελητέα, χάρις στις προφυλάξεις που είχαν πάρει. Δεδομένου αυτού, οι Liveing και Dewar παραδέχτηκαν ότι το φάσμα της φλόγας του υδρογονάνθρακα απαιτούσε μια πιο υψηλή θερμοκρασία για να εμφανιστεί κατά την καύση του κυανίου από αυτή που χρειαζόταν το φάσμα του κυανίου για να γίνει ορατό. Απ' την άλλη μεριά, ήταν γνωστό πως οι δύο ενώσεις του άνθρακα που έδιναν την υψηλότερη θερμοκρασία στην καύση ήταν το κυάνιο και η ασετιλίνη. Συνεπώς, ο παράγοντας που προκάλεσε αυτή την πολύ υψηλή τοπική θερμοκρασία κατά την καύση στο παραπάνω πείραμα δεν μπορούσε, κατά τους Liveing και Dewar, παρά να ήταν ο σχηματισμός της ασετιλίνης (ό.π.: 263 – 264).

5. 6 ΤΟ ΦΑΣΜΑ ΤΟΥ ΝΕΡΟΥ

Το φάσμα του νερού οι Liveing και Dewar το είχαν παρατηρήσει για πρώτη φορά στο πλαίσιο των πειραμάτων τους σχετικά με το φάσμα του άνθρακα, χωρίς, ωστόσο, να είναι σίγουροι για την προέλευσή του. Το φάσμα αυτό ξεκινούσε με δύο έντονες ζώνες στο πιο διαθλαστό άκρο με μήκος κύματος γύρω στο 3062 και το 3068 και εκτεινόταν προς τα επάνω έως το μήκος κύματος γύρω στο 3210. Οι Liveing και Dewar παρατήρησαν ότι το συγκεκριμένο φάσμα εμφανιζόταν καλά στα φάσματα φλόγας του υδρογόνου και των υδρογονανθράκων που καίγονταν σε οξυγόνο, όχι όμως το ίδιο έντονα και στη φλόγα των αερίων που δεν περιείχαν υδρογόνο, όπως το οξείδιο του άνθρακα και το άζωτο που καίγονταν σε υγρό οξυγόνο (Liveing και Dewar, 1915[1980_δ]: 115).

Θέλοντας να εξακριβώσουν, επιπλέον, κάτω από ποιές συνθήκες εμφανιζόταν το εν λόγω φάσμα στον ηλεκτρικό σπινθήρα πειραματίστηκαν με υγρά και στεγνά αέρια. Τοποθέτησαν σύρματα πλατίνας μέσα σε ένα γυάλινο σωλήνα σπινθηρισμού, του οποίου το ένα άκρο το είχαν κλείσει με ένα φακό χαλαζία, ενώ το άλλο άκρο του ήταν συνδεδεμένο με ένα στενό σωλήνα από τον οποίο περνούσαν τα διάφορα αέρια

και ο οποίος διέθετε μία διακλάδωση που έκλεινε με ένα γυάλινο απομονωτικό κρουνό. Τα αέρια προτού καταλήξουν στον στενό σωλήνα περνούσαν μέσα από δύο σωλήνες ξήρανσης, από τους οποίους ο πρώτος περιείχε χλωρίδιο του ασβεστίου και ο δεύτερος άνυδρο φώσφορο. Με τον σωλήνα σπινθηρισμού συνδεόταν, επίσης, ένας σωλήνας που περιείχε άνυδρο φώσφορο, ο οποίος χρησίμευε για την απομάκρυνση των αερίων. Αφού πρώτα απομάκρυναν εντελώς την υγρασία από τη συσκευή, άφησαν το σπινθήρα να περάσει. Στις φωτογραφίες που έβγαλαν δεν παρατήρησαν κανένα ίχνος του εν λόγω φάσματος. Αυτό το φάσμα έγινε ορατό μόνο όταν ρίχνοντας μία σταγόνα νερού μετέτρεψαν το αέριο από στεγνό σε υγρό. Τα αέρια με τα οποία πειραματίστηκαν ήταν το οξυγόνο, το υδρογόνο, το άζωτο και το ανθρακικό οξύ, τα οποία έδωσαν όλα το ίδιο αποτέλεσμα. Μόνο στην περίπτωση του αζώτου εμφανίστηκαν, επιπλέον, κάποιες από τις ζώνες αυτού του αερίου, οι οποίες επισκίασαν εν μέρει το εν λόγω φάσμα. Η χρήση πυκνωτή εξαφάνιζε το φάσμα, ενώ στο τόξο, όταν αυτό παραγόταν από ένα μηχάνημα De Meritens εμφανιζόταν το ίδιο φάσμα, αλλά λιγότερο ανεπτυγμένο (ό.π.: 115 – 116).

Τα παραπάνω πειραματικά αποτελέσματα οδήγησαν τους Liveing και Dewar στο συμπέρασμα ότι το εν λόγω φάσμα ανήκε στο νερό. Σε ένα άρθρο τους δύο χρόνια αργότερα ανακοίνωσαν τον εντοπισμό μίας ακόμη πιο διαθλαστής, αλλά λιγότερο έντονης σειράς γραμμών, την οποία απέδωσαν στον ατμό του νερού, επειδή εμφανιζόταν κάτω από τις ίδιες συνθήκες με τις άλλες γραμμές του νερού. Οι γραμμές αυτές, λοιπόν, εμφανίστηκαν στο φάσμα φλόγας του φωταερίου και του υδρογόνου, όπου και παρατηρήθηκαν για πρώτη φορά, στο τόξο ενός μηχανήματος De Meritens μέσα από το οποίο περνούσε ένα ρεύμα ατμού και στο σπινθήρα ενός επαγωγικού πηνίου σε υγρό αέρα ή άλλο υγρό αέριο, όταν δεν χρησιμοποιούνταν λάγηνος. Όταν, όμως, χρησιμοποιούνταν ένα μεγάλο πηνίο και λάγηνος οι γραμμές εξαφανίζονταν (Liveing και Dewar, 1915[1982_a]: 176).

Ένα τρίτο, ακόμη πιο ασθενές και πιο διαθλαστό τμήμα του φάσματος του νερού που ξεκινούσε από το μήκος κύματος 2610.3 ανακαλύφθηκε από τον Deslandres. Οι Liveing και Dewar, ωστόσο, συνεχίζοντας τα πειράματά τους στο φάσμα του νερού διαπίστωσαν ότι αυτό εκτεινόταν ακόμη περισσότερο τόσο από την περισσότερη, όσο και από την λιγότερη διαθλαστή πλευρά (Liveing και Dewar, 1915[1988_β]: 322).

Οι παρατηρήσεις έγιναν με ένα μεγάλο μονοπρισματικό φασματοσκόπιο από ασβεστίτη και μετά από μία παρατεταμένη έκθεση έβγαλαν φωτογραφίες του

φάσματος φλόγας του οξυ-υδρογόνου, οι οποίες έδειχναν κάποιες σειρές από κοντά τοποθετημένες γραμμές που ξεκινούσαν από το μήκος κύματος 2268 και έφταναν έως το 4100, ενώ και από τις δύο πλευρές παρατηρούνταν ίχνη άλλων γραμμών. Το χαρακτηριστικό αυτού του φάσματος ήταν ότι κάθε σειρά στην πιο διαθλαστή πλευρά της απαρτιζόταν από έντονες και κοντά τοποθετημένες γραμμές, οι οποίες εξασθενούσαν και απομακρύνονταν, όσο προχωρούσαμε προς το λιγότερο διαθλαστό τμήμα του φάσματος. Στις περισσότερες, μάλιστα, περιπτώσεις δύο ή και περισσότερες σειρές είχαν την αφηρησία τους τόσο κοντά η μία στην άλλη, ώστε επικαλύπτονταν και ήταν δύσκολο να τις ξεχωρίσει κανείς. Οι Liveing και Dewar απέδωσαν αυτήν την «παράξενη», όπως τη χαρακτήρισαν, διάταξη των γραμμών σε κάποιο γενικό νόμο που διείπε αυτές τις γραμμές (ό.π.: 323).

Τα μήκη κύματος των γραμμών αποκτήθηκαν με τη μέθοδο της παρεμβολής μετρώντας τις αποστάσεις των γραμμών του νερού από εκείνες του σιδήρου που είχαν φωτογραφηθεί πάνω στην ίδια πλάκα. Επειδή, όμως, οι ακτίνες στα άκρα του φάσματος ήταν πολύ αμυδρές, οι Liveing και Dewar χρειάστηκε να μεγαλώσουν τη σχισμή του φασματοσκοπίου και να τις εκθέσουν για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα. Αυτό είχε ως αποτέλεσμα οι γραμμές που εμφανίστηκαν στις φωτογραφίες να είναι διευρυμένες και όχι ιδιαίτερα ευδιάκριτες, ενώ κατέστη αδύνατη η ανάλυση εκείνων των γραμμών που ήταν κοντά τοποθετημένες. Κατά συνέπεια τα μήκη κύματος αυτών των γραμμών υπόκειντο σε μεγαλύτερα λάθη απ' ό,τι τα μήκη κύματος των υπολοίπων γραμμών. Εξαιτίας του πολύ αμυδρού χαρακτήρα αυτών των γραμμών, οι Liveing και Dewar αναγκάστηκαν να υιοθετήσουν διαφορετική κλίμακα μέτρησης των εντάσεων τους (ό.π.: 323).

Οι Liveing και Dewar χώρισαν το φάσμα του νερού σε επτά τμήματα για κάθε ένα από τα οποία έφτιαξαν ένα πίνακα, ο οποίος περιείχε πληροφορίες για την ένταση, το μήκος κύματος (λ) και το αντίστροφο μήκος κύματος ($1/\lambda$). Η ένταση δηλωνόταν αριθμητικά από το 1 έως το 6, όπου το 1 εξέφραζε τη μεγαλύτερη ένταση. Σε ορισμένες γραμμές δίπλα από την ένταση τοποθέτησαν το λατινικό γράμμα d για να χαρακτηρίσουν μία γραμμή ως διάχυτη. Μέχρι τον τέταρτο πίνακα οι εντάσεις των γραμμών στα αντίστοιχα τμήματα αυξάνονταν από τμήμα σε τμήμα. Ο πέμπτος πίνακας αναπαριστούσε το πιο έντονο τμήμα του φάσματος της φλόγας του οξυ-υδρογόνου. Έπειτα η ένταση εξασθενούσε σταδιακά, καθώς οι γραμμές του έκτου πίνακα ήταν πιο αδύναμες από εκείνες του πέμπτου και οι γραμμές του έβδομου ήταν πιο ασθενείς από εκείνες του έκτου (ό.π.: 324 – 330).

Παρατηρώντας τη διάταξη των γραμμών πάνω στον χάρτη διαπίστωσαν ότι το φάσμα μπορούσε να χωριστεί σε ομάδες στις οποίες οι αποστάσεις ανάμεσα στις γραμμές που τις απάρτιζαν βρίσκονταν σε αριθμητική πρόοδο και πως τα μήκη κύματος αυτών των γραμμών μπορούσαν να αναπαρασταθούν από το γενικό τύπο $an^2 + bn + c$ στον οποίο αντικαθιστώντας το n με διαδοχικές ακέραιες τιμές προέκυπταν οι διαφορετικές γραμμές της ομάδας. Εν συνεχεία, οι Liveing και Dewar με γνώμονα τις διαφορές στο δεκαδικό τμήμα των μηκών κύματος έκαναν μία ομαδοποίηση των γραμμών. Έτσι, η ομάδα των γραμμών ανάμεσα στο λ 3669.8 και το λ 3547.7 διέφερε κατά 0.443. Η ομάδα ανάμεσα στο λ 3544.9 και το λ 3527.3 διέφερε κατά .3. Η ομάδα ανάμεσα στο 3524.1 και το 3509.9 κατά .133. Η ομάδα ανάμεσα στο λ 3507.6 και το λ 3486.2 είχε διαφορά ίση με .76. Η διαφορά της ομάδας ανάμεσα στο λ 3497.2 και το λ 3455.4 ήταν ίση με .923. Της ομάδας από λ 3497.2 έως λ 3386.2 ήταν ίση με .3. Της ομάδας από λ 3451.0 έως λ 3431.8 ήταν ίση με .2143. Της ομάδας από το λ 3428.5 έως το λ 3412.8 ήταν ίση με .3. Της ομάδας από το λ 3349.1 έως το λ 3252.0 ήταν ίση με 1.467. Της ομάδας από το λ 3086.7 έως το λ 3020.9 ήταν ίση με .322. Της ομάδας από το λ 2893.5 έως το λ 2813.5 ήταν ίση με .783. Της ομάδας από το λ 3020.9 έως το λ 2812.1 ήταν ίση με .457. Της ομάδας από το λ 3160.3 έως το λ 3065.5 ήταν ίση με 2.4 και εκείνης από το λ 3005.6 έως το λ 2811.2 ήταν ίση με .522 (ό.π.: 331-336).

Συγκρίνοντας τα παραπάνω μήκη κύματος, τα οποία προέκυψαν από τον συγκεκριμένο τύπο με εκείνα που είχαν παρατηρήσει, υποστήριξαν ότι η διαφορά ανάμεσα στις δύο τιμές ενέπιπτε τις περισσότερες φορές στο όριο του πιθανού λάθους, ειδικότερα, αν λαμβανόταν υπόψη ότι η διάχυση που χρησιμοποιήθηκε ήταν αυτή ενός και μόνο πρίσματος και ότι πολλές από τις γραμμές ήταν αδύνατες και άλλες διάχυτες. Έτσι, κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι οι εν λόγω ομάδες «πράγματι ακολουθούσαν το νόμο που αναφέραμε πιο πάνω» (ό.π.: 337).

Έχοντας ήδη περιγράψει το φάσμα φλόγας του οξυ-υδρογόνου να καίει σε συνηθισμένη ατμοσφαιρική πίεση, οι Liveing και Dewar προχώρησαν στην παρατήρηση αυτού του φάσματος σε υψηλές πιέσεις. Για τις ανάγκες των πειραμάτων τους χρησιμοποίησαν ένα κυλινδρικό σωλήνα από ατσάλι στο εσωτερικό του οποίου διοχετευόταν μέσω ενός περιφεριακού σωλήνα, ο οποίος ήταν ενωμένος με τον κεντρικό σωλήνα, το αέριο με το οποίο πειραματίζονταν. Ένας δεύτερος σωλήνας, επίσης ενωμένος με τον κεντρικό, χρησίμευε για την απομάκρυνση του νερού που σχηματιζόταν, αλλά και για τη μείωση της πίεσης, όποτε ήταν απαραίτητο. Η

παρατήρηση της φλόγας γινόταν μέσω ενός πάματος από χαλαζία που είχε τοποθετηθεί στο ένα άκρο του κεντρικού σωλήνα, ενώ το άλλο άκρο ήταν ενωμένο με ένα σωλήνα που κατέληγε σε ένα ακροφύσιο, το οποίο χρησίμευε για την καύση του αερίου. Πάνω σε αυτό το σωλήνα είχε τοποθετηθεί ένα κυλινδρικό δοχείο μέσω του οποίου προστίθετο, κατόπιν θέρμανσης, ατμός νατρίου στο εισερχόμενο στον κύλινδρο αέριο. Για την ψύξη του κεντρικού σωλήνα χρησιμοποιήθηκε ένα κομμάτι υφάσματος τυλιγμένο γύρω του, το οποίο βρεχόταν με κρύο νερό. Τα αέρια με τα οποία πειραματίστηκαν ήταν συμπιεσμένα αέρια του εμπορίου με μεγάλη περιεκτικότητα σε αέρα (Liveing και Dewar, 1915[1891]: 395).

Αρχικά έκαψαν υδρογόνο μέσα σε οξυγόνο και παρατήρησαν ένα συνεχές φάσμα το οποίο εκτεινόταν από το μήκος κύματος γύρω στο 6200 έως το 4150 και το πιο φωτεινό του τμήμα ήταν γύρω στο λ 5150. Το φάσμα αυτό διακοπτόταν από πολλές σκιασμένες ζώνες απορρόφησης, οι οποίες ήταν οι ζώνες του NO_2 που προέρχονταν από τα υπολείμματα του ατμοσφαιρικού αέρα που περιείχαν τα συμπυκνωμένα αέρια, ενώ οι γραμμές του νατρίου φαίνονταν μόνο αμυδρά. Αύξηση της πίεσης οδήγησε στην αύξηση της φωτεινότητας και της έκτασης του φάσματος. Στις 3 ατμόσφαιρες το φάσμα ήταν ορατό από το μήκος κύματος γύρω στο 6720 έως το 4040. Μέχρι τις 5 ατμόσφαιρες οι σκιασμένες ζώνες φαίνονταν αμυδρά, αλλά από τις 20 ατμόσφαιρες και πάνω εμφανίστηκαν έντονα. Οι παρατηρήσεις συνεχίστηκαν μέχρι και τις 40 ατμόσφαιρες, χωρίς να διαπιστωθεί η παραμικρή αύξηση της φωτεινότητας των γραμμών C, F και G του υδρογόνου, ένδειξη ότι το εν λόγω φάσμα δεν είχε καμία σχέση με εκείνο του υδρογόνου (ό.π.: 396 – 397).

Όταν το οξυγόνο καιγόταν μέσα σε υδρογόνο, εμφανίστηκε και πάλι ένα συνεχές φάσμα που εκτεινόταν από το μήκος κύματος γύρω στο 6150 στην κόκκινη πλευρά έως περίπου το 4285 στην ιώδη πλευρά και το οποίο είχε τη μέγιστη φωτεινότητά του στο πράσινο και πιο συγκεκριμένα γύρω από τη γραμμή b του Fraunhofer, ενώ εξασθενούσε στα δύο του άκρα. Αύξηση της πίεσης οδήγησε και πάλι σε αύξηση της φωτεινότητας και της έκτασης του φάσματος. Στις 8 ατμόσφαιρες κάλυπτε το διάστημα από το λ 6630 έως το λ 3990, χωρίς καμία αύξηση της φωτεινότητας των γραμμών του υδρογόνου. Στις 12 ατμόσφαιρες το ορατό φάσμα ήταν φωτεινό, ενώ στο υπεριώδες εμφανίστηκε πολύ έντονα και ευδιάκριτα μόνο αυτό που αποκαλούσαν το «φάσμα του νερού», χωρίς να παρουσιάζει σημάδια διεύρυνσης. Κανένα ίχνος των γραμμών του υδρογόνου δεν εμφανίστηκε ούτε καν στις 25 ατμόσφαιρες (ό.π.: 397).

Για να διαπιστώσουν την επίδραση της πίεσης στο φάσμα φλόγας και άλλων ουσιών, προσέθεσαν στο υδρογόνο ατμό νατρίου πριν το κάψουν μέσα σε οξυγόνο. Παρατήρησαν την εμφάνιση των γραμμών D, των κίτρινων και πράσινων ζευγών, ενώ κάποιες φορές εμφανίστηκαν το μπλε (λ 467) και το πορτοκαλί (λ 616) ζεύγος. Η αύξηση της πίεσης δεν προκάλεσε την διεύρυνση των γραμμών, ούτε καν στις 40 ατμόσφαιρες. Οδήγησε, όμως, στην αύξηση του συνεχούς φάσματος που αποδιδόταν στην παρουσία του νατρίου, κυρίως στις περιοχές του πορτοκαλί και του πράσινου (ό.π.: 398).

Έπειτα, έκαψαν ένα πίδακα οξυ-υδρογόνου μέσα σε διοξείδιο του άνθρακα και παρατήρησαν μία αύξηση του συνεχούς φάσματος, κυρίως, προς τη πιο διαθλαστή μεριά. Όταν αυξήθηκε η πίεση, η οποία έφτασε μέχρι και τις 2 ατμόσφαιρες, η μόνη αλλαγή που συνέβη ήταν η αύξηση της φωτεινότητας του φάσματος, το οποίο με εξαίρεση τις γραμμές D του νατρίου παρέμεινε συνεχές. Όταν έκαψαν ένα πίδακα αιθυλενίου μέσα σε οξυγόνο πήραν το συνηθισμένο φάσμα της φλόγας του κεριού, καθώς και μία ζώνη στο ινδικό κυανούν (λ 431) που έκανε σκιές προς το ιώδες. Η αύξηση της πίεσης αύξησε τη φωτεινότητα του φάσματος καλύπτοντας όλες τις ζώνες, ενώ ταυτόχρονα εμφανίστηκε το φάσμα απορρόφησης του NO_2 . Το φάσμα παρέμεινε το ίδιο ακόμη και σε πίεση 33 ατμοσφαιρών. Ένα μίγμα αιθυλενίου και οξυγόνου που καιγόταν μέσα σε οξυγόνο έδινε σε ατμοσφαιρική πίεση το φάσμα του υδρογονάνθρακα. Όταν, όμως, η πίεση αυξήθηκε, η μόνη μεταβολή που παρατηρήθηκε ήταν η αύξηση του συνεχούς φάσματος. Ενώ στο κυάνιο που καιγόταν μέσα σε οξυγόνο εμφανίζονταν οι φωτεινές ζώνες του κυανίου, όταν ένα μίγμα κυανίου και οξυγόνου εκρήγνυτο με τη βοήθεια ενός ηλεκτρικού σπινθήρα, το μόνο που μπόρεσαν να παρατηρήσουν ήταν ένα φωτεινό συνεχές φάσμα που απαρτιζόταν από γραμμές του ασβεστίου, του καλίου και του νατρίου, όχι όμως από γραμμές του άνθρακα ή από ζώνες του κυανίου ή του άνθρακα. Η προσθήκη υδρογόνου στο μίγμα δεν προκάλεσε την εμφάνιση του παραμικρού ίχνους της κόκκινης ή πράσινης γραμμής του υδρογόνου (ό.π.: 398 – 400).

Από όλες τις παραπάνω περιπτώσεις προέκυψε ότι «το κυρίαρχο χαρακτηριστικό του φωτός που εκπέμπεται από φλόγες σε υψηλές πιέσεις φαίνεται να είναι ένα έντονο συνεχές φάσμα», το οποίο αναπτυσσόταν εντελώς ανεξάρτητα, χωρίς να προέρχεται από τη διεύρυνση των γραμμών του φάσματος (ό.π.: 400).

Με αφορμή μία παρατήρηση του Plücker, η οποία έρχονταν σε αντίθεση με εκείνες των Liveing και Dewar, αλλά και άλλων φασματοσκόπων, όπως οι Dibbits

και Frankland και ο Salet, σύμφωνα με την οποία οι γραμμές του υδρογόνου H_{α} και H_{β} εμφανίζονταν στη φλόγα ενός μίγματος οξυγόνου και υδρογόνου, όταν το υδρογόνο ήταν ελάχιστα περισσότερο, οι Dewar και Liveing διεξήγαγαν μία νέα σειρά από απ' ευθείας παρατηρήσεις της φλόγας. Επειδή ο Plücker δεν περιέγραψε λεπτομερώς τη συσκευή που χρησιμοποίησε στα πειράματά του, οι Liveing και Dewar επανέλαβαν τρεις διαφορετικές εκδοχές του πειράματος του βασιζόμενοι στις όποιες πληροφορίες αναφέρονταν στο άρθρο του Plücker. Στην πρώτη το ένα ακροφύσιο βρισκόταν μέσα στο άλλο και στη μια περίπτωση το υδρογόνο έβγαινε από το εσωτερικό ακροφύσιο και το οξυγόνο από το εξωτερικό, ενώ στην άλλη γινόταν το αντίθετο. Στη δεύτερη εκδοχή τα δύο αέρια, αφού πρώτα είχαν αναμιχθεί, καίγονταν, καθώς εξέρχονταν από το ακροφύσιο, ενώ στην τρίτη ένα ρεύμα υδρογόνου συναντούσε ένα ρεύμα οξυγόνου με τέτοιο τρόπο, ώστε να σχηματίζουν μια γωνία 45° . Σε όλες τις περιπτώσεις, όμως, η αναλογία του ενός αερίου σε σχέση με το άλλο μεταβαλλόταν, ώστε άλλες φορές να είναι περισσότερο το υδρογόνο και άλλες το οξυγόνο. Για την παρατήρηση της φλόγας χρησιμοποιήθηκαν δύο φασματοσκόπια: το ένα είχε τηλεσκόπια με αντικείμενους φακούς διαμέτρου $2 \frac{1}{4}$ μπροστά από τον καθένα από τους οποίους είχε τοποθετηθεί ένα πρίσμα 30° με όμοια σχισμή. Το άλλο ήταν ένα μικρότερο φασματοσκόπιο ευθείας σκόπευσης με δύο μισά πρίσματα Christie από τα οποία το δεύτερο ήταν σε αντίθετη θέση, ώστε να δίνει ένα καθαρό φάσμα, χωρίς μεγάλη διάχυση. Το φασματοσκόπιο αυτό ήταν ιδανικό για την παρατήρηση αμυδρών και διάχυτων γραμμών ή ζωνών (Liveing και Dewar, 1915[1892_γ]: 414 - 416).

Η παρατήρηση του φάσματος έδειξε ότι σε καμία περίπτωση, όσες φορές κι αν επανέλαβαν τα πειράματα, δεν εμφανίστηκε το παραμικρό ίχνος κάποιας από τις γραμμές του υδρογόνου. Το μόνο που παρατήρησαν ήταν ένα συνεχές φάσμα με αμυδρά άκρα, το οποίο εκτεινόταν από το C έως το G, πάνω στο οποίο διακρίνονταν μόνο οι γραμμές του νατρίου και περιστασιακά και μόνο οι δύο γνωστές ζώνες του ασβεστίου. Ειδικότερα, όταν το υδρογόνο ήταν περισσότερο η άκρη της φλόγας ήταν κόκκινη, γεγονός που οφειλόταν στο ότι κάτω από αυτές τις συνθήκες το μέγιστο του συνεχούς φάσματος βρισκόταν στο πορτοκαλί ανάμεσα στο C και το D. Όταν το οξυγόνο ήταν περισσότερο, το μέγιστο του συνεχούς φάσματος εντοπίστηκε στο κίτρινο, ενώ το μήκος του φάσματος δεν έφτανε τόσο χαμηλά έως το C. Στην περίπτωση όπου τα δύο αέρια συναντιόνταν σε γωνία 45° η φλόγα από την μεριά του οξυγόνου είχε μία πρασινωπή απόχρωση, ενώ από τη μεριά του υδρογόνου είχε μία

αμυδρή πορτοκαλί απόχρωση. Οι γραμμές του υδρογόνου, ωστόσο, δεν εμφανίστηκαν καθόλου, ούτε καν στο σημείο που συναντιόνταν οι δύο φλόγες, όπου η θερμοκρασία ήταν η υψηλότερη και οι γραμμές του υδρογόνου θα έπρεπε, αν όχι οπουδήποτε αλλού, να είχαν αναπτυχθεί τουλάχιστον εκεί. Οι γραμμές του υδρογόνου δεν εμφανίστηκαν, όμως, ούτε και στην κατά πολύ θερμότερη φλόγα του κυανίου που έκαιγε μέσα σε οξυγόνο και στο μέσο της οποίας έρεε ένας πολύ μικρός πίδακας υδρογόνου. Κατά συνέπεια, οι Liveing και Dewar συμπέραναν ότι ο Plücker είχε, μάλλον, εκλάβει λανθασμένα κάποιες άλλες γραμμές για εκείνες του υδρογόνου (ό.π.: 416 – 417).

5.7 ΤΟ ΦΑΣΜΑ ΤΟΥ ΟΞΥΓΟΝΟΥ

Έχοντας μελετήσει εκτενώς το φάσμα απορρόφησης του οξυγόνου, οι Dewar και Liveing διεξήγαγαν μία σειρά πειραμάτων σκοπός των οποίων ήταν η περιγραφή του χαρακτήρα του φάσματος εκπομπής του υγρού οξυγόνου σε θερμοκρασίες από -180°C έως -200°C .

Για το πείραμα χρησιμοποιήθηκαν ηλεκτρόδια από πλατίνα από τα οποία το ένα ήταν κυκλικού σχήματος με διάμετρο ενός εκατοστού και το άλλο ήταν ένα σύρμα πάχους δύο χιλιοστών, τα οποία βυθίστηκαν μέσα σε υγρό οξυγόνο που έβραζε σε ατμοσφαιρική πίεση. Όταν ο σπινθήρας πέρασε από τα ηλεκτρόδια έγινε ορατό το συνεχές φάσμα, ιδιαιτέρως φωτεινό στο κιτρινοπράσινο, καθώς και λίγες φωτεινές γραμμές στο πράσινο και το κιτρινοπράσινο με σημαντικότερες εκείνη του οξυγόνου γύρω στο 533, τη γραμμή γύρω στο 505, που, μάλλον, ανήκε στην πλατίνα, και αυτή γύρω στο 547, που, επίσης, ανήκε κατά πάσα πιθανότητα στην πλατίνα και σύμφωνα με τον Thalén επρόκειτο για δύο γραμμές με μήκη κύματος 5475 και 5478. Η προσθήκη λαγίνου στο κύκλωμα προκάλεσε απλώς την αύξηση της φωτεινότητας του συνεχούς φάσματος και των γραμμών, όπως, επίσης, και την εμφάνιση κάποιων επιπλέον γραμμών, των οποίων τα μήκη κύματος δεν ήταν εύκολο να μετρηθούν (Liveing και Dewar, 1915[1894]: 424).

Όταν, εν συνεχεία, το δεύτερο ηλεκτρόδιο βγήκε από το υγρό οξυγόνο με αποτέλεσμα ο σπινθήρας να περνάει και από το υγρό, αλλά και από το αέριο που ήταν συγκεντρωμένο πάνω από αυτό, ο γενικός χαρακτήρας του φάσματος παρέμεινε

ο ίδιος με εξαίρεση τη φωτεινότητά του που μειώθηκε. Η προσθήκη λαγίνου στο κύκλωμα προκάλεσε την εμφάνιση πολύ περισσότερων φωτεινών γραμμών, όπως η πορτοκαλί γραμμή του οξυγόνου λ 6171 με τη μορφή ζώνης, το ευδιάκριτο άκρο της οποίας βρισκόταν στη πιο διαθλαστή πλευρά γύρω στο λ 615, ενώ από την άλλη μεριά εξασθενούσε φτάνοντας μέχρι το λ 618. Η σκιά που, επίσης, παρατηρήθηκε είχε τον ίδιο χαρακτήρα με τις γραμμές του οξυγόνου Α και Β, αλλά λόγω της χαμηλής διάχυσης που χρησιμοποιήθηκε στο πείραμα δεν κατέστη εφικτή η ανάλυση της σε γραμμές. Επιπροσθέτως, εμφανίστηκε μία σειρά από μπλε γραμμές του οξυγόνου με μήκη κύματος γύρω στο 435, 441, 459, 465 και 470. Τέλος, παρατηρήθηκαν τρεις γραμμές της πλατίνας: η φωτεινή πράσινη γραμμή γύρω στο 530 και οι γραμμές γύρω στο λ 583 και λ 580, καθώς, επίσης, και δύο γραμμές αγνώστου προελεύσεως γύρω στο 557 και το 555⁴¹ (ό.π.: 424 – 425).

Μείωση της πίεσης κατά ένα εκατοστό του υδραργύρου που οδήγησε σε μείωση της θερμοκρασίας στους -200°C δεν άλλαξε τη μορφή του φάσματος, όσο τα δύο ηλεκτρόδια ήταν μέσα στο υγρό οξυγόνο. Όταν, όμως, το δεύτερο ηλεκτρόδιο βγήκε έξω, αφ' ενός το συνεχές φάσμα εξασθένησε και αφ' ετέρου εμφανίστηκαν δύο εξίσου φωτεινές πράσινες ζώνες με διάχυτα άκρα από το λ 521 έως το λ 531. Η προσθήκη λαγίνου οδήγησε σχεδόν στην εξαφάνιση αυτών των ζωνών, και την ταυτόχρονη εμφάνιση πολλών φωτεινών γραμμών από τις οποίες μετρήθηκαν μόνο η γραμμή γύρω στο λ 557, η γραμμή του οξυγόνου γύρω στο λ 544, ένα ζεύγος γραμμών γύρω στο λ 566 που, μάλλον, ανήκαν στον αέρα και μία γραμμή πλατίνας γύρω στο λ 455 (ό.π.: 425).

5.8 ΤΟ ΦΑΣΜΑ ΤΟΥ ΥΔΡΑΡΓΥΡΟΥ

Σε κάποιο προγενέστερο πείραμά τους οι Liveing και Dewar είχαν εντοπίσει μία έντονη, διάχυτη και εύκολα αντιστρέψιμη γραμμή με μήκος κύματος 2535.8 στο φάσμα τόξου του υδραργύρου. Το 1898 έκαναν ένα πείραμά με σκοπό να περιγράψουν το φάσμα φλόγας αυτής της ουσίας. Ειδικότερα, παρατήρησαν το

⁴¹ Σε μία υποσημείωση στο άρθρο τους *Application of liquid hydrogen to the production of high vacua, together with their spectroscopic examination* (1898) οι Liveing και Dewar απέδωσαν τις δύο αυτές γραμμές στο κρυπτό (Liveing και Dewar, 1915[1898,]: 482).

φάσμα φλόγας του υδραργύρου, όταν αυτός θερμαινόταν μέσα σε μία φλόγα κυανίου που καιγόταν σε οξυγόνο. Θερμαίνοντας κυανιούχο υδράργυρο παρήγαγαν κυάνιο, το οποίο, αφού πρώτα το πέρασαν μέσα από ένα κρύο σπειροειδή σωλήνα για να συμπυκνώσουν το μεγαλύτερο μέρος του ατμού του υδραργύρου, το έκαψαν μέσα σε ένα πίδακα πλατίνας που βρισκόταν στο μέσο ενός μεγαλύτερου πίδακα οξυγόνου. Για το σχηματισμό του φάσματος χρησιμοποιήθηκε ένα κοίλο φράγμα περίθλασης και αφού φωτογραφήθηκε, υπολογίστηκαν τα μήκη κύματος των γραμμών με τη μέθοδο της παρεμβολής με τις γραμμές του σιδήρου. Παρατήρησαν την υπεριώδη γραμμή στο λ 2535.8 καθώς και μία άλλη γραμμή στο ινδικό-μπλε με μήκος κύματος 4358 (Liveing και Dewar, 1915[1898_a]: 432).

5.9 ΦΑΣΜΑΤΑ ΑΠΟ ΕΚΡΗΞΕΙΣ ΑΕΡΙΩΝ

Σύμφωνα με τον Berthelot ο ρυθμός διάδοσης της έκρηξης ενός μίγματος οξυγόνου και υδρογόνου στην αναλογία με την οποία απαντώνται στο νερό είναι 2841 μέτρα ανά δευτερόλεπτο. Οι Liveing και Dewar υπολόγισαν ότι εάν παρατηρούσαμε μία έκρηξη να έρχεται προς το μέρος μας, τα κύματα φωτός θα προέρχονταν από μια σειρά σωματιδίων που θα φωτίζονταν διαδοχικά με αυτή τη ταχύτητα, η οποία θα ήταν το 1/105.000 της ταχύτητας του φωτός. Επομένως, το μήκος κύματος του φωτός θα υφίστατο μία σμίκρυνση κατά 1/105.000 περίπου, η οποία θα είχε ως συνέπεια μία μετατόπιση των γραμμών του νατρίου προς τη πιο διαθλαστή πλευρά σε μία απόσταση ίση με το 1/107 της υπάρχουσας απόστασης ανάμεσα στις δύο γραμμές. Αν οι γραμμές ήταν μεγαλύτερου μήκους κύματος, η μετατόπιση θα ήταν αναλογικά μεγαλύτερη και, εάν μπορούσαν να παρατηρήσουν μία έκρηξη που υποχωρεί την ίδια στιγμή που μία άλλη είναι σε εξέλιξη, η μετατόπιση θα ήταν διπλάσια, γιατί η μία εικόνα της γραμμής θα μετατοπιζόταν προς τη λιγότερο διαθλαστή πλευρά τόσο, όσο η άλλη θα μετατοπιζόταν προς την πιο διαθλαστή. Έτσι, η απόσταση ανάμεσα στις δύο εικόνες της κόκκινης γραμμής του λιθίου θα ήταν ίση με το 1/8 μιας μονάδας της κλίμακας Ångström (Liveing και Dewar, 1915[1884_γ]:307).

Για να επιβεβαιώσουν πειραματικά αυτή τη διαπίστωση, οι Liveing και Dewar χρησιμοποίησαν ένα σιδερένιο σωλήνα διαμέτρου μισής ίντσας, στο ένα άκρο του

οποίου είχε τοποθετηθεί μια παχιά γυάλινη πλάκα. Η εισαγωγή και πυροδότηση των αερίων γινόταν από δύο πλευρικούς σωλήνες, μέσω των οποίων συνδεόταν, επιπλέον, ο κεντρικός σωλήνας με μία αντλία αέρος. Ένα μικρό σύρμα πλατίνας λιωμένο μέσα σε γυαλί και τοποθετημένο στον ένα από τους δύο πλευρικούς σωλήνες χρησίμευε για την πυροδότηση των αερίων. Η παρατήρηση τόσο μικρών μετατοπίσεων απαιτούσε μία πολύ υψηλή διάχυση, γι' αυτό και οι Liveing και Dewar χρησιμοποίησαν ένα φράγμα περίθλασης του Rowland επιφάνειας $3 \frac{1}{8}$ με $2 \frac{1}{8}$ ιντσών και με 14.438 γραμμές ανά ίντσα. Τοποθετώντας ένα ευθυγραμμιστικό προσοφθάλμιο σε ένα τηλεσκόπιο είχαν ταυτόχρονα και τηλεσκόπιο και πανοραμική δίοπτρα, γεγονός που τους επέτρεψε να χρησιμοποιούν τα φάσματα της τρίτης και της τέταρτης τάξης (ό.π.: 308 – 309).

Όταν τοποθέτησαν μία μικρή ποσότητα σκόνης από ανθρακικό λίθιο στο σωλήνα, οι γραμμές λιθίου εμφανίστηκαν αρκετά φωτεινές και παρέμειναν ορατές ακόμη και μετά από την πλύση του σωλήνα με νερό. Η έκρηξη είχε ως αποτέλεσμα την εμφάνιση του συνεχούς φάσματος, γεγονός που ανάγκασε τους Liveing και Dewar να χρησιμοποιήσουν μία οθόνη από κόκκινο γυαλί για να απομονώσουν την υπό παρατήρηση κόκκινη γραμμή του λιθίου, την οποία και συνέκριναν με την αντίστοιχη κόκκινη γραμμή που εμφανιζόταν στο φάσμα φλόγας ενός κομματιού ανθρακικού λιθίου που καιγόταν μέσα σε ένα καυστήρα Bunsen. Αν και οι Liveing και Dewar μπόρεσαν να διαπιστώσουν με βεβαιότητα ότι η γραμμή που προερχόταν από την έκρηξη ήταν ελαφρώς πιο διαθλαστική από την άλλη, δεν ήταν σε θέση να επαληθεύσουν την ελάχιστη μετατόπιση στο μήκος κύματος, εξαιτίας του διάχυτου χαρακτήρα αυτής της γραμμής. Εν συνεχεία, επιχείρησαν να παρατηρήσουν μία έκρηξη που ήταν σε εξέλιξη και μία έκρηξη που υποχωρούσε για να διαπιστώσουν αν η μετατόπιση θα ήταν διπλάσια. Για το λόγο αυτό χρησιμοποίησαν ένα σωλήνα που έστριβε γύρω από τον εαυτό του σχηματίζοντας ένα U. Τοποθετώντας τον άξονα της πανοραμικής δίοπτρας με τέτοιο τρόπο, ώστε να συμπίπτει με εκείνο του ενός από τα δύο σκέλη του σωλήνα μπόρεσαν να παρατηρήσουν την έκρηξη σ' αυτό το σκέλος του σωλήνα, ενώ το φως από το άλλο σκέλος αντανακλώνταν μέσω δύο πρισμάτων αντανάκλασης στη σχισμή και έτσι οι δύο εικόνες παρατηρούσαν ταυτόχρονα. Ο ιδιαίτερα πλατύς και διάχυτος χαρακτήρας των γραμμών, ωστόσο, κατέστησε αδύνατη την διαπίστωση οποιασδήποτε μετατόπισης των γραμμών. Η πλύση του σωλήνα με νερό, αν και μείωσε σημαντικά το πλάτος των γραμμών, δεν τις κατέστησε λιγότερο διάχυτες, ώστε να μπορούν να γίνουν ακριβείς παρατηρήσεις.

Κατά τους Liveing και Dewar, ωστόσο, μια ελάχιστη μετατόπιση θα πρέπει να έλαβε χώρα, χωρίς, όμως, να είναι απολύτως βέβαιοι γι' αυτό (ό.π.: 309).

Αν και δεν κατάφεραν να επιβεβαιώσουν κάποια μετατόπιση, οι Liveing και Dewar έκαναν μια σειρά από άλλες επισημάνσεις με αφορμή τα παραπάνω αποτελέσματα. Πρώτον, η γραμμή της έκρηξης που ήταν σε εξέλιξη εμφανιζόταν πάντα ανεστραμμένη, όχι όμως και εκείνη της έκρηξης που υποχωρούσε. Συμφωνά με τους Liveing και Dewar, αυτό έδειχνε ότι σε ένα κύμα έκρηξης η θερμοκρασία των αερίων δεν έφτανε στο μέγιστο βαθμό της δια μιας, αλλά το μπροστινό τμήμα του κύματος ήταν πιο ψυχρό από αυτό που ακολουθούσε και απορροφούσε κάποια από την ακτινοβολία του. Δεύτερον, υποστήριζαν πως η απορρόφηση, δηλαδή, η λεπτή μαύρη γραμμή που εμφανιζόταν στο μέσον της πλατιάς φωτεινής γραμμής, ίσως να κάλυπτε όλο το πλάτος της φωτεινής γραμμής, εάν η ποσότητα λιθίου ήταν μεγαλύτερη, διότι, όταν προσέθεταν εκ νέου ανθρακικό λίθιο η κόκκινη γραμμή διευρυνόταν τόσο πολύ, ώστε να καλύπτει όλο το πεδίο της όρασης. Όταν, όμως, η ποσότητα λιθίου μειωνόταν μετά από πλύση του σωλήνα το πλάτος της γραμμής μειωνόταν σημαντικά, γεγονός που αποδεικνύει ότι το πλάτος της γραμμής ήταν άμεσα εξαρτημένο από την ποσότητα του λιθίου που υπήρχε στη συσκευή (ό.π.: 309 – 310).

Παρατηρώντας την έκρηξη με ένα φασματοσκόπιο μικρότερης διάχυσης εμφανίστηκε το συνεχές φάσμα φωτεινό, πάνω στο οποίο εμφανίζονταν ακόμη πιο φωτεινές οι μεταλλικές γραμμές του λιθίου και άλλων μετάλλων. Έτσι, η κόκκινη, πορτοκαλί, πράσινη και μπλε γραμμή ήταν πολύ φωτεινές και παρέμειναν το ίδιο ακόμη κι όταν η πίεση των αερίων μειώθηκε στο $\frac{1}{3}$ της ατμόσφαιρας πριν από την έκρηξη. Μόνο η ιώδης γραμμή φάνηκε να απουσιάζει, αλλά στην πραγματικότητα, ίσως, είχε διευρυνθεί τόσο, ώστε να μην μπορούσε να παρατηρηθεί πάνω στο συνεχές φάσμα, γιατί εμφανίστηκε στη φωτογραφία. Εκτός από τις γραμμές λιθίου έγιναν ορατές οι κίτρινες γραμμές του νατρίου, η ινδική γραμμή του ασβεστίου, μία ομάδα μπλε γραμμών και μία ομάδα πράσινων γραμμών από τις οποίες μία ήταν η E του ηλιακού φάσματος. Η εμφάνιση αυτής της γραμμής έκανε τους Liveing και Dewar να υποθέσουν ότι και άλλες από τις μπλε και πράσινες γραμμές μπορεί να ανήκαν στο σίδηρο, γι' αυτό και συνέκριναν τη θέση αυτών των γραμμών με εκείνη των γραμμών που προέκυπταν, όταν ένας ηλεκτρικός σπινθήρας περνούσε μέσα από δύο ηλεκτρόδια σιδήρου. Εννέα από τις πιο ευδιάκριτες πράσινες και κιτρινοπράσινες γραμμές της έκρηξης ταυτίστηκαν με γραμμές σιδήρου. Άλλες δεκατέσσερις γραμμές

ταυτοποιήθηκαν στο ινδικό κυανούν και το ιώδες, όπως έδειξαν οι φωτογραφικές πλάκες. Αντικαθιστώντας τους γυάλινους φακούς με φακούς από χαλαζία και πρίσματα μπόρεσαν να ταυτοποιήσουν ένα μεγάλο αριθμό γραμμών σιδήρου, περίπου σαράντα, στο υπεριώδες, ενώ ο συνολικός αριθμός των γραμμών σιδήρου ανερχόταν σε εξήντα οκτώ.⁴² Οι Liveing και Dewar απέδωσαν αυτές τις γραμμές σε μόρια σιδήρου, τα οποία είχαν αποκολληθεί από τα τοιχώματα του σιδερένιου σωλήνα και είχαν μετατραπεί σε ατμό, εξαιτίας της έκρηξης (ό.π.: 310 – 311).

Στη συνέχεια, πειραματίστηκαν με μία σειρά από άλλα πτητικά μέταλλα με τα οποία επένδυσαν τον κεντρικό σωλήνα. Δοκιμάζοντας το χαλκό παρατήρησαν μία έντονη γραμμή στο πράσινο (μήκος κύματος 5104.9) και δύο έντονες γραμμές ανάμεσα στο Q και το R στο υπεριώδες, οι οποίες συχνά εμφανίζονταν ως ανεστραμμένες⁴³. Σε ορισμένες φωτογραφίες εμφανίστηκαν και οι σκιασμένες μπλε ζώνες του οξειδίου αυτού του μετάλλου. Χαλκός γαλβανισμένος με νικέλιο έδωσε σχεδόν όλες τις έντονες υπεριώδεις γραμμές του νικελίου ανάμεσα στο K και το Q.⁴⁴ Οι ίδιες ακριβώς γραμμές εμφανίστηκαν και όταν χρησιμοποιήθηκε οξαλικό νικέλιο, καθώς, επίσης, και τρεις επιπλέον γραμμές στο υπεριώδες και μία στο κιτρινοπράσινο του ορατού φάσματος (μήκος κύματος 5476).⁴⁵ Όταν ο χαλκός ήταν γαλβανισμένος με κοβάλτιο εμφανίστηκαν συνολικά είκοσι δύο γραμμές στο ιώδες και το υπεριώδες ανάμεσα στο G και το P, ενώ το οξαλικό κοβάλτιο δεν έδωσε καμία επιπλέον γραμμή.⁴⁶ Ο μόλυβδος έδωσε μία έντονη γραμμή στο ιώδες και δύο υπεριώδεις γραμμές ανάμεσα στο M και το N.⁴⁷ Ο ψευδάργυρος έδωσε μόνο ένα ίχνος των γραμμών κοντά στο P στο υπεριώδες, ενώ η σκόνη ψευδαργύρου, απλώς, αύξησε το

⁴² Οι Liveing και Dewar παρέθεσαν τα προσεγγιστικά μήκη κύματος των γραμμών του σιδήρου στην παρουσίαση των αποτελεσμάτων αυτών των πειραμάτων στη Royal Society. Για τις γραμμές στο κίτρινο και κιτρινοπράσινο έδωσαν τα μήκη κύματος γύρω στο 5455, 5446, 5403, 5396, 5371, 5327, 5269 (E), 5167 (b₄). Για τις γραμμές γύρω στο 5139 και 4352 δεν ήταν απολύτως σίγουροι ότι ανήκαν στο σίδηρο. Επιπλέον, έδωσαν μία λίστα από εξήντα μήκη κύματος που ξεκινούσαν από το 4414.7 και έφταναν ως το 3019.8, η οποία συμπλήρωνε το σύνολο των γραμμών του σιδήρου (Liveing και Dewar, 1915[1884_a]: 298 – 299).

⁴³ Τα μήκη κύματος αυτών των γραμμών παρατίθενται στο άρθρο τους στο *Proceedings of the Royal Society* και τοποθετήθηκαν από τους Liveing και Dewar στο 3272 και 3245.5 (Liveing και Dewar, 1915[1884_a]: 300).

⁴⁴ Συνολικά καταγράφηκαν είκοσι πέντε μήκη κύματος από το 3807.5 έως το 3367.4 (Liveing και Dewar, 1915[1884_a]: 300).

⁴⁵ Οι Liveing και Dewar απέδωσαν στις τρεις υπεριώδεις γραμμές τα μήκη κύματος 3670.5, 3470.3 και 3389.6 και εκτίμησαν πως και η γραμμή στο λ 3453 θα έπρεπε να ανήκε στο νικέλιο (Liveing και Dewar, 1915[1884_a]: 301).

⁴⁶ Η λίστα των είκοσι δύο γραμμών παρατέθηκε στο *Proceedings of the Royal Society* και περιλάμβανε γραμμές, των οποίων τα προσεγγιστικά μήκη κύματος ξεκινούσαν από το 4119 και έφταναν ως το 3404 (Liveing και Dewar, 1915[1884_a]: 301).

⁴⁷ Τα μήκη κύματος τους, όπως παρατέθηκαν στο *Proceedings of the Royal Society*, ήταν 4058, 3683.3 και 3639.3 (Liveing και Dewar, 1915[1884_a]: 301).

συνεχές φάσμα.⁴⁸ Ένα καθαρό σύρμα μαγνησίου που τοποθετήθηκε μέσα στο σωλήνα έδωσε μόνο την ομάδα b, από τις οποίες η b_1 και η b_2 φαίνονταν καλά, όπως, επίσης, και η b_4 χωρίς, όμως, να μπορούν να πουν με βεβαιότητα, εάν η b_4 που ήταν κοινή για το σίδηρο και το μαγνήσιο ανήκε στο μαγνήσιο. Η μαγνησία, απλώς, αύξησε το συνεχές φάσμα, ενώ το μεταλλικό μαγνήσιο έδωσε μόνο την τριάδα γραμμών στο ιώδες.⁴⁹ Το ανθρακικό και χλωριούχο νάτριο σε μορφή σκόνης έδωσαν έντονα, εκτός από την D, την υπεριώδη γραμμή ανάμεσα στο P και το Q, οι οποίες συχνά ήταν ανεστραμμένες, ενώ οι ενώσεις του καλίου έδωσαν το ζεύγος των ιωδών γραμμών, καθώς και το υπεριώδες ζεύγος κοντά στο O.⁵⁰ Ο άργυρος έδωσε δύο υπεριώδεις γραμμές, μία από την κάθε μια πλευρά του P, ενώ ο οξαλικός άργυρος έδωσε μία κιτρινοπράσινη γραμμή (μήκος κύματος 5464).⁵¹ Το χρώμιο, το οποίο εισήχθη με τη μορφή διχρωμικής αμμωνίας και μετετράπη σε οξείδιο του χρωμίου κατά την έκρηξη έδωσε μόνο τις τρεις τριάδες στο πράσινο, το ινδικό κυανούν και το υπεριώδες κοντά στο N.⁵² Στο θάλιο εμφανίστηκε η πράσινη γραμμή πολύ φωτεινή, η έντονη γραμμή ανάμεσα στο L και το M και δύο γραμμές ανάμεσα στο N και το O.⁵³ Άλλα μέταλλα, όπως το βισμούθιο, το αντιμόνιο, το αρσενικό και ο υδράργυρος δεν έδωσαν καμία γραμμή, όπως, επίσης, και αρκετά άλλα μέταλλα, τα οποία απλώθηκαν με τη μορφή μίγματος πάνω σε ένα κομμάτι χαλκού (ό.π.: 310 – 313).

Τα αέρια στα παραπάνω πειράματα βρίσκονταν σε ατμοσφαιρική πίεση πριν την έκρηξη και το εκρηκτικό μίγμα που χρησιμοποιήθηκε αποτελούνταν από οξυγόνο και υδρογόνο. Πειράματα, όμως, έγιναν και με άλλα εκρηκτικά μίγματα, όπως οξείδιο του άνθρακα και οξυγόνο, μεθάνιο και οξυγόνο, υδρόθειο, αρσενιούχο υδρογόνο και αντιμονιούχο υδρογόνο με οξυγόνο. Σε όλες τις περιπτώσεις η μόνη διαφορά που επήλθε ήταν η αύξηση της φωτεινότητας του συνεχούς φάσματος. Παρατηρήσεις των φασμάτων έγιναν, επίσης, και σε υψηλές πιέσεις. Εξετάστηκαν μίγματα υδρογόνου,

⁴⁸ Οι Liveing και Dewar τοποθέτησαν αυτή τη γραμμή στο λ 3342 (Liveing και Dewar, 1915[1884_a]: 302).

⁴⁹ Το μήκος κύματος αυτής της τριάδας τοποθετήθηκε γύρω στο 4029 και περιγράφηκε ως ιδιαίτερα έντονη (Liveing και Dewar, 1915[1884_a]: 301).

⁵⁰ Το μήκος κύματος της γραμμής των ενώσεων του νατρίου ήταν 3301 και εκείνο του ζεύγους των ενώσεων του καλίου στο υπεριώδες ήταν γύρω στο 3445 (Liveing και Dewar, 1915[1884_a]: 302).

⁵¹ Τα μήκη κύματος των δύο υπεριωδών γραμμών ήταν 3381.5 και 3278 (Liveing και Dewar, 1915 [1884_a]: 301).

⁵² Στις τριάδες στο ορατό φάσμα αποδόθηκαν τα μήκη κύματος γύρω στο 5208, 5205, 5204, 4289, 4274.5, και 4253.5, ενώ στην τριάδα στο υπεριώδες αποδόθηκαν τα μήκη κύματος γύρω στο 3605, 3592.5, 3578.5 (Liveing και Dewar, 1915[1884_a]: 302).

⁵³ Για το θάλιο οι Liveing και Dewar έδωσαν τα εξής μήκη κύματος στο *Proceedings of the Royal Society*: 3775.6, 3528.3 και 3517.8 (Liveing και Dewar, 1915[1884_a]: 302).

οξειδίου του άνθρακα και μεθανίου σε πίεση $2\frac{1}{2}$ και $3\frac{1}{2}$ ατμοσφαιρών. Η μοναδική αλλαγή που επέφερε αυτή η αύξηση ήταν η αύξηση της έντασης του συνεχούς φάσματος και των φωτεινών γραμμών, καθώς και η μεγαλύτερη ένταση με την οποία αντιστρέφονταν οι γραμμές που είχαν παρατηρηθεί ως ανεστραμμένες. Εμφανίστηκε, επίσης, έντονο και το φάσμα του νερού (ό.π.: 313 – 314).

5.10 Η ΤΑΥΤΟΤΗΤΑ ΤΩΝ ΦΑΣΜΑΤΙΚΩΝ ΓΡΑΜΜΩΝ ΤΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ

Ένα από τα σημαντικότερα θέματα που απασχόλησαν τους ερευνητές φασματοσκοπίας της εποχής ήταν αυτό της ταυτότητας των φασματικών γραμμών, δηλαδή, το ότι η ίδια γραμμή φαινόταν να ανήκει στο φάσμα εκπομπής περισσότερων του ενός μετάλλων. Για τους Liveing και Dewar ένας επιπλέον λόγος για την ενασχόληση με το εν λόγω θέμα ήταν ότι η υποτιθέμενη κατά τους ίδιους ταυτότητα των φασματικών γραμμών είχε χρησιμοποιηθεί ως επιχείρημα από τον Lockyer προς επίρρωση της θεωρίας του για την διάσπαση των χημικών στοιχείων σε απλούστερα συστατικά. Μία πρώτη μελέτη του θέματος από τον Young στην οποία χρησιμοποιήθηκε ένα φασματοσκόπιο υψηλής διάχυσης έδειξε ότι από τις 70 γραμμές που στο χάρτη του Ångström φαίνονταν ως κοινές σε περισσότερα από ένα στοιχεία μόνο 7 ήταν μονές γραμμές, ενώ από τις υπόλοιπες οι 56 ήταν διπλές ή τριπλές και για τις άλλες 7 δεν είχε καταλήξει σε κάποιο αδιαμφισβήτητο συμπέρασμα (Liveing και Dewar, 1915[1881_B]: 133).

Για την επίλυση του ζητήματος αυτού οι Liveing και Dewar επιδόθηκαν στην αντιπαραβολή των παραπάνω διπλών και τριπλών γραμμών προκειμένου να διαπιστώσουν σε πιο μέταλλο ανήκε η κάθε μία. Για το σκοπό αυτό χρησιμοποίησαν ένα φράγμα αντανάκλασεως, όμοιο με εκείνο του Young, που διέθετε 17.296 γραμμές ανά ίντσα σε μία επιφάνια $3\frac{1}{2}$ τετραγωνικών ιντσών. Το τηλεσκόπιο και η πανοραμική διόπτρα ήταν τοποθετημένα περίπου στις 45° σε σχέση με το φράγμα και διέθεταν το καθένα μία οπή $1\frac{1}{2}$ ίντσας, εστιακή απόσταση 18 ιντσών και μη αχρωματισμένους φακούς από χαλαζία. Για το τμήμα των φασμάτων που ήταν λιγότερο διαθλαστό σε σχέση με τη γραμμή E του Fraunhofer χρησιμοποιήθηκαν τα φάσματα τρίτης τάξης, ενώ για το υπόλοιπο τμήμα του φάσματος εκείνα της τέταρτης τάξης. Η πηγή του φωτός ήταν το ηλεκτρικό τόξο μέσα σε ένα λέβητα από μαγνησία

ή ασβέστη. Όσον αφορά στα μήκη κύματος των γραμμών, οι Liveing και Dewar δεν ανέφεραν δικές τους μετρήσεις, αλλά παρέθεσαν τα μήκη κύματος που αναφέρονταν στον κατάλογο των συχνοτήτων ταλάντωσης του 1878 της *Report of the British Association* (ό.π.: 133 – 134).

Συγκρίνοντας τις γραμμές που υποτίθεται πως ήταν κοινές στον σίδηρο και το τιτάνιο, οι Liveing και Dewar διαπίστωσαν ότι οι γραμμές 6064.7, 5714.09, 5446.07, 5428.96, 5396.19, 4690.69 ήταν διπλές γραμμές στις οποίες η λιγότερο διαθλαστή ανήκε στο σίδηρο. Η γραμμή 5661.65 στην πραγματικότητα ήταν μία τριάδα στην οποία η γραμμή του σιδήρου βρισκόταν ανάμεσα σε δύο γραμμές τιτανίου, ενώ η γραμμή 5489.05 ήταν μία μονή γραμμή που ανήκε στο τιτάνιο. Οι γραμμές 5486.94 και 5403.28 ήταν διπλές γραμμές από τις οποίες οι πιο διαθλαστές ανήκαν στο σίδηρο. Τέλος, οι Liveing και Dewar δεν κατάφεραν να αναλύσουν τις γραμμές 5006.72, 4990.48, 4307.25 και 4293.96, ενώ δεν κατάφεραν να εντοπίσουν γραμμές σιδήρου στα μήκη κύματος 4426.9 και 4287.47, ούτε καμία γραμμή τιτανίου στο μήκος κύματος 4171.77 (ό.π.: 135).

Από τις υποτιθέμενες κοινές γραμμές του σιδήρου και του ασβεστίου, οι γραμμές 6461.98, 5601.84, 5348.75, 5269.59, 5041.32, 4307.25, 4298.56 ήταν διπλές γραμμές στις οποίες η γραμμή του σιδήρου ήταν λιγότερο διαθλαστή από εκείνη του ασβεστίου, ενώ οι γραμμές 5597.31 και 4301.95 ήταν διπλές γραμμές στις οποίες η γραμμή του σιδήρου ήταν η πιο διαθλαστή. Οι γραμμές 4249.81, 4246.89, 4233, 4143.14 και 4131.52 ανήκαν αδιαμφισβήτητα στο ασβέστιο, ενώ οι 4877.57 και 4271.33 δεν μπόρεσαν να αναλυθούν. Τέλος, όσον αφορά στις γραμμές 4585.36, 4578.37, 4580.93, 4407.8, 4379.16, 4375.46 και 4097.55 δεν φάνηκε να αντιστοιχούν με βεβαιότητα σε κάποια γραμμή του σιδήρου ή του ασβεστίου (ό.π.: 136 – 137).

Από την ανάλυση των υποτιθέμενων κοινών γραμμών του σιδήρου και του νικελίου οι 5168.48 και 5142.1 ήταν διπλές γραμμές στις οποίες η λιγότερο διαθλαστή γραμμή ανήκε στο σίδηρο, ενώ η 5136.9 ήταν μία διπλή γραμμή στην οποία η γραμμή του σιδήρου ήταν η πιο διαθλαστή. Από την άλλη μεριά η γραμμή 5145.87 δεν αναλύθηκε, ενώ η 4854.85 δεν φάνηκε να αντιστοιχεί σε κάποια γραμμή του σιδήρου. Σχετικά με τις κοινές γραμμές του σιδήρου και του μαγγανίου διαπιστώθηκε ότι οι 5340.38, 5254.21, 4489.49 και 4054.48 ήταν διπλές γραμμές στις οποίες η γραμμή του σιδήρου ήταν η πιο διαθλαστή, ενώ στην 4414.77 η γραμμή του σιδήρου ήταν η λιγότερο διαθλαστή. Όσον αφορά στο μαγνήσιο, οι κοινές γραμμές που φαινόταν να έχει με τον σίδηρο στο b_4 διαχωρίστηκαν πλήρως και οι λιγότερο

διαθλαστές ανήκαν στο σίδηρο. Στην περίπτωση των γραμμών του χρωμίου διαπιστώθηκε ότι οι 5207.78 και 5203.88 ήταν διπλές γραμμές στις οποίες η λιγότερο διαθλαστή γραμμή ήταν αυτή του σιδήρου· οι γραμμές 4654.07 και 4369.27 δεν ταυτίστηκαν με καμία γραμμή του χρωμίου ή του σιδήρου, ενώ η 4646.6 δεν μπόρεσε να αναλυθεί. Τέλος, σχετικά με τις υποτιθέμενα κοινές γραμμές του σιδήρου με το κοβάλτιο προέκυψε ότι η 5265.94 ήταν διπλή γραμμή στην οποία η γραμμή του σιδήρου ήταν η λιγότερο διαθλαστή, η 5681.52 ήταν, επίσης, διπλή αλλά η γραμμή του σιδήρου ήταν η πιο διαθλαστή, ενώ η 5352.57 δεν αναλύθηκε (ό.π.: 137 – 138).

Εν συνεχεία, οι Liveing και Dewar ανέλυσαν τις υποτιθέμενα κοινές γραμμές διαφόρων στοιχείων, εκτός του σιδήρου και κατέληξαν στην διαπίστωση ότι η 6121.34 ήταν μία διπλή γραμμή στην οποία η λιγότερο διαθλαστή ανήκε στο κοβάλτιο και η άλλη στο ασβέστιο. Οι γραμμές 4289.44 και 4274.63 ήταν, επίσης, διπλές γραμμές από τις οποίες η λιγότερο διαθλαστές ανήκαν στο χρώμιο και οι υπόλοιπες στο ασβέστιο. Η 5856.6 ήταν και αυτή διπλή· η πιο διαθλαστή γραμμή ανήκε στο ασβέστιο και η άλλη στο νικέλιο. Η γραμμή στο 5480.29 ήταν μία τριάδα στην οποία η γραμμή του στροντίου ήταν πιο διαθλαστή από τις άλλες δύο γραμμές του τιτανίου. Τριάδα ήταν, επίσης, η γραμμή στο 5424.8 στην οποία μία γραμμή βαρίου βρισκόταν ανάμεσα σε μία γραμμή τιτανίου και μία σιδήρου με μήκος κύματος 5423.7. Η γραμμή του ιωδίου 4101.2 ήταν ελάχιστα λιγότερο διαθλαστή από την γραμμή υδρογόνου *h*. Η γραμμή 5316.07 ήταν μία δυάδα στην οποία η λιγότερο διαθλαστή γραμμή αντιστοιχούσε στη γραμμή του σιδήρου και η άλλη στην γραμμή του ηλιακού στέμματος. Επιπροσθέτως, η 6449.27 ήταν μία πλατιά διπλή γραμμή στην οποία η γραμμή του ασβεστίου ήταν πιο διαθλαστή από εκείνη του βαρίου. Η 6438.35 ήταν, επίσης, μία πλατιά διπλή γραμμή στην οποία η πιο διαθλαστή ανήκε στο κάδμιο και η άλλη στο ασβέστιο και τέλος, η 6407.38 ήταν διπλή γραμμή στην οποία η πιο διαθλαστή γραμμή ανήκε στο σίδηρο και η άλλη στο στρόντιο (ό.π.: 138 – 139).

5.11 ΤΑ ΥΠΕΡΙΩΔΗ ΦΑΣΜΑΤΑ ΤΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ

Μία από τις σημαντικότερες συμβολές των Liveing και Dewar στην φασματοσκοπία ήταν η μελέτη του υπεριώδους φάσματος των διαφόρων μετάλλων και, κυρίως, του σιδήρου. Στο άρθρο τους *On the Spectrum of Carbon* (1882) οι Liveing και Dewar είχαν αποδώσει τη μεγάλη σημασία της έρευνας της συγκεκριμένης περιοχής του φάσματος στο γεγονός ότι η δυνατότητα εκπομπής ήταν μεγαλύτερη στα μικρά μήκη κύματος και, κατά συνέπεια, οι μικρού μήκους κύματος γραμμές ήταν και οι ευκολότερα αντιστρέψιμες (Liveing και Dewar, 1915[1882_β]: 178). Υπήρχαν, ωστόσο, και πρακτικοί λόγοι που καθιστούσαν αναγκαία την ενδελεχή και συστηματική μελέτη της εν λόγω περιοχής. Όπως πολύ χαρακτηριστικά ανέφεραν στο άρθρο τους *On the Ultra-Violet Spectra Of the Elements* (1883) μέχρι εκείνη τη στιγμή το μοναδικό σημείο αναφοράς σχετικά με τα μήκη κύματος της ορατής περιοχής του φάσματος ήταν το κανονικό ηλιακό φάσμα του Ångström και η προέκτασή του από τον Cornu έως το σημείο U του ηλιακού φάσματος, δηλαδή, το μήκος κύματος 2948. Για μετρήσεις πάνω από αυτό το όριο οι ερευνητές της φασματοσκοπίας ήταν αναγκασμένοι να χρησιμοποιούν τους χάρτες του Mascart και του Cornu με τις γραμμές του καδμίου και του Cornu με τις γραμμές του μαγνησίου. Το μειονέκτημα και των δύο, όμως, ήταν πως οι γραμμές, εκτός του διάχυτου χαρακτήρα τους, ήταν αρκετά απομακρυσμένες μεταξύ τους, ώστε να καθίσταται δύσκολος ο καθορισμός ακόμη και του κατά προσέγγιση μήκους κύματος μίας ενδιάμεσης γραμμής (Liveing και Dewar, 1915[1883_α]: 193).

Για να φτιάξουν ένα χάρτη που θα χρησίμευε ως σημείο αναφοράς γι' αυτήν τη περιοχή του φάσματος οι Liveing και Dewar επέλεξαν, όπως και ο Cornu για τη χαρτογράφηση μέχρι το U, το φάσμα του σιδήρου, εξ' αιτίας τόσο του μεγάλου πλήθους των γραμμών του, όσο και της χαρακτηριστικής του μορφής που το καθιστούσε εύκολα αναγνωρίσιμο. Από το μήκος κύματος 2327, ωστόσο, η ένταση των γραμμών του σιδήρου μειωνόταν σημαντικά, γι' αυτό και οι Dewar και Liveing για τη περιοχή ανάμεσα στο 2327 και το 2135 χρησιμοποίησαν ως σημείο αναφοράς τις βασικές γραμμές του χαλκού. Για τη μέτρηση των βασικών γραμμών χρησιμοποιήθηκε ένα φράγμα περίθλασης Rutherford με 17.296 γραμμές ανά ίντσα· ως πηγή φωτός χρησιμοποιήθηκε αρχικά το τόξο από ένα μαγνητοηλεκτρικό μηχανήμα De Meritens μέσα σε ένα λέβητα από μαγνησία στον οποίο είχαν τοποθετηθεί σύρματα σιδήρου, ενώ αργότερα κρίθηκε προτιμότερο να

χρησιμοποιηθεί το φάσμα σπινθήρα που παραγόταν από ηλεκτρόδια σιδήρου και ένα μεγάλο επαγωγικό πηνίο με πέντε στοιχεία Grove, το οποίο ήταν συνδεδεμένο με μία μεγάλη λουγδουνική λάγηνο. Όλες οι μετρήσεις έγιναν από φωτογραφίες, για τη λήψη των οποίων ακολουθήθηκε η ίδια σχεδόν διαδικασία με εκείνη που είχε ακολουθηθεί και στην περίπτωση του υπεριώδους φάσματος του άνθρακα, η οποία περιγράφεται αναλυτικά στην ενότητα για το φάσμα εκπομπής του άνθρακα (ό.π.: 193-197).

Τα αποτελέσματα των πειραμάτων τους για τις βασικές γραμμές – ενενήντα ενός του σιδήρου και δεκατεσσάρων του χαλκού – τα εξέθεσαν σε πίνακες αποτελούμενους από εννέα στήλες στις οποίες καταγράφονταν πληροφορίες, όπως ο χαρακτηριστικός αριθμός της φωτογραφικής πλάκας, η θέση του τηλεσκοπίου, η θέση του σωλήνα εστίασης, η απόσταση ανάμεσα στις δύο εικόνες της ίδιας γραμμής, η γωνιακή θέση της γραμμής, η μέση τιμή των γωνιακών θέσεων, η απόκλιση της γραμμής από το κάθετο άξονα στο πλέγμα περίθλασης και τέλος, το μήκος κύματος. Σχετικά με αυτό το τελευταίο οι Liveing και Dewar επεσήμαναν ότι το περιθώριο λάθους ανάμεσα στις διαφορετικές μετρήσεις της ίδιας γραμμής δεν ξεπερνούσε το $\pm 0,25$ ενός δέκατου του μέτρου, αν και τις περισσότερες φορές τα αποτελέσματα των διαφορετικών μετρήσεων ήταν ακριβώς τα ίδια (ό.π.: 197 – 198, 215).

Από την άλλη μεριά, για την χαρτογράφηση των ενδιάμεσων γραμμών χρησιμοποιήθηκαν τρία πρίσματα ασβεστίτη, δύο των 30° και ένα των 60° , το οποίο είχε τοποθετηθεί στη μέση. Πάνω στις φωτογραφικές πλάκες είχαν αποτυπωθεί ταυτόχρονα τόσο το φάσμα τόξου, όσο και το φάσμα σπινθήρα, ενώ ο υπολογισμός των μηκών κύματος των γραμμών έγινε με τη μέθοδο της παρεμβολής. Όπως και με τις βασικές γραμμές, έτσι και με τις ενδιάμεσες, τα αποτελέσματα παρουσιάστηκαν σε πίνακες στους οποίους, εκτός από τα μήκη κύματος των γραμμών – πεντακοσίων ογδόντα τεσσάρων συνολικά – γινόταν, επίσης, αναφορά και στην σχετική ένταση των γραμμών, ενώ ένας δείκτης (a ή s) δίπλα από την ένταση διευκρίνιζε σε ποιο φάσμα, του τόξου ή του σπινθήρα, ανήκε η γραμμή (ό.π.: 215 – 216).

Οι πίνακες αυτοί συνοδεύονταν από ένα χάρτη στον οποίο, όπως παραδέχτηκαν οι Liveing και Dewar, ήταν πολύ πιθανό να είχαν καταγραφεί και γραμμές που στην πραγματικότητα δεν ανήκαν στον σίδηρο, επειδή ο σίδηρος που χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα ήταν κοινός σίδηρος του εμπορίου και ως εκ τούτου δεν ήταν απαλλαγμένος από διάφορες προσμίξεις, όπως για παράδειγμα το μαγγάνιο. Αυτό, όμως, δεν αποτελούσε πρόβλημα, σύμφωνα με τους Liveing και Dewar, αφού

δεν επηρέαζε την αποτελεσματικότητα του σε σχέση με το σκοπό για τον οποίο δημιουργήθηκε αρχικά, δηλαδή, να λειτουργήσει «ως σημείο αναφοράς για τον καθορισμό των κατά προσέγγιση μηκών κύματος των γραμμών των διαφόρων φασμάτων» (ό.π.: 220).

Η μελέτη της υπεριώδους περιοχής, η οποία κατά τα λεγόμενα των Liveing και Dewar διήρκεσε συνολικά τρία χρόνια, συνεχίστηκε με την καταγραφή του φάσματος δεκαπέντε συνολικά μετάλλων. Τα φάσματα που περιέγραφαν ήταν εκείνα του τόξου μέχρι το μήκος κύματος 2200, ενώ η μέτρηση των μηκών κύματος της πλειονότητας των γραμμών έγινε με τη μέθοδο της παρεμβολής με εξαίρεση ελάχιστες μόνο γραμμές του κασσίτερου και του αλουμινίου, οι οποίες μετρήθηκαν με πλέγμα παρεκτροπής. Εκτός από τα κατά προσέγγιση μήκη κύματος των γραμμών οι Liveing και Dewar παρέθεσαν και άλλες πληροφορίες για τις γραμμές, όπως για παράδειγμα τις αρμονικές σχέσεις που υφίσταντο ανάμεσα στις γραμμές⁵⁴ (Liveing και Dewar, 1915[1883β]: 221).

Ξεκινώντας από το κάλιο οι Liveing και Dewar επισήμαναν ότι αποτελούνταν από επτά γραμμές από τις οποίες η πρώτη που ήταν διπλή βρισκόταν ακριβώς κάτω από την ηλιακή γραμμή O, η δεύτερη τοποθετούνταν ανάμεσα στο Q και το R και όλες οι υπόλοιπες έπονταν με διαρκώς μειούμενες αποστάσεις μεταξύ τους καταλήγοντας ακριβώς πάνω από το U. Οι Liveing και Dewar εκτίμησαν ότι όχι μόνο η πρώτη, αλλά όλες οι γραμμές αποτελούσαν κατά πάσα πιθανότητα ζεύγη, ενώ όλες τους αντιστρέφονταν έντονα και διευρύνονταν με την εκ νέου προσθήκη καλίου στον λέβητα. Στο πίνακα που συνόδευε το άρθρο παρατέθηκαν τα προσεγγιστικά μήκη κύματος των επτά γραμμών: 3445.0, 3443.6, 3216.5, 3101.0, 3033.0, 2992.0, 2963.4, 2942.0. Την ίδια σχεδόν εικόνα παρουσίαζε και το φάσμα του νατρίου αποτελούμενο από μία διπλή γραμμή στο 3301, η οποία μαζί με τις υπόλοιπες σχημάτιζε αρμονική σχέση· ενώ όλες τους αντιστρέφονταν και γίνονταν διάχυτες με την αύξηση της ποσότητας του νατρίου. Τα προσεγγιστικά μήκη κύματος των γραμμών ήταν: 3301.0, 2853.3, 2679.0 και 2593.3 (ό.π.: 222 – 223).

Όσον αφορά στις γραμμές του λιθίου, εκτός από την αρμονική σειρά γραμμών που έφτανε περίπου μέχρι το μήκος κύματος 3799, για την οποία έχει γίνει λόγος

⁵⁴ Με τον όρο «αρμονικές σχέσεις» μεταξύ των γραμμών οι Liveing και Dewar αναφέρονταν σε τρία χαρακτηριστικά των γραμμών: πρώτον, την επανάληψη όμοιων ομάδων γραμμών· δεύτερον, τη μείωση της απόστασης ανάμεσα σ' αυτές τις ομάδες, καθώς μειωνόταν το μήκος κύματος και τρίτον, την εναλλαγή ευδιάκριτων και διάχυτων γραμμών με παράλληλη αύξηση της διάχυσης τους και μείωση της έντασής τους, καθώς μειωνόταν το μήκος κύματος (Liveing και Dewar, 1915[1883β]: 221).

στην ενότητα σχετικά με το φάσμα εκπομπής του συγκεκριμένου στοιχείου, εντοπίστηκε μία ακόμη σειρά που ξεκινούσε με μία γραμμή γύρω στο 3232 και τελείωνε με μία πολύ διάχυτη γραμμή γύρω στο 2359. Αναλυτικότερα τα προσεγγιστικά μήκη κύματος όλων των υπεριωδών γραμμών του λιθίου ήταν τα εξής: 3984.5, 3913.5, 3862.3, 3799.0, 3232.0, 2741.0, 2561.5, 2475.0, 2425.5, 2394.5, 2373.5 και 2359.0. Από την άλλη μεριά, το βάριο αποτελούνταν από μία πλειάδα υπεριωδών γραμμών, οι οποίες, όμως, δεν φαίνονταν να αποτελούν αρμονικές σειρές. Το υπεριώδες φάσμα του βαρίου ξεκινούσε από το μήκος κύματος γύρω στο 3991.8 και έφτανε μέχρι το μήκος κύματος γύρω στο 2304.5. Το υπεριώδες φάσμα του στροντίου αποτελούνταν από έντεκα γραμμές, των οποίων τα προσεγγιστικά μήκη κύματος ήταν: 3705.0, 3653.0, 3547.0, 3527.0, 3498.0, 3464.0, 3458.0, 3379.5, 3364.8, 3305.2 και 2931.1. Το υπεριώδες φάσμα του ασβεστίου, που ξεκινούσε από τη γραμμή γύρω στο 3967.7 και έφτανε μέχρι το μήκος κύματος γύρω στο 2398.0, χαρακτηριζόταν, εκτός από την πληθώρα των γραμμών του, και από το γεγονός ότι κάποιες από αυτές σχημάτιζαν αρμονικές τριάδες, οι οποίες απαρτίζονταν από δύο έντονες γραμμές ακολουθούμενες από μία τρίτη πιο αδύναμη στην πιο διαθλαστική πλευρά. Από αυτές η πρώτη εμφανιζόταν κοντά στο H, η επόμενη ανάμεσα στο N και το M, η μεθεπόμενη ανάμεσα στο O και το N, ενώ οι υπόλοιπες ακολουθούσαν σε διαρκώς μειούμενες αποστάσεις μεταξύ τους και έφταναν λίγο πιο χαμηλά από το S. Οι τριάδες αυτές ήταν εναλλακτικά διάχυτες και ευδιάκριτες και γίνονταν όλο και πιο αμυδρές και διάχυτες, όσο προχωρούσαν προς την πιο διαθλαστική πλευρά του φάσματος (ό.π.: 223 – 226).

Παρόμοιες τριάδες με εκείνες του ασβεστίου εμφανίστηκαν και στο φάσμα του ψευδαργύρου, το οποίο ξεκινούσε από το μήκος κύματος γύρω στο 3342.0 και έφτανε μέχρι το μήκος κύματος γύρω στο 2430.0. Οι γραμμές του υδραργύρου δεν κατέστη εφικτό να παρατηρηθούν, εξαιτίας της πτητικότητας του, εκτός από μία στο μήκος κύματος γύρω στο 2536.8, η οποία εμφανίστηκε ανεστραμμένη. Οι τρεις γραμμές του χρυσού με προσεγγιστικά μήκη κύματος 3122.8, 2675.4 και 2427.5 σχετίζονταν αρμονικά μεταξύ τους, όπως, επίσης, και κάποιες ομάδες γραμμών του θαλίου, του οποίου το υπεριώδες φάσμα ξεκινούσε από το μήκος κύματος 3775.6 και έφτανε μέχρι το μήκος κύματος γύρω στο 2517.0. Στο φάσμα του αλουμινίου παρατηρήθηκε ένα ζεύγος γραμμών ανάμεσα στο H και το K, το οποίο επαναλαμβανόταν δύο φορές, χωρίς μείωση της έντασης του, ενώ λίγο πιο πάνω παρατηρήθηκε μία ομάδα από τετράδες. Το φάσμα του αλουμινίου ξεκινούσε από το

μήκος κύματος γύρω στο 2659.8 και έφτανε μέχρι το 2205.0. Τα φάσματα του μόλυβδου και του κασσίτερου απαρτιζόνταν από μία πλειάδα έντονων γραμμών, οι οποίες στην περίπτωση του κασσίτερου εξασθενούσαν πάρα πολύ, όσο προχωρούσαν προς την λιγότερο διαθλαστή περιοχή του φάσματος. Οι γραμμές του μόλυβδου ξεκινούσαν από το μήκος κύματος γύρω στο 4019.0 και έφταναν μέχρι το μήκος κύματος γύρω στο 2332.0, ενώ του κασσίτερου ξεκινούσαν από το μήκος κύματος γύρω στο 3326.0 και έφταναν μέχρι το μήκος κύματος γύρω στο 2530.7. Όσον αφορά στο φάσμα του αντιμονίου τα προσεγγιστικά μήκη κύματος των γραμμών του ήταν: 4032.0, 3637.0, 3265.0, 3230.8, 3228.0, 3028.0, 2876.5, 2597.5, 2528.0, 2426.0, 2383.3, 2313.0, και 2310.0, ενώ οι γραμμές του βισμούθιου είχαν τα εξής προσεγγιστικά μήκη κύματος: 3595.3 3510.4, 3396.2, 3066.0, 3023.5, 3000.0, 2996.0, 2936.4, 2897.0, 2862.0, 2810.0, 2799.0, 2780.0, 2730.0, 2593.0, 2524.0, 2515.4, 2448.0, 2435.5, 2431.0, 2400.8 και 2277.0. Οι Liveing και Dewar παρέθεσαν, επίσης, τον πίνακα των υπεριωδών γραμμών του άνθρακα και της σιλικόνης, στον οποίο έχει ήδη γίνει λεπτομερής αναφορά στην σχετική ενότητα για το φάσμα εκπομπής του άνθρακα (ό.π.: 226 – 230).

Για την χαρτογράφηση των υπεριωδών φασμάτων του κοβαλτίου και του νικελίου χρησιμοποιήθηκαν τόσο καθαρά δείγματα των εν λόγω μετάλλων, ώστε οι γραμμές του ενός να μην εμφανίζονται στο φάσμα του άλλου. Δεν συνέβη, όμως, το ίδιο με τα ίχνη των άλλων μετάλλων, από τα οποία τα δείγματα δεν ήταν εντελώς απαλλαγμένα. Εξετάστηκαν ταυτόχρονα τα φάσματα τόσο του τόξου, όσο και του σπινθήρα των δύο μετάλλων και οι μετρήσεις έγιναν είτε απευθείας με ένα φράγμα περίθλασης, είτε με την μέθοδο της παρεμβολής από φωτογραφίες. Για την απευθείας μέτρηση βγήκαν συνολικά 170 φωτογραφίες για το νικέλιο και 200 για το κοβάλτιο, ενώ για την παρεμβολή ως γραμμές αναφοράς χρησιμοποιήθηκαν αυτές του σιδήρου και για την υψηλότερη περιοχή οι γραμμές του χαλκού (Liveing και Dewar, 1915[1888_δ]: 342).

Η αντιπαραβολή των φασμάτων που προέκυψαν κατέδειξε ότι επρόκειτο για δύο εντελώς διαφορετικά φάσματα, των οποίων το μόνο κοινό χαρακτηριστικό ήταν μία γενική ομοιότητα, όσον αφορά στο μεγάλο πλήθος των γραμμών τους – ένα χαρακτηριστικό, το οποίο μοιράζονταν με το φάσμα του σιδήρου – αλλά και στην ανομοιομορφία που χαρακτήριζε την κατανομή των φασματικών γραμμών και των τριών μετάλλων. Συνέβη, μάλιστα, οι περιοχές των φασμάτων που συγκεντρώναν την πλειονότητα των γραμμών να συμπίπτουν και στα τρία μέταλλα. Από τις 580 γραμμές

κοβαλτίου και τις 400 νικελίου που καταγράφηκαν μόνο σε 46 περιπτώσεις παρατηρήθηκε αντιστοιχία στις γραμμές των δύο μετάλλων από τις οποίες οι 25 βρίσκονταν στην περιοχή ανάμεσα στο 2250 και το 2550. Σύμφωνα με τους Liveing και Dewar, ο αριθμός αυτός ήταν τόσο μικρός συγκριτικά με το σύνολο των γραμμών του νικελίου και του κοβαλτίου, ώστε αυτή η αντιστοιχία γραμμών δεν ήταν παρά συμπτωματική. Επιπροσθέτως, επειδή η διάχυση που χρησιμοποιήθηκε δεν ήταν ιδιαίτερα υψηλή, αφού οι φωτογραφίες βγήκαν μόνο με ένα πρισματικό φασματοσκόπιο σε πολλές περιπτώσεις παρατηρήθηκε μία φαινομενική σύμπτωση γραμμών του σιδήρου με γραμμές των άλλων δύο μετάλλων, η οποία θα εξαφανιζόταν, εάν η διάχυση ήταν υψηλότερη. Στη συνέχεια οι Liveing και Dewar παρέθεσαν τα μήκη κύματος των γραμμών του κοβαλτίου και του νικελίου σε πίνακες στους οποίους αναφέρονταν επιπλέον πληροφορίες σχετικά με την ένταση των γραμμών στο τόξο και τον σπινθήρα και τον τρόπο μέτρησης του μήκους κύματος της κάθε γραμμής ξεχωριστά. Όσον αφορά στο κοβάλτιο η καταγραφή του υπεριώδους φάσματος του ξεκινούσε από το μήκος κύματος 2190.2 και έφτανε μέχρι το 3997.3, ενώ το φάσμα του νικελίου ξεκινούσε από το μήκος κύματος 2173.8 και έφτανε μέχρι το 3857.8. Όπως συνέβη και στις προηγούμενες περιπτώσεις, οι πίνακες αυτοί συνοδεύονταν από ένα χάρτη στον οποίο περιλαμβάνονταν γραμμές που δεν αναφέρονταν στους πίνακες, οι οποίες ανήκαν σε άλλα μέταλλα που περιέχονταν στα ηλεκτρόδια ή τους λέβητες (ό.π.: 343 – 344, 363).

5.12 ΤΑ ΦΑΣΜΑΤΑ ΤΩΝ ΑΕΡΙΩΝ ΤΗΣ ΑΤΜΟΣΦΑΙΡΑΣ

Η πρώτη φορά που τα φάσματα των ατμοσφαιρικών αερίων παρατηρήθηκαν από τους Liveing και Dewar ήταν στο πλαίσιο ενός πειράματος που διεξήγαγαν για τον καθορισμό της πίεσης του αέρα στο σημείο βρασμού του υδρογόνου. Για τις ανάγκες του εν λόγω πειράματος χρησιμοποιήθηκαν συνηθισμένοι σωλήνες κενού χωρητικότητας από 15 έως 25 κ.εκ., το κάτω μέρος των οποίων προεκτείνονταν σχηματίζοντας ένα λεπτό και μακρύ σωλήνα, ο οποίος σε ορισμένες περιπτώσεις είχε σφαιρική απόληξη. Από τους σωλήνες που χρησιμοποιήθηκαν μόνο ένας ήταν εφοδιασμένος με ηλεκτρόδια· όλοι, ωστόσο, περιείχαν αέρα, οξυγόνο και άζωτο σε

ατμοσφαιρική πίεση, ενώ το κάτω μέρος τους βυθίστηκε μέσα σε υγρό υδρογόνο για περίπου ένα λεπτό (Liveing και Dewar, 1915[1898_γ]: 479 – 480).

Οι Liveing και Dewar εξέτασαν τα φάσματα σπινθήρα τεσσάρων συνολικά σωλήνων. Στους τρεις πρώτους σωλήνες παρατήρησαν τα ίδια περίπου αποτελέσματα: τις φασματικές γραμμές, καθώς και το δεύτερο φάσμα του υδρογόνου και το φάσμα του ανθρακικού οξειδίου, το οποίο αποτελούνταν από μία σειρά από φωτεινές ζώνες στο κίτρινο, το πράσινο, το μπλε και το ινδικό κυανούν, χαρακτηριστικό των οποίων ήταν η ευδιάκριτη εμφάνισή τους στην λιγότερο διαθλαστή πλευρά και ο διάχυτος χαρακτήρας τους στην άλλη πλευρά. Η μόνη διαφορά ανάμεσα στα φάσματα των τριών σωλήνων αφορούσε στην έντασή τους. Έτσι, το δεύτερο φάσμα του υδρογόνου και εκείνο του οξειδίου του άνθρακα ήταν πιο φωτεινά στον δεύτερο σωλήνα, ενώ στον τρίτο σωλήνα στον οποίο ο αέρας είχε πρώτα περάσει πάνω από βαμβακερό μαλλί, πυρακτωμένο οξείδιο του χαλκού και πεντοξείδιο του φωσφόρου, το δεύτερο φάσμα του υδρογόνου ήταν ασθενές. Επιπροσθέτως, στον τρίτο σωλήνα εμφανίστηκε μία κίτρινη γραμμή με μήκος κύματος 5849, την οποία οι Liveing και Dewar απέδωσαν στο νέον. Στον τέταρτο και τελευταίο σωλήνα που περιείχε αέρα που είχε υποστεί την ίδια μεταχείριση με εκείνον του τρίτου εμφανίστηκε μόνο το φάσμα του ανθρακικού οξειδίου. Τέλος, η προσθήκη λαγίνου προκάλεσε την εξαφάνιση του φάσματος του υδρογόνου και την εξασθένηση του δεύτερου φάσματος της ίδιας ουσίας στον πρώτο σωλήνα· αντιθέτως, στον δεύτερο οδήγησε στην αύξηση της έντασης του φάσματος του υδρογόνου (ό.π.: 481 – 482).

Στο πλαίσιο μιας λεπτομερέστερης μελέτης των φασμάτων των ατμοσφαιρικών αερίων οι Liveing και Dewar διεξήγαγαν μία σειρά πειραμάτων επικεντρωμένων αποκλειστικά στη μελέτη των πιο πτητικών αερίων της ατμόσφαιρας, τα αποτελέσματα των οποίων δημοσιεύτηκαν το 1900 στο άρθρο τους με τίτλο *On the Spectrum of the More Volatile Gases of Atmospheric Air Which Are Not Condensed at the Temperature of Liquid Hydrogen*.

Αφού πρώτα ρευστοποιήσαν 200 κ.εκ. κοινού ατμοσφαιρικού αέρα τοποθετώντας τον μέσα σε ένα δοχείο που βρισκόταν σε θερμοκρασία $-200\text{ }^{\circ}\text{C}$ σε ατμοσφαιρική πίεση, άφησαν το υγρό να διέλθει μέσω ενός απομονωτικού κρουνού μέσα από ένα άλλο σωλήνα βυθισμένο σε υγρό υδρογόνο σε θερμοκρασία $-210\text{ }^{\circ}\text{C}$. Κατ' αυτόν τον τρόπο συνέλλεξαν 10 κ.εκ. αέρα σε στέρεη μορφή. Στη συνέχεια οδήγησαν τον αέρα μέσα σε ένα σωλήνα σχήματος U που ήταν βυθισμένος μέσα σε

υγρό υδρογόνο, ώστε να συμπυκνωθούν τα λιγότερο πτητικά αέρια του ατμοσφαιρικού αέρα διαχωριζόμενα, κατ' αυτόν τον τρόπο, από τα περισσότερο πτητικά, τα οποία τοποθετήθηκαν σε σωλήνες που προηγουμένως είχαν αδειάσει με μία αντλία υδραργύρου (Liveing και Dewar, 1915[1900]: 484 – 485)⁵⁵.

Κατά την φασματοσκοπική εξέταση των σωλήνων παρατηρήθηκαν μία σειρά από έντονες διαδοχικές γραμμές στο κόκκινο, το πορτοκαλί και το κίτρινο, τις οποίες οι Liveing και Dewar απέδωσαν στο υδρογόνο, το ήλιον και το νέον. Παρατηρήθηκαν, επίσης, μία πληθώρα από λιγότερο φωτεινές αγνώστου προελεύσεως γραμμές σε όλο το μήκος του ορατού φάσματος, οι οποίες στο τριχοειδές τμήμα του σωλήνα επισκιάζονταν από το δεύτερο φάσμα του υδρογόνου. Η προσθήκη λαγίνου προκαλούσε την εξαφάνιση τόσο του δεύτερου φάσματος του υδρογόνου, όσο και των περισσοτέρων από τις εν λόγω γραμμές. Η ένταση, ωστόσο, του ιώδους, όσο και του υπεριώδους τμήματος του φάσματος του υδρογόνου μέχρι και το μήκος κύματος 314 ήταν περίπου η ίδια με εκείνη των κόκκινων και κίτρινων γραμμών (Liveing και Dewar, 1915[1900]: 485 – 486).

Οι Liveing και Dewar πραγματοποίησαν προσεγγιστικές μετρήσεις των μηκών κύματος των πιο έντονων μόνο γραμμών που εκτείνονταν από το μήκος κύματος 7281.8 έως το 3142, τις οποίες και παρέθεσαν σε ένα συγκεντρωτικό πίνακα συνοδευμένες από πληροφορίες σχετικά με τα ποιοτικά χαρακτηριστικά τους, όπως για παράδειγμα το βαθμό της έντασής τους. Για τις ανάγκες των μετρήσεων χρησιμοποιήθηκαν δύο πρίσματα από λευκό κρύσταλλο για το ορατό τμήμα του

⁵⁵ Το θέμα του διαχωρισμού των περισσότερο πτητικών αερίων απασχόλησε τους Liveing και Dewar και σε άλλα άρθρα τους στα οποία πραγματευόταν εναλλακτικές βελτιωμένες μεθόδους διαχωρισμού. Στο άρθρο τους *The Separation of the Most Volatile Gases From Air Without Liquefaction* περιέγραψαν αναλυτικά μία μέθοδο διαχωρισμού, βασικό χαρακτηριστικό της οποίας ήταν ότι δεν χρειαζόταν ρευστοποίηση του αέρα. Η πειραματική διάταξη αποτελούνταν από ένα σωλήνα σπινθηρισμού ενωμένο με ένα άλλο στενό σωλήνα του οποίου η απόληξη διαπλατυνόταν. Η βύθιση του διαπλατυσμένου τμήματος, το οποίο περιείχε μερικά γραμμάρια κάρβουνου καρύδας, μέσα σε υγραέριο προκαλούσε την απορρόφηση, κάτω από διαφορετικές πιέσεις, των διαφόρων αερίων του ατμοσφαιρικού αέρα που είχε εισαχθεί μέσα στη διάταξη και στην επακόλουθη δημιουργία ενός κενού το οποίο φωσφόριζε (Liveing και Dewar, 1915[1904_β]: 532). Επίσης, σε ένα υπόμνημα αδημοσίευτο έως το 1915, οπότε και πρωτοεμφανίστηκε στο συλλογικό τόμο που επιμελήθηκαν οι ίδιοι οι Liveing και Dewar με τίτλο *Collected Papers On Spectroscopy* περιέγραψαν μία σειρά πειραμάτων διαχωρισμού των αερίων με ηλεκτρική εκκένωση. Το κοινό χαρακτηριστικό όλων των παραλλαγών της συσκευής που χρησιμοποιήθηκε σ' αυτά τα πειράματα ήταν ένας γυάλινος σωλήνας, ο οποίος επέστρεφε προς τα πάνω και ήταν εφοδιασμένος με ένα σωλήνα σπινθηρισμού και ένα μικρό βολβίσκο που περιείχε το μέταλλευμα από το οποίο εκλυόταν με θέρμανση το αέριο. Το κάτω μέρος του σωλήνα ψύχονταν μέσα σε υγραέριο, ενώ σε όλη την πειραματική διαδικασία χρησιμοποιήθηκαν ηλεκτρόδια από διάφορα υλικά, κυρίως χαλκό και αλουμίνιο. Για μία λεπτομερέστερη περιγραφή των συσκευών και της πειραματικής διαδικασίας βλ. Liveing και Dewar, (1915). “On the Separation of Gases by Electric Discharges With Various Electrodes”, στο Liveing και Dewar (επιμ.), (1915). *Collected Papers On Spectroscopy*, Cambridge: Cambridge University Press.

φάσματος και από ασβεστίτη για το μη ορατό. Ως γραμμές αναφοράς χρησίμευσαν ως επί το πλείστον οι γραμμές του σιδήρου, καθώς, επίσης, και κάποιες από τις γραμμές του ηλίου. Όσον αφορά στα μήκη κύματος αυτών των τελευταίων, οι Liveing και Dewar παρέθεσαν τις μετρήσεις των Runge και Paschen (ό.π.: 485 – 486, 489).

Συγκρίνοντας το φάσμα των πιο πτητικών αερίων της ατμόσφαιρας με το αντίστοιχο του αερίου της πηγής του Bath οι Liveing και Dewar παρατήρησαν ότι με εξαίρεση τις γραμμές του αργού που εμφανίστηκαν στο φάσμα του αερίου του Bath, τα δύο αέρια είχαν τις ίδιες βασικές γραμμές, με τη διαφορά ότι στο αέριο του Bath οι γραμμές του ηλίου ήταν αισθητά πιο έντονες από εκείνες του νέου, ενώ στο φάσμα του ατμοσφαιρικού αέρα ίσχυε το ακριβώς αντίθετο⁵⁶. Επίσης, η γραμμή του ηλίου λ 3587.4 παρότι εμφανής και στα δύο φάσματα στην περίπτωση του ατμοσφαιρικού αέρα ήταν αρκετά πιο δυσδιάκριτη. Πέραν, ωστόσο, των προαναφερθεισών ομοιοτήτων στο φάσμα του ατμοσφαιρικού αέρα εμφανίζονταν ένα πλήθος γραμμών που απουσίαζαν από το φάσμα του αερίου του Bath, όπως η ευδιάκριτη γραμμή γύρω στο λ 4664 και το ζεύγος γραμμών γύρω στο λ 3587 (ό.π.: 486 – 487).

Η αντιπαράβολη, εν συνεχεία, του φάσματος των πιο πτητικών αερίων της ατμόσφαιρας με τις γραμμές του σέλλατος, του ηλιακού στέμματος και των νεφελωμάτων δεν απέφερε θετικά αποτελέσματα. Καμία από τις τρεις γραμμές των νεφελωμάτων, δύο πράσινες με μήκος κύματος γύρω στο λ 5007 και το λ 4959 και μία υπεριώδης στο λ 3727, δεν βρέθηκε να συμπίπτει με κάποια γραμμή του φάσματος. Όσον αφορά στις γραμμές του ηλιακού στέμματος παρά την εγγύτητα ανάμεσα στη ασθενή γραμμή γύρω στο λ 5304 και την πράσινη γραμμή του ηλιακού στέμματος στο λ 5303.7, καθώς, επίσης, και ανάμεσα στις ασθενείς γραμμές γύρω στο λ 4687, 4570, 4358, 4323, 4232, 4220, 3985 και 3800 και ορισμένες γραμμές του ηλιακού στέμματος, οι Liveing και Dewar απέφυγαν να τις ταυτίσουν⁵⁷. Τέλος, καμία

⁵⁶ Οι Liveing και Dewar μελέτησαν για πρώτη φορά το αέριο από το King's Well στο Bath στο πλαίσιο των πειραμάτων τους για τον προσδιορισμό της ποσότητας οποιουδήποτε αερίου που παρέμεινε αδιάλυτο μέσα σε ρευστοποιημένο αέρα σε θερμοκρασία -210°C σε πίεση ίση με της ατμόσφαιρας. Τα πειράματα αυτά δημοσιεύτηκαν το 1897 με τίτλο *The Liquefaction of Air and the Detection of Impurities*. Στην φασματοσκοπική εξέταση του εν λόγω αερίου εμφανίστηκαν ξεκάθαρα οι γραμμές του ηλίου, καθώς, επίσης, και άλλες αγνώστου προελεύσεως (Liveing και Dewar, 1915[1897]: 475 – 476).

⁵⁷ Στο άρθρο τους με τίτλο *On the Probable Presence in the Sun of the Newly Discovered Gases of the Earth's Atmosphere* (1903) ο Liveing αντιπαρέβαλε την δική τους λίστα με τα μήκη κύματος των περισσότερο πτητικών αερίων, αλλά και εκείνη των λιγότερο πτητικών που θα δούμε παρακάτω στην ίδια ενότητα, με την λίστα του Humphreys στην οποία παρατίθενται 339 γραμμές της χρωμόσφαιρας και του ηλιακού στέμματος και κατέληξε στο συμπέρασμα ότι 209 γραμμές βρίσκονταν πολύ κοντά (με απόκλιση μίας μόνο μονάδας) σε γραμμές που εκτέμπονταν από τα ατμοσφαιρικά αέρια. Δεν έκαναν λόγο, όμως, για ταύτιση γραμμών, επειδή στη λίστα τους οι Liveing και Dewar έδωσαν τα

γραμμή του φάσματος δεν βρέθηκε να συμπίπτει με την πράσινη γραμμή του σέλλατος γύρω στο λ 5571.5, ούτε με την έντονη σελαϊκή γραμμή στο 3915⁵⁸. Από την άλλη μεριά, οι σελαϊκές γραμμές στο λ 420 και λ 358 ενδέχεται να σχετίζονται με τις γραμμές λ 4206 και λ 4198 και με το ζεύγος γραμμών γύρω στο N και το λ 3587 αντίστοιχα, χωρίς αυτό να ήταν βέβαιο. Το ίδιο ίσχυε και για την αρκετά έντονη γραμμή γύρω στο λ 3700, αν και οι Liveing και Dewar θεωρούσαν πιο πιθανό να ανήκε στο νέον και να μην σχετιζόταν με την έντονη σελαϊκή γραμμή στο λ 3700 (ό.π.: 487 – 489)⁵⁹.

Από την άλλη μεριά, για τον διαχωρισμό των λιγότερο πτητικών αερίων της ατμόσφαιρας χρησιμοποιήθηκε μία πειραματική διάταξη αποτελούμενη από ένα δοχείο κενού που περιείχε αέριο, μέσα στο οποίο είχε τοποθετηθεί ένα δεύτερο μικρότερο δοχείο γεμάτο υγραέριο. Το πρώτο δοχείο έκλεινε με ένα πώμα από φελλό μέσα από το οποίο περνούσαν τέσσερις λεπτοί σωλήνες. Από αυτούς το άκρο του ενός σωλήνα ήταν συνδεδεμένο με το κάτω μέρος του δεύτερου δοχείου, ενώ το άλλο που έβγαινε έξω από το φελλό ήταν ανοιχτό στον αέρα, έτσι ώστε, όταν ο απομονωτικός κρουινός με τον οποίο ήταν εφοδιασμένος ο σωλήνας ήταν ανοιχτός, ο αέρας που εισερχόταν μέσα στο δεύτερο δοχείο συμπυκνωνόταν. Ο δεύτερος σωλήνας στο ένα του άκρο επικοινωνούσε με το επάνω μέρος του δεύτερου δοχείου, ενώ το άλλο άκρο του συνδεόταν μέσω ενός απομονωτικού κρουινού με ένα τρίτο κλειστό δοχείο, επίσης, τοποθετημένο μέσα σε ένα δοχείο κενού που περιείχε υγρό υδρογόνο, καθώς, επίσης, και με ένα σωλήνα που περνούσε, επίσης, μέσα από το δεύτερο δοχείο κενού και εξερχόμενος αυτού συνδεόταν διαδοχικά με ένα μετρητή,

μήκη κύματος με ακρίβεια τεσσάρων μόνο ψηφίων, ενώ ο Humphreys με ακρίβεια δεκαδικού, γι' αυτό και μπήκαν στη διαδικασία να ξαναμετρήσουν κάποιες από τις ακτίνες των πιο πτητικών αερίων με τη χρήση ενός και μόνου πρίσματος, ώστε να πάρουν προσεγγιστικά το πέμπτο ψηφίο. Το αποτέλεσμα της μέτρησης ήταν ότι τα μήκη κύματος ήρθαν σε μεγαλύτερη συμφωνία μεταξύ τους. Παρόλα αυτά, οι Liveing και Dewar επεσήμαναν την ανάγκη για μεγαλύτερη ακρίβεια και ανέφεραν ότι και οι ίδιοι περίμεναν τις μεγάλης ακρίβειας λίστες για το φάσμα του νέου, του κρυπτού και του ξένου, τις οποίες ο Baly είχε ανακοινώσει δύο χρόνια νωρίτερα, το 1901, ότι θα δημοσίευε (Liveing και Dewar, 1915[1903]: 515 – 516).

⁵⁸ Στο άρθρο τους με τίτλο *On the Most Volatile Gases of the Atmosphere* που δημοσιεύτηκε στο *Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* το 1902 και το οποίο αποτελούσε περίληψη του *On the Spectrum of the More Volatile Gases of Atmospheric Air Which Are Not Condensed at the Temperature of Liquid Hydrogen*, οι Liveing και Dewar ανέφεραν ότι η πράσινη γραμμή του σέλλατος ίσως να ανήκε στο λιγότερο πτητικό αέριο κρυπτόν (Liveing και Dewar, 1915 [1901_a]: 493).

⁵⁹ Δύο χρόνια αργότερα, το 1902, οι Liveing και Dewar δημοσίευσαν ένα άρθρο με τίτλο *Problems of the Atmosphere*. Σ' αυτό αναφέρονταν στην ανακοίνωση του Henri Stassano περισσότερο από εκατό προσεγγιστικών μηκών κύματος σελαϊκών ακτινών εκ των οποίων τα δύο τρίτα τα ταύτιζε με ακτίνες που εκπέμπονταν από τα λιγότερο πτητικά αέρια της ατμόσφαιρας και περιλαμβάνονταν στον πίνακα των Liveing και Dewar. Τις υπόλοιπες τις ταύτιζε με άλλα αέρια, όπως το αργό, το κρυπτό και το ξένο (Liveing και Dewar, 1915[1902]: 512).

με ένα σωλήνα σπινθηρισμού και με μία αντλία υδραργύρου. Ο τρίτος σωλήνα που ήταν λίγο πιο φαρδύς από τους υπόλοιπους συνδεόταν εξερχόμενος του πώματος με μία αντλία αέρος, σκοπός της οποίας ήταν να μειώνει την πίεση και τη θερμοκρασία στο πρώτο δοχείο κενού. Ο τέταρτος και τελευταίος σωλήνας συνδεόταν με μία βαλβίδα βυθισμένη σε υγραέριο, η οποία εξασφάλιζε τη συνεχή παροχή υγραερίου στο πρώτο δοχείο κενού (Liveing και Dewar, 1915[1901_a]: 494 - 495).

Καθώς η θερμοκρασία του τρίτου δοχείου ήταν χαμηλότερη εκείνης του δεύτερου δοχείου, όταν αφέθηκε μία ποσότητα υγραερίου να περάσει στο τρίτο δοχείο ορισμένα από τα πιο πτητικά αέρια της ατμόσφαιρας στερεοποιήθηκαν. Εν συνεχεία, όταν η διέλευση υγραερίου ανάμεσα στα δύο δοχεία διεκόπη και επετράπη αυτή ανάμεσα στο τρίτο δοχείο και τον σωλήνα που ήταν βυθισμένος στο υγρό υδρογόνο, πάγωσε και η υπόλοιπη συμπυκνώσιμη ύλη που είχε απομείνει στον αέρα. Για το διαχωρισμό των λιγότερο πτητικών αερίων χρησιμοποίησαν δύο πειραματικές διατάξεις. Στην πρώτη το δεύτερο δοχείο κενού αντικαταστάθηκε από διαδοχικούς σωλήνες σπινθηρισμού μέσα στους οποίους παρατηρούνταν τα αέρια. Πρώτο εμφανίστηκε το φάσμα του αργού και ακολούθησε εκείνο του κρυπτού με πρώτες τις πιο φωτεινές πράσινες και κίτρινες ακτίνες και, τέλος, μετά από μία μικρή αύξηση της θερμοκρασίας, εμφανίστηκαν οι πιο φωτεινές ακτίνες του ξένου, δηλαδή, οι πράσινες γραμμές γύρω στο λ 5420, 5292 και 4929. Στην δεύτερη διάταξη το αεριοφυλάκιο στο οποίο κρατούσαν τα λιγότερο πτητικά αέρια συνδεόταν μέσω ενός σωλήνα με ένα βολβίσκο, ο οποίος ήταν βυθισμένος μέσα σε ένα δοχείο γεμάτο με υγρό που διασφάλιζε την διατήρηση μία χαμηλής θερμοκρασίας. Επίσης, ήταν συνδεδεμένο με ένα δεύτερο σωλήνα ένα μέρος του οποίου ήταν, επίσης, βυθισμένο στο ίδιο υγρό, ενώ εξερχόμενος του δοχείου που περιείχε το υγρό συνδεόταν μέσω ενός σωλήνα μερικώς βυθισμένου σε υγραέριο με μία αντλία υδραργύρου. Τα αέρια, αφού απελευθερώθηκαν μέσα στο σωλήνα, πέρασαν από το βολβίσκο, όπου και συμπυκνώθηκαν. Εξατμίζοντάς τα στη συνέχεια απευθείας από τη στέρεη κατάσταση στην οποία βρίσκονταν, ενώ η θερμοκρασία παρέμενε σταθερά η χαμηλότερη δυνατή, το ένα αέριο διαδεχόταν το άλλο μέσα στους σωλήνες σπινθηρισμού, με πρώτο εκείνο με το χαμηλότερο σημείο βρασμού (ό.π.: 495 – 497).

Από την φασματοσκοπική εξέταση των συγκεκριμένων αερίων προέκυψε ότι το φάσμα του ξένου αποτελούνταν από τέσσερις ευδιάκριτες γραμμές ίσης περίπου έντασης στο πορτοκαλί, μία σειρά από πολύ φωτεινές γραμμές στο πράσινο, εκ των οποίων δύο ιδιαιτέρως ευδιάκριτες, και αρκετές φωτεινές γραμμές στο μπλε. Η

προσθήκη λαγήνου στο κύκλωμα προκάλεσε αλλαγές στο χαρακτήρα του φάσματος. Οι δύο ευδιάκριτες πράσινες γραμμές γύρω στο λ 4917 και το λ 4924 αντικαταστάθηκαν από μία και μόνη ακόμη πιο έντονη γραμμή γύρω στο λ 4922. Όσον αφορά στο φάσμα του κρυπτού, παρατηρήθηκαν οι πολύ φωτεινές γραμμές στο πράσινο λ 5571, στο κίτρινο λ 5871 και στο κόκκινο λ 7600, καθώς, επίσης, και ελάχιστες άλλες πολύ ασθενείς γραμμές. Σ' αυτήν την περίπτωση η προσθήκη λαγήνου επέφερε μόνο κάποιες ήσσονος σημασίας αλλαγές. Σε κάποιους σωλήνες η φωτεινότητα των τριών προαναφερθεισών γραμμών μειώθηκε ελάχιστα, ενώ δυνάμωσαν ελάχιστα οι πολύ ασθενείς μπλε γραμμές. Σε κάποιους άλλους σωλήνες η κόκκινη γραμμή δεν φαινόταν καθόλου, η πράσινη και η κίτρινη ήταν αισθητά εξασθενημένες, ενώ, αντίθετα, οι μπλε γραμμές εμφανίζονταν ιδιαίτερα φωτεινές. Τέλος, σε ένα και μόνο σωλήνα δεν εμφανίζονταν άλλες γραμμές, εκτός από τις μπλε (ό.π.: 498 – 499).

Όπως και στην περίπτωση των πιο πτητικών αερίων, οι Liveing και Dewar κατέγραψαν σε πίνακες τα προσεγγιστικά μήκη κύματος των γραμμών του ξένου, από το μήκος κύματος 6596 έως το 3454, και του κρυπτού, από το μήκος κύματος 7600 έως το 3460, καθώς και εκείνα μιας άγνωστης ουσίας που παρατήρησαν σε έναν μόνο από τους σωλήνες που περιείχε ξένο. Για τις μετρήσεις χρησιμοποιήθηκαν τρία πρίσματα των 60° από λευκό κρύσταλλο για το ορατό τμήμα του φάσματος, ενώ για το ιώδες, το υπεριώδες και το ινδικό κυανούν χρησιμοποιήθηκαν φακοί από χαλαζία και δύο πρίσματα ασβεστίτη των 60° . Και σ' αυτήν την περίπτωση χρησιμοποιήθηκαν ως γραμμές αναφοράς οι γραμμές του σιδήρου (ό.π.: 499).

ΕΠΙΛΟΓΟΣ

Στην παρούσα διδακτορική διατριβή πραγματευτήκαμε το θέμα των ακριβών μετρήσεων στο φασματοσκοπικό έργο των Liveing και Dewar. Ξεκινώντας από μία επισκόπηση των εξελίξεων στο χώρο της φασματοσκοπίας του 19^{ου} αιώνα, περίοδο κατά την οποία οι Liveing και Dewar εκπόνησαν τις φασματοσκοπικές τους έρευνες, είδαμε πως η ανακάλυψη και η μελέτη των φασματικών γραμμών οδήγησαν στην ανάπτυξη μίας μεθόδου χημικής ανάλυσης, αλλά και πως οι προσπάθειες ερμηνείας της φύσης τους αποκάλυψαν πληροφορίες σχετικά με τα είδη των φασμάτων, γραμμικά και φάσματα ζώνης, αλλά και την κατάσταση των στοιχείων που προκαλούσαν την εμφάνισή τους, ελεύθερα ή σε χημική ένωση, αντίστοιχα. Επίσης, είδαμε πως η ιδιαίτερη μορφή των φασμάτων οδήγησε στην ανακάλυψη των φασματικών σειρών δημιουργώντας την πεποίθηση (κυρίως ανάμεσα στους φυσικούς) ότι θα μπορούσαν να περιγραφούν μαθηματικά μέσω ενός γενικού τύπου, αλλά και να αποκαλύψουν πληροφορίες για την εσωτερική δομή των στοιχείων. Εν συνεχεία, εστιάζοντας ειδικότερα στο ζήτημα της ακρίβειας ως θεμελιώδους επιστημονικής αρετής του 19^{ου} αιώνα, όπως αυτή εκφράστηκε στις μετρήσεις φυσικών μεγεθών και τη συλλογή επιστημονικών δεδομένων, διαπιστώσαμε τη διαφορετική στάση που κράτησαν απέναντι σε αυτό το ζήτημα οι φυσικοί και οι χημικοί ανάλογα με τα ιδιαίτερα ερευνητικά τους ενδιαφέροντα και διαπιστώσαμε μέσα από τη μελέτη του φασματοσκοπικού έργου των Liveing και Dewar ότι ως χημικοί είχαν υιοθετήσει μία καθαρά ποιοτική προσέγγιση των φασματικών φαινομένων που ερευνούσαν προσανατολισμένη, κυρίως, στην καταγραφή και ταυτοποίηση των φασμάτων. Στο πλαίσιο αυτής της προσέγγισης ήταν προσαρμοσμένη και η χρήση των φασματοσκοπικών οργάνων - κεντρική συνιστώσα του χημικού εργαστηρίου - που χρησιμοποιούσαν στα πειράματά τους. Έτσι, αν και η τεχνολογία της εποχής τους έδινε τη δυνατότητα να επιτυγχάνουν αρκετά υψηλή ανάλυση του φωτός εκείνοι, συνήθως, περιορίζονταν στη χρήση χαμηλότερης διάχυσης προκειμένου να επιτύχουν μεγαλύτερη πληρότητα, τόσο στην καταγραφή των φασματικών γραμμών, όσο και στα ποιοτικά τους χαρακτηριστικά, η οποία ήταν ιδιαίτερα χρήσιμη για την πραγματοποίηση της απαραίτητης για τις ανάγκες του χημικού εργαστηρίου ταυτοποίησης των χημικών στοιχείων.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Arabatzis, Theodore, (1992). “The Discovery of the Zeeman Effect: a Case Study of the Interplay Between Theory and Experiment”, *Stud. Hist.Phil.Sci.*, vol. 23, n^o 3: 365-388.
- Archer, Mary και Haley, Christopher (επιμ.), (2005). *The 1702 Chair of Chemistry at Cambridge. Transformation and Change*, Cambridge: Cambridge University Press
- Armstrong, Henry, (1924). *James Dewar*, London: Ernest Benn Limited
- Aubin, David, (2002). “Orchestrating Observatory and Field: Jules Jansen, The Spectroscope and Travel”, *Nuncius* xvii: 615-633
- Baly, E.C.R., (1905). *Spectroscopy*, London: Longmans, Green and Co
- Bigg, Charlotte και Staubermann, Klaus, (2002). “Introduction”, *Nuncius* xvii: 585-587
- Bowers, Brian, (2001). *Sir Charles Wheatstone: 1802 – 1875*, London: The Institution of Electrical Engineers
- Brand, John, (1995). *Lines of Light. The Sources of Dispersive Spectroscopy, 1800-1930*, Amsterdam: Gordon and Breach
- Bud, Robert και Cozzens, Suzzan (επιμ.), (1992). *Invisible Connections. Instruments, Institutions and Science*, Washington: SPIE Press
- Carazza, B. και Robotti, N., (2002). “Explaining Atomic Spectra Within Classical Physics: 1897-1913”, *Annals of Science* 59: 299-320

- Cory, R., (1950). "Fifty Years at the Royal Institution", *Nature*, December 23: 1049-1053
- Costa, A.,(1980). "Dewar James", στο Gillespie, Ch. C., (επιμ.), *Dictionary of Scientific Biography*, τομ. 3:78-81
- Dewar, James, (1927 [1895]). "Phosphorescence and Photographic Action at the Temperature of Boiling Liquid Air", στο Lady Dewar, Dickson, H. D. J., Ross, M.H. και Dickson S.E.C., (επιμ.), *The Collected Papers of Sir James Dewar*: 409-414
- DeKosky Robert, (1973). "Spectroscopy and the Elements in the Late Nineteenth Century: The Work of Sir William Crookes", *The British Journal for the History of Science*, Vol.6, n° 24: 400-423
- DeKosky Robert, (1980). "George Gabriel Stokes, Arthur Smithells and the Origin of Spectra in Flames", *Ambix*, Vol.27, part 2: 103-123
- Dingle, Herbert, (1980). "Lockyer, Joseph Norman", στο Gillespie, Ch. C., (επιμ.), *Dictionary of Scientific Biography*, τομ.8: 440-443
- Dörries, Matthias, (1994). "Balances, Spectroscopes and The Reflexive Nature of Experiment", *Stud. Hist. Phil.Sci.*, Vol.25, n° 1: 1 -36
- Dunér, N. C., (1905). "Thobias Robert Thalén", *Astrophysical Journal*, Vol. 22: 341 - 343
- Farrar, W.V., (1965). "Nineteenth-Century Speculations on the Complexity of the Chemical Elements", *The British Journal for the History of Science*, Vol. 2, n° 8: 297-323
- Frank, James, (1983). "The Establishment of Spectrochemical Analysis as a Practical Method of Qualitative Analysis, 1854-1861", *Ambix*, Vol. 30, part I: 30-53

- Frank, James, (1985_α). “The Creation of a Victorian Myth: the Historiography of Spectroscopy”, *History of Science*. xxiii: 1-24
- Frank, James, (1985_β). “The Discovery of Line Spectra”, *Ambix*, Vol.32, part 2: 53-70
- Frank, James, (1988). “The Practical Problems of ‘New’ Experimental Science: Spectrochemistry and the Search for Hitherto Unknown Chemical Elements in Britain 1860-1869”, *BJHS* 21: 181-194
- Gamble, Susan,(2002). “An Appealing Case of Spectra: Photographs on Display at the Royal Society, London 1891”, *Nuncius* xvii: 632-651
- Gavroglu, Kostas (1994_α). “James Dewar’s *Nemesis*: The Liquefaction of Helium”,*Proceedings of the Royal Institution* 65:169-185
- Gavroglu, Kostas (1994_β). “On Some Myths Regarding the Liquefaction of Hydrogen and Helium”, *European Journal of Physics* 15: 9-15
- Gillispie, Charles Coulston,(επιμ.),(1980). *Dictionary of Scientific Biography*, τομ.1-18, New York: Charles Scribner’s Sons
- Hentschel, Klaus, (2002_α). *Mapping the Spectrum. Technics of Visual Representation in Research and Teaching*, Oxford: Oxford University Press
- Hentschel, Klaus, (2002_β). “Spectroscopic Portraiture”, *Annals of Science* 59: 57-82
- Hentschel, Klaus, (2002_γ). “Spectroscopy or Spectroscopies?”, *Nuncius* xvii: 589-614
- Lady Dewar, Dickson, H. D. J., Ross, M.H. και Dickson S.E.C. , (επιμ.), (1927). *The Collected Papers of Sir James Dewar*, Cambridge: Cambridge University Press
- Leone, M. και Robotti, N., (2000). “Stellar, Solar and Laboratory Spectra: The History of Lockyer’s Proto-elements, *Annals of Science* 57: 241-266

- Leone, M. και Robotti, N., (2003). “Are the Elements Elementary? Nineteenth-Century Chemical and Spectroscopical Answers”, *Physics in Perspective* 5: 360-383
- Liveing, G. D. και Dewar, J.,(επιμ.), (1915). *Collected Papers on Spectroscopy*, Cambridge: Cambridge University Press
- Liveing, G. D. και Dewar, J., (1915 [1877]). “Note on the Spectra of Calcium Fluoride”, στο Liveing, G. D. και Dewar, J., (επιμ.). *Collected Papers on Spectroscopy*: 1-2
- Liveing, G. D. και Dewar, J., (1915 [1878_α]). “On the Reversal of the Lines of Metallic Vapours N^o I”, στο Liveing, G. D. και Dewar, J., (επιμ.). *Collected Papers on Spectroscopy*: 2-7
- Liveing, G. D. και Dewar, J., (1915 [1878_β]). “On the Reversal of the Lines of Metallic Vapours”, στο Liveing, G. D. και Dewar, J., (επιμ.). *Collected Papers on Spectroscopy*: 8-10
- Liveing, G. D. και Dewar, J., (1915 [1878_γ]). “On the Reversal of the Lines of Metallic Vapours N^o II”, στο Liveing, G. D. και Dewar, J., (επιμ.). *Collected Papers on Spectroscopy*: 11-15
- Liveing, G. D. και Dewar, J., (1915 [1878_δ]). “On the Reversal of the Lines of Metallic Vapours N^o III”, στο Liveing, G. D. και Dewar, J., (επιμ.). *Collected Papers on Spectroscopy*: 16-17
- Liveing, G. D. και Dewar, J., (1915 [1878_ε]). “Studies in Spectrum Analysis”, στο Liveing, G. D. και Dewar, J., (επιμ.). *Collected Papers on Spectroscopy*: 18-19
- Liveing, G. D. και Dewar, J., (1915 [1879_α]). “On the Reversal of the Lines of Metallic Vapours N^o IV”, στο Liveing, G. D. και Dewar, J., (επιμ.). *Collected Papers on Spectroscopy*: 20-25

- Liveing, G. D. και Dewar, J., (1915 [1879_β]). “On the Reversal of the Lines of Metallic Vapours N^o V”, στο Liveing, G. D. και Dewar, J., (επιμ.). *Collected Papers on Spectroscopy*: 26-31
- Liveing, G. D. και Dewar, J., (1915 [1879_δ]). “Note on the Unknown Chromospheric Substance of Young”, στο Liveing, G. D. και Dewar, J., (επιμ.). *Collected Papers on Spectroscopy*: 32-33
- Liveing, G. D. και Dewar, J., (1915 [1879_ε]). “On the Reversal of the Lines of Metallic Vapours N^o VI”, στο Liveing, G. D. και Dewar, J., (επιμ.). *Collected Papers on Spectroscopy*: 34-38
- Liveing, G. D. και Dewar, J., (1915 [1879_ζ]). “Note on a Direct Vision Spectroscope after Thollon’s Plan, adapted to Laboratory Use, and Capable of Giving Exact Measurements”, στο Liveing, G. D. και Dewar, J., (επιμ.). *Collected Papers on Spectroscopy*: 39-40
- Liveing, G. D. και Dewar, J., (1915 [1879_η]). “On the Dispersion of a Solution of Mercuric Iodide”, στο Liveing, G. D. και Dewar, J., (επιμ.). *Collected Papers on Spectroscopy*: 41-42
- Liveing, G. D. και Dewar, J., (1915 [1879_θ]). “On a New Spectroscope”, στο Liveing, G. D. και Dewar, J., (επιμ.). *Collected Papers on Spectroscopy*: 43-45
- Liveing, G. D. και Dewar, J., (1915 [1879_ι]). “Note on ‘Spectroscopic Papers’ ”, στο Liveing, G. D. και Dewar, J., (επιμ.). *Collected Papers on Spectroscopy*: 46-47
- Liveing, G. D. και Dewar, J., (1915 [1879_{ια}]). “Spectroscopic Investigation”, στο Liveing, G. D. και Dewar, J., (επιμ.). *Collected Papers on Spectroscopy*: 48-61
- Liveing, G. D. και Dewar, J., (1915 [1879_{ιβ}]). “On the Reversal of the Lines of Metallic Vapours N^o VII”, στο Liveing, G. D. και Dewar, J., (επιμ.). *Collected Papers on Spectroscopy*: 62-65

- Liveing, G. D. και Dewar, J., (1915 [1879_δ]). “On the Spectra of Sodium and Potassium”, στο Liveing, G. D. και Dewar, J., (επιμ.). *Collected Papers on Spectroscopy*: 66-70
- Liveing, G. D. και Dewar, J., (1915 [1879_ε]). “Quantitative Spectroscopic Experiments”, στο Liveing, G. D. και Dewar, J., (επιμ.). *Collected Papers on Spectroscopy*: 71-77
- Liveing, G. D. και Dewar, J., (1915 [1880_α]). “On the Spectra of Magnesium and Lithium”, στο Liveing, G. D. και Dewar, J., (επιμ.). *Collected Papers on Spectroscopy*: 78-84
- Liveing, G. D. και Dewar, J., (1915 [1880_β]). “On the Spectra of the Compounds of Carbon with Hydrogen and Nitrogen N^o I”, στο Liveing, G. D. και Dewar, J., (επιμ.). *Collected Papers on Spectroscopy*: 85-94
- Liveing, G. D. και Dewar, J., (1915 [1880_γ]). “Note on the History of Carbon Spectrum”, στο Liveing, G. D. και Dewar, J., (επιμ.). *Collected Papers on Spectroscopy*: 95-99
- Liveing, G. D. και Dewar, J., (1915 [1880_δ]). “On the Spectra of the Compounds of Carbon with Hydrogen and Nitrogen N^o II”, στο Liveing, G. D. και Dewar, J., (επιμ.). *Collected Papers on Spectroscopy*: 100-114
- Liveing, G. D. και Dewar, J., (1915 [1880_ε]). “On the Spectrum of Water N^o I”, στο Liveing, G. D. και Dewar, J., (επιμ.). *Collected Papers on Spectroscopy*: 115-117
- Liveing, G. D. και Dewar, J., (1915 [1881_α]). “Investigations on the Spectrum of Magnesium N^o I”, στο Liveing, G. D. και Dewar, J., (επιμ.). *Collected Papers on Spectroscopy*: 118-132

- Liveing, G. D. και Dewar, J., (1915 [1881_β]). “On the Identity of Spectral Lines of Different Elements”, στο Liveing, G. D. και Dewar, J., (επιμ.). *Collected Papers on Spectroscopy*: 133-139
- Liveing, G. D. και Dewar, J., (1915 [1881_γ]). “On the Reversal of the Lines of Metallic Vapours (Iron, Titanium, Chromium, and Aluminium) N^o VIII”, στο Liveing, G. D. και Dewar, J., (επιμ.). *Collected Papers on Spectroscopy*: 140-143
- Liveing, G. D. και Dewar, J., (1915 [1881_δ]). “On the Reversal of the Lines of Metallic Vapours (Iron, Titanium, Chromium, and Aluminium) N^o VIII”, στο Liveing, G. D. και Dewar, J., (επιμ.). *Collected Papers on Spectroscopy*: 140-143
- Liveing, G. D. και Dewar, J., (1915 [1881_ε]). “On the Origin and Identity of Spectra”, στο Liveing, G. D. και Dewar, J., (επιμ.). *Collected Papers on Spectroscopy*: 144-175
- Liveing, G. D. και Dewar, J., (1915 [1881_ζ]). “Note on the Reversal of the Spectrum of Cyanogen”, στο Liveing, G. D. και Dewar, J., (επιμ.). *Collected Papers on Spectroscopy*: 242-243
- Liveing, G. D. και Dewar, J., (1915 [1882_α]). “On the Spectrum of Water N^o II”, στο Liveing, G. D. και Dewar, J., (επιμ.). *Collected Papers on Spectroscopy*: 176-177
- Liveing, G. D. και Dewar, J., (1915 [1882_β]). “On the Spectrum of Carbon”, στο Liveing, G. D. και Dewar, J., (επιμ.). *Collected Papers on Spectroscopy*: 178-184
- Liveing, G. D. και Dewar, J., (1915 [1882_γ]). “On the Disappearance of Some Spectral Lines and the Variations of Metallic Spectra due to Mixed Vapours”, στο Liveing, G. D. και Dewar, J., (επιμ.). *Collected Papers on Spectroscopy*: 185-191

Liveing, G. D. και Dewar, J., (1915 [1882_δ]). “On the Ultra-Violet Spectra of the Elements. Part I. Iron”, στο Liveing, G. D. και Dewar, J., (επιμ). *Collected Papers on Spectroscopy*: 192

Liveing, G. D. και Dewar, J., (1915 [1882_ε]). “On the Ultra-Violet Spectra of the Elements. Part II. Various Elements Other than Iron”, στο Liveing, G. D. και Dewar, J., (επιμ). *Collected Papers on Spectroscopy*: 192

Liveing, G. D. και Dewar, J., (1915 [1882_ζ]). “On an Arrangement of the Electric Arc for the Study of the Radiation of Vapours, together with Preliminary Results”, στο Liveing, G. D. και Dewar, J., (επιμ). *Collected Papers on Spectroscopy*: 231-234

Liveing, G. D. και Dewar, J., (1915 [1882_η]). “General Observations on the Spectra of Carbon and its Compounds”, στο Liveing, G. D. και Dewar, J., (επιμ). *Collected Papers on Spectroscopy*: 235-241

Liveing, G. D. και Dewar, J., (1915 [1882_θ]). “On the Circumstances Producing the Reversal of Spectral Lines of Metals”, στο Liveing, G. D. και Dewar, J., (επιμ). *Collected Papers on Spectroscopy*: 244-253

Liveing, G. D. και Dewar, J., (1915 [1882_ι]). “On the Origin of the Hydrocarbon Flame Spectrum”, στο Liveing, G. D. και Dewar, J., (επιμ). *Collected Papers on Spectroscopy*: 254-265

Liveing, G. D. και Dewar, J., (1915 [1883_α]). “On the Ultra-Violet Spectra of the Elements. Part I. Iron (with a map)”, στο Liveing, G. D. και Dewar, J., (επιμ). *Collected Papers on Spectroscopy*: 193-220

Liveing, G. D. και Dewar, J., (1915 [1883_β]). “On the Ultra-Violet Spectra of the Elements. Part II. Various Elements Other than Iron (K, Na, Li, Ba, Sr, Ca, Zn, Au, Ti,Al, Pb, Sn, Sb, Bi,Si,C)”, στο Liveing, G. D. και Dewar, J., (επιμ). *Collected Papers on Spectroscopy*: 221-230

Liveing, G. D. και Dewar, J., (1915 [1883_γ]). “Note on the Order of Reversibility of the Lithium Lines”, στο Liveing, G. D. και Dewar, J., (επιμ.), *Collected Papers on Spectroscopy*: 266

Liveing, G. D. και Dewar, J., (1915 [1883_δ]). “Note on the Reversal of Hydrogen Lines and on the outburst of Hydrogen Lines when Water is Dropped into the Arc”, στο Liveing, G. D. και Dewar, J., (επιμ.), *Collected Papers on Spectroscopy*: 267-269

Liveing, G. D. και Dewar, J., (1915 [1883_ε]). “Note on the Absorption of Ultra Violet Rays by Various Substances”, στο Liveing, G. D. και Dewar, J., (επιμ.), *Collected Papers on Spectroscopy*: 270-272

Liveing, G. D. και Dewar, J., (1915 [1883_ζ]). “The Ultra-Violet Spectra of the Elements”, στο Liveing, G. D. και Dewar, J., (επιμ.), *Collected Papers on Spectroscopy*: 273-280

Liveing, G. D. και Dewar, J., (1915 [1883_η]). “On the Use of the Collimating Eye-piece in Spectroscopy”, στο Liveing, G. D. και Dewar, J., (επιμ.), *Collected Papers on Spectroscopy*: 281-286

Liveing, G. D. και Dewar, J., (1915 [1883_θ]). “On Some Modifications of Soret’s Eye Piece”, στο Liveing, G. D. και Dewar, J., (επιμ.), *Collected Papers on Spectroscopy*: 287-288

Liveing, G. D. και Dewar, J., (1915 [1883_ι]). “On a Spectrometer and Universal Goniometer Adapted to the Ordinary Wants of a Laboratory”, στο Liveing, G. D. και Dewar, J., (επιμ.), *Collected Papers on Spectroscopy*: 289

Liveing, G. D. και Dewar, J., (1915 [1883_{ια}]). “On Sun- Spots and Terrestrial Elements in the Sun”, στο Liveing, G. D. και Dewar, J., (επιμ.), *Collected Papers on Spectroscopy*: 290-296

- Liveing, G. D. και Dewar, J., (1915 [1884_a]). “Spectroscopic Studies on Gaseous Explosions No I”, στο Liveing, G. D. και Dewar, J., (επιμ.), *Collected Papers on Spectroscopy*: 297-304
- Liveing, G. D. και Dewar, J., (1915 [1884_β]). “The Temperature of Sun Spots”, στο Liveing, G. D. και Dewar, J., (επιμ.), *Collected Papers on Spectroscopy*: 305-306
- Liveing, G. D. και Dewar, J., (1915 [1884_γ]). “On the Spectral Lines of the Metals Developed by Exploding Gases”, στο Liveing, G. D. και Dewar, J., (επιμ.), *Collected Papers on Spectroscopy*: 307-317
- Liveing, G. D. και Dewar, J., (1915 [1886]). “Note on a New Form of a Direct Vision Spectroscope”, στο Liveing, G. D. και Dewar, J., (επιμ.), *Collected Papers on Spectroscopy*: 318-320
- Liveing, G. D. και Dewar, J., (1915 [1888_α]). “On the Spectrum of the Oxy-hydrogen Flame (Abstract)”, στο Liveing, G. D. και Dewar, J., (επιμ.), *Collected Papers on Spectroscopy*: 321
- Liveing, G. D. και Dewar, J., (1915 [1888_β]). “On the Spectrum of the Oxy-hydrogen Flame”, στο Liveing, G. D. και Dewar, J., (επιμ.), *Collected Papers on Spectroscopy*: 322-337
- Liveing, G. D. και Dewar, J., (1915 [1888_γ]). “On The Ultra-Violet Spectra of the Elements Part III. Cobalt and Nickel (Abstract)”, στο Liveing, G. D. και Dewar, J., (επιμ.), *Collected Papers on Spectroscopy*: 338
- Liveing, G. D. και Dewar, J., (1915 [1888_δ]). “On The Ultra-Violet Spectra of the Elements Part III. Cobalt and Nickel”, στο Liveing, G. D. και Dewar, J., (επιμ.), *Collected Papers on Spectroscopy*: 339-363

- Liveing, G. D. και Dewar, J., (1915 [1888_ε]). “Investigations on the Spectrum of Magnesium No. II”, στο Liveing, G. D. και Dewar, J., (επιμ.), *Collected Papers on Spectroscopy*: 364-376
- Liveing, G. D. και Dewar, J., (1915 [1888_ζ]). “The Absorption Spectrum, Luminous and Ultra Violet of large Masses of Oxygen”, στο Liveing, G. D. και Dewar, J., (επιμ.), *Collected Papers on Spectroscopy*: 377-381
- Liveing, G. D. και Dewar, J., (1915 [1889]). “Notes on the Absorption Spectra of Oxygen and Some of its Compounds”, στο Liveing, G. D. και Dewar, J., (επιμ.), *Collected Papers on Spectroscopy*: 382-390
- Liveing, G. D. και Dewar, J., (1915 [1890]). “The Spectroscopic Properties of Dust”, στο Liveing, G. D. και Dewar, J., (επιμ.), *Collected Papers on Spectroscopy*: 391
- Liveing, G. D. και Dewar, J., (1915 [1891]). “On the Influence of Pressure on the Spectra of Flames”, στο Liveing, G. D. και Dewar, J., (επιμ.), *Collected Papers on Spectroscopy*: 395-402
- Liveing, G. D. και Dewar, J., (1915 [1892_α]). “Note on the Spectra of the Flames of some Metallic Compounds”, στο Liveing, G. D. και Dewar, J., (επιμ.), *Collected Papers on Spectroscopy*: 403-408
- Liveing, G. D. και Dewar, J., (1915 [1892_β]). “On the Spectrum of Liquid Oxygen and on the Refractive Indices of Liquid Oxygen, Nitrous Oxide and Ethylene”, στο Liveing, G. D. και Dewar, J., (επιμ.), *Collected Papers on Spectroscopy*: 409-413
- Liveing, G. D. και Dewar, J., (1915 [1892_γ]). “Note on Plücker’s Supposed Detection of the Line Spectrum of Hydrogen in the Oxy-hydrogen Flame”, στο Liveing, G. D. και Dewar, J., (επιμ.), *Collected Papers on Spectroscopy*: 414-418

- Liveing, G. D. και Dewar, J., (1915 [1893]). “On the Refractive Indices Of liquid Nitrogen and Air”, στο Liveing, G. D. και Dewar, J., (επιμ.), *Collected Papers on Spectroscopy*: 419-422
- Liveing, G. D. και Dewar, J., (1915 [1894]). “Preliminary Note on the Spectrum of the Electric Discharge in Liquid Oxygen, Air and Nitrogen”, στο Liveing, G. D. και Dewar, J., (επιμ.), *Collected Papers on Spectroscopy*: 423-427
- Liveing, G. D. και Dewar, J., (1915 [1895]). “On the Refraction and Dispersion of Liquid Oxygen and the Absorption spectrum of Liquid Air”, στο Liveing, G. D. και Dewar, J., (επιμ.), *Collected Papers on Spectroscopy*: 428-431
- Liveing, G. D. και Dewar, J., (1915 [1897]). “The Liquefaction of Air and the Detection of Impurities”, στο Liveing, G. D. και Dewar, J., (επιμ.), *Collected Papers on Spectroscopy*: 473-476
- Liveing, G. D. και Dewar, J., (1915 [1898_α]). “On the Flame Spectrum of Mercury and its Bearing of the Distribution of Energy in Gases”, στο Liveing, G. D. και Dewar, J., (επιμ.), *Collected Papers on Spectroscopy*: 432-433
- Liveing, G. D. και Dewar, J., (1915 [1898_β]). “On the Variation of Intensity of the Absorption Bands of Different Didymium Salts Dissolved in Water and its Bearing on the Ionization Theory of the Colour of Solutions of Salts”, στο Liveing, G. D. και Dewar, J., (επιμ.), *Collected Papers on Spectroscopy*: 434-437
- Liveing, G. D. και Dewar, J., (1915 [1898_γ]). “Application of Liquid Hydrogen to the Production of High Vacua, together with their Spectroscopic Examination, στο Liveing, G. D. και Dewar, J., (επιμ.), *Collected Papers on Spectroscopy*: 477-483
- Liveing, G. D. και Dewar, J., (1915 [1899]). “On the Effects of dilution, Temperature, and Other Circumstances, on the Absorption Spectra of Solutions of Didymium

and Erbium Salts”, στο Liveing, G. D. και Dewar, J., (επιμ.), *Collected Papers on Spectroscopy*: 438-472

Liveing, G. D. και Dewar, J., (1915 [1900]). “On the spectrum of the More Volatile Gases of Atmospheric Air which are not Condensed at the Temperature of Liquid Hydrogen-Preliminary notice”, στο Liveing, G. D. και Dewar, J., (επιμ.), *Collected Papers on Spectroscopy*: 484-491

Liveing, G. D. και Dewar, J., (1915 [1901_α]). “On the most Volatile Gases of the Atmosphere”, στο Liveing, G. D. και Dewar, J., (επιμ.), *Collected Papers on Spectroscopy*: 492-503

Liveing, G. D. και Dewar, J., (1915 [1901_β]). “On the Separation of the Least Volatile Gases of Atmospheric Air, and their Spectra”, στο Liveing, G. D. και Dewar, J., (επιμ.), *Collected Papers on Spectroscopy*: 494-503

Liveing, G. D. και Dewar, J., (1915 [1902]). “Problems of the Atmosphere”, στο Liveing, G. D. και Dewar, J., (επιμ.), *Collected Papers on Spectroscopy*: 504-514

Liveing, G. D. και Dewar, J., (1915 [1903]). “On the Probable Presence in the sun of the Newly Discovered Gases of the Earth’s Atmosphere”, στο Liveing, G. D. και Dewar, J., (επιμ.), *Collected Papers on Spectroscopy*: 515-519

Liveing, G. D. και Dewar, J., (1915 [1904_α]). “On Differences Between the Spectra at Anode and Kathode in Certain Gases and on the Probable Reasons for these Differences”, στο Liveing, G. D. και Dewar, J., (επιμ.), *Collected Papers on Spectroscopy*: 520-530

Liveing, G. D. και Dewar, J., (1915 [1904_β]). “The Separation of the Most Volatile Gases from Air without Liquefaction”, στο Liveing, G. D. και Dewar, J., (επιμ.), *Collected Papers on Spectroscopy*: 531-535

- Liveing, G. D. και Dewar, J., (1915) [χ.χ]. “On the Separation of Gases by Electric Discharges with Various Electrodes”, στο Liveing, G. D. και Dewar, J., (επιμ.), *Collected Papers on Spectroscopy*: 536-552
- Maier, C.L., (1980). Ångström, Anders Jonas, στο Gillespie, Ch. C., (επιμ.), *Dictionary of Scientific Biography*, τομ. 1: 166-167
- McGucken, William, (1969). *Nineteenth-Century Spectroscopy. Development of the understanding of Spectra 1802-1897*, Baltimore and London: The Johns Hopkins Press
- Rabkin, Yakov M., (1987). “Technological Innovation in Science. The Adoption of Infrared Spectroscopy by Chemist”, *Isis* 78:31-54
- Rabkin, Yakov M., (1992). “Rediscovering the Instrument: Research, Industry and Education”, στο Bud, Robert και Cozzens, Suzzan (επιμ.), *Invisible Connections. Instruments, Institutions and Science*: 57-72
- Rae, I., (1997). “Spectrum Analysis: The Priority Claims of Stokes and Kirchhoff”, *Ambix*, Vol.44, part 3: 131-144
- Rowlinson, J.S., (2012). *Sir James Dewar, 1842 – 1923. A Ruthless Chemist*, Farnham, Great Britain: Ashgate Publishing
- Schaffer, Simon, (1992). “Late Victorian Metrology and its Instrumentation: a Manufactory of Ohms”, στο Bud, Robert και Cozzens, Suzzan (επιμ.), *Invisible Connections. Instruments, Institutions and Science*: 23-56
- Shorter, John, (2005). “Chemistry at Cambridge under George Downing Liveing”, στο Archer, Mary και Haley, Christopher (επιμ.), *The 1702 Chair of Chemistry at Cambridge. Transformation and Change*: 166-188
- Sutton, M. A., (1976). “Spectroscopy and the Chemists: A Neglected Opportunity?”, *Ambix*: 16-26

Sweetnam, G., (1995). “Precision Implemented: Henry Rowland, The Concave Diffraction Grating and the Analysis of Light”, στο Wise, Norton (επιμ.), *The Values of Precision*: 283-310

Widmalm, Sven, (2002). “Quantifying Sunshine: Knut Ångström and the Standardisation of Pyrheliometry”, *Nuncius* xvii: 653-671

Wise, Norton (επιμ.), (1995). *The Values of Precision*, Princeton: Princeton University Press