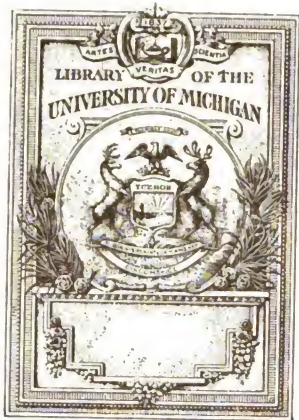


**Zeitschrift für  
wissenschaft...  
Photographie,  
Photophysik  
und ...**

**Karl Schaum**



OTTO HARRASSOWITZ  
LIBRARY AGENTS  
LEIPZIG

Q □

1  
.Z6





**ZEITSCHRIFT**  
für  
**wissenschaftliche Photographie**  
**Photophysik und Photochemie.**

Unter Mitwirkung befreundeter Fachgenossen

und insbesondere von

**H. Kayser,**

o. ö. Professor an der Universität Bonn

herausgegeben von

**K. Schaum,**

a. o. Professor an der Universität zu Leipzig.

**BAND VI.**

**Mit sieben Tafeln.**



Leipzig, 1908.

Verlag von Johann Ambrosius Barth.

11

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

## Inhalt des VI. Bandes.

(Januar—Dezember 1908.)

### Originalarbeiten.

	Seite
<u>Artur Bakowski, Das Bogenspektrum des Cer . . . . .</u>	73
<u>A. Bergmann, Beiträge zur Kenntnis der ultraroten Emissionsspektren der Alkalien. Mit 3 Figuren im Text und 1 Tafel . . . . .</u>	113, 145
<u>H. Erfle, Optische Eigenschaften und Elektronentheorie. I. Teil . . . . .</u>	100
<u>— II. Teil: Zusammenhang der optischen Eigenschaften mit der chemischen Konstitution . . . . .</u>	136
<u>Otto Fischer, Über diskontinuierliche Kathodolumineszenzspektre einiger aromatischer Verbindungen . . . . .</u>	305
<u>Walter Noel Hartley, Die Absorptionsspektren der Dämpfe des Benzols und seiner Homologen, sowie von Benzollösungen, bei verschiedenen Temperaturen und Drucken . . . . .</u>	299
<u>Victor Hoeller, Untersuchungen über den langwelligen Teil des Baryumspektrums . . . . .</u>	217
<u>Herbert E. Ives, Eine Experimentaluntersuchung über die Lippmannsche Farbenphotographie. Mit 14 Figuren im Text und auf 2 Tafeln . . . . .</u>	373
<u>H. Kayser, Zur Hypothese der geschichteten Struktur der Bogenflamme . . . . .</u>	68
<u>Peter Kien, Über das Flammenspektrum des Kupferchlorids. Mit 2 Figuren im Text und 1 Tafel . . . . .</u>	337
<u>Elisabeth Légrády, Über die sogenannten Moserstrahlen. . . . .</u>	60
<u>W. Lohmann, Beiträge zur Kenntnis des Zeemanphänomens. Mit 3 Tafeln 1, . . . . .</u>	41
<u>K. Martin, Teleskopobjektive mit unveränderlicher Brennweite. Mit 4 Figuren im Text . . . . .</u>	406
<u>C. F. O. Meisenbach, Untersuchungen über den roten Teil des mit Calciumchlorid erzeugten Bogenspektrums. Mit 1 Figur . . . . .</u>	258
<u>A. H. Pfund, Metall-Lichtbögen für spektroskopische Untersuchungen. Eine neue Form der Quecksilberlampe. Mit 3 Figuren . . . . .</u>	326
<u>Joh. Pinnow, Über die Abschwächung mit Persulfat und nach Farmer. . . . .</u>	130

	Seite
Karl Schaum, Antwort an Herrn W. Scheffer . . . . .	36
W. Scheffer, Antwort an Herrn K. Schaum . . . . .	33
S. E. Sheppard, Die Theorie der alkalischen Entwicklung nebst Bemerkungen über die Affinität gewisser reduzierender Agenzien . . . . .	413
Max Trautz, Über die Herstellbarkeit photochemischer Systeme, die bis auf unmeßbar kleine Größen zweiter Ordnung homogen sind . . . . .	29
— Beiträge zur Photochemie . . . . .	169, 270, 331
A. P. H. Trivelli, Beitrag zur Kenntnis des Solarisationsphänomens und weiterer Eigenschaften des latenten Bildes. Mit 16 Figuren . 197, 237.	273
— Beitrag zur Kenntnis der Silbersubhaloide . . . . .	358
— Die Warnerkesche Modifikation des Herschel-Effektes und die Bereitung der Substanz des latenten Bildes . . . . .	438
A. Werner, Das photographische Reziprozitätsgesetz bei sensibilisierten Brom- silbergelatinen . . . . .	25

### Bücherbesprechungen.

	Seite
Georg Abelsdorff, Das Auge des Menschen und seine Gesundheitspflege . . . . .	412
Emil Baur, Kurzer Abriss der Spektroskopie und Kolorimetrie . . . . .	71
George E. Brown, The British Journal Photographic Almanac 1708 . . . . .	272
Hugo Buchholz, Das mechanische Potential . . . . .	235
Fr. Dimmer, Die Photographie des Augenhintergrundes . . . . .	195
Fr. Dessauer und P. C. Franze, Die Physik im Dienste der Medizin. . . . .	196
Gowans Nature Books . . . . .	196
Albert Höchheimer, Der Gummi- und Kohledruck . . . . .	412
Fritz Hoppe, Wie stellt man Projekte, Kostenanschläge und Betriebskosten- berechnungen für elektrische Licht- und Kraftanlagen auf? . . . . .	272
E. König, Die Autochrom-Photographie . . . . .	412
Lüppo-Cramer, Photographische Probleme . . . . .	372
H. Meerwarth, Lebensbilder aus der Tierwelt . . . . .	196
Ferd. Meisel, Elemente der geometrischen Optik . . . . .	411
Johs. J. C. Müller, Wärmelehre . . . . .	236
G. H. Niewenglowski, Les Mathématiques et la Médecine . . . . .	196
Camille Poulenc, Les produits chimiques purs en photographie . . . . .	272
Moritz von Rohr, Die binokularen Instrumente . . . . .	411
M. Samter, Das Messen toter und lebender Fische für systematische und biologische Untersuchungen . . . . .	196
F. Schmidt, Kompendium der praktischen Photographie . . . . .	412
Hans Schmidt, Photographisches Hilfsbuch für ernste Arbeit . . . . .	272
— Die Projektion photographischer Aufnahmen . . . . .	443
Arthur Schuster, Einführung in die theoretische Optik . . . . .	410

	Seite
A. Traube und H. Auerbach, Photographie und Farbenphotographie . . .	443
Fr. Welleba, Anleitung zur Mikroskopie und Mikrophotographie für Anfänger	411
W. C. D. Whetham, Die Theorie der Experimentalelektrizität . . . . .	235
K. W. Wolf-Czapek, Die Kinematographie . . . . .	442
Mitteilungen aus der Technik . . . . .	40, 72, 443

## Namen- und Sachregister.

Bücherbesprechungen sind durch \* bezeichnet.

- Abelsdorff**, Das Auge 412\*.  
Abschwächung, Pinnow 130.  
Absorptionsspektren des Benzols usw., Hartley 299.  
Affinität reduz. Agenzien, Sheppard 413.  
Alkalien, ultrarote Spektren, Bergmann 113, 145.  
Aromatische Verbindungen, Lumineszenz, Fischer 305.  
Auerbach und Traube, Photographie und Farbenphotographie 443\*.  
Auge, Abelsdorff 412\*.  
Augenhintergrund, Photographie, Dimmer 195.  
Ausstellungen 72, 444.  
Autochrom-Photographie, König 412\*.
- Bakowski**, Bogenspektrum des Cer 73.  
Baryumspektrum, Hoeller 217.  
Baur, Spektroskopie und Kolorimetrie 71\*.  
Benzol, Absorptionsspektrum, Hartley 299.  
Bergmann, Ultrarote Emissionsspektren der Alkalien 113, 145.  
Binokulare Instrumente, v. Rohr 411\*.  
Bogenflamme, Struktur, Kayser 68.  
Bogenspektrum des Cer, Bakowski 73; des Calciums, Meisenbach 258.  
Brown, Phot. Almanac 1908, 272\*.  
Buchholz, Mech. Potential 235\*.
- Calciumspektrum, Meisenbach 258.  
Cer, Bogenspektrum, Bakowski 73.  
Chemische Konstitution, optische Eigenschaften u. Elektronentheorie, Erfle 136.
- Dessauer und Franze**, Physik im Dienste der Medizin 196\*.  
Dimmer, Photographie des Augenhintergrundes 195\*.
- Elektrische Anlagen, Kostenanschläge, Hoppe 272\*.  
Elektrizität, Whetham 235\*.  
Elektronentheorie und optische Eigenschaften, Erfle 100, 136.  
Entwicklung, alkalische, Sheppard 413.  
Erfle, Optische Eigenschaften und Elektronentheorie 100.
- Farbenphotographie, Traube und Auerbach 443\*; Lippmannsche —, Ives 373; Autochrom —, König 412.  
Farmerscher Abschwächer, Pinnow 130.  
Fischer, Kathodolumineszenzspektren aromatischer Verbindungen 305.  
Flammenspektrum des Kupferchlorids, Kien 337.  
Franze und Dessauer, Physik im Dienste der Medizin 196\*.
- Gowans Nature Books 196\*.  
Gummidruck, Höchheimer 412\*.
- Hartley**, Absorptionsspektren des Benzols usw. 299.  
Herschel-Effekt, Trivelli 438.  
Hilfsbuch, photographisches, Schmidt 272\*.

- Höchheimer, Gummi- und Kohledruck 412\*.  
 Hoeller, Langwelliger Teil des Baryum-spektrums 217.  
 Hoppe, Kostenanschläge für elektrische Anlagen 272\*.  
 Ives, Lippmann-Photographie 373.  
 Kathodolumineszenz aromatischer Verbindungen, Fischer 305.  
 Kayser, Zur Hypothese der geschichteten Struktur der Bogenflamme 68.  
 Kien, Flammenspektrum des Kupferchlorids 337.  
 Kinematographie, Wolf-Czapek 442\*.  
 König, Autochrom, Photographie 412\*.  
 Kohledruck, Höchheimer 412\*.  
 Kolorimetrie und Spektroskopie, Baur 71\*.  
 Kupferchlorid, Flammenspektrum, Kien 337.  
 Latentes Bild, Trivelli 197, 438.  
 Lebensbilder aus der Tierwelt, Meerwarth 196\*.  
 Légrády, Moserstrahlen 60.  
 Lichtbögen, Pfund 326.  
 Lippmann-Photographie, Ives 373.  
 Lohmann, Zeemanphänomen 1, 41.  
 Lüppo-Cramer, Phot. Probleme 372\*.  
 Lumineszenz, organ. Verb., Fischer 305.  
 Martin, Teleobjektive 406.  
 Mathematik und Medizin, Niewenglowski 196\*.  
 Medizin und Mathematik, Niewenglowski 196\*.  
 Medizin und Physik, Dessauer und Franze 196\*.  
 Meerwarth, Lebensbilder aus der Tierwelt 196\*.  
 Meisel, Geometrische Optik 411\*.  
 Meisenbach, Roter Teil des Calciumchlorid-Bogenspektrums, 258.  
 Messen von Fischen, Samter 196\*.  
 Metall-Lichtbögen, Pfund 326.  
 Mikrophotographie, Welleba 411\*.  
 Mikroskopie, Welleba 411\*.  
 Moserstrahlen, Légrády 60.  
 Müller, Wärmelehre 236\*.  
 Nature Books, Gowans 196\*.  
 Niewenglowski, Mathematik und Medizin 196\*.  
 Optik, theor., Schuster 410\*; Geom., Meisel 411\*.  
 Optische Eigenschaften und Elektronentheorie, Erfle 100, 136.  
 Organische Verbindungen, Lumineszenz, Fischer 305.  
 Persulfat, Abschwächung, Pinnow 130.  
 Pfund, Metall-Lichtbögen, Quecksilberlampe 326.  
 Physik und Medizin, Dessauer und Franze 196\*.  
 Photographie, s. Bergmann 113, 145.  
 Photochemie, Trautz 169, 270, 331.  
 Photochemische homogene Systeme, Trautz 29.  
 Photogrammetrie, Anwendung, Samter 196\*.  
 Photographic Almanac 1908, Brown 272\*.  
 Photographie, Kompendium, Schmidt 412\*.  
 Photographie des Augenhintergrundes, Dimmer 195\*.  
 Photographie und Farbenphotographie, Traube und Auerbach 443\*.  
 Photogr. Probleme, Lüppo-Cramer 372\*.  
 Photographisches Hilfsbuch, H. Schmidt 272\*.  
 Pinnow, Abschwächung mit Persulfat 130.  
 Potential, mechanisches, Buchholz 235\*.  
 Poulenc, Produits chim. en phot. 272\*.  
 Produits chim. en phot, Poulenc 272\*.  
 Projektion photographischer Aufnahmen, H. Schmidt 443\*.  
 Quecksilberlampe, Pfund 326.  
 Reziprozitätsgesetz, Werner 25.  
 v. Rohr, Binokul. Instrumente 411\*.

- Samter, Messen von Fischen 196\*.
- Schaum, Antwort an Herrn W. Scheffer 36.
- Scheffer, Antwort an Herrn K. Schaum 33.
- Schmidt, F., Komp. d. Phot. 412\*.
- Schmidt, H., Phot. Hilfsbuch 272\*.  
— Projektion fotogr. Aufnahmen 443\*.
- Schuster, Theoretische Optik 410\*.
- Sheppard, Alkalische Entwicklung 413.
- Sensibilisierte Schichten, Reziprozitätsgesetz, Werner 25.
- Solarisation, Trivelli 197, 237, 273.
- Spektrn der Alkalien, ultrarote, Bergmann 113.
- Spektrum des Baryums, Hoeller 217; des Cer, Bakowski 73.
- Spektroskopie und Kolorimetrie, Baur 71\*.
- Struktur der Bogenflamme, Kayser 68.
- Subhaloide, Trivelli 358, 438.
- Teleobjektive, Martin 406.
- Tierwelt, Lebensbilder, Meerwarth 196\*.
- Traube und Auerbach, Photographie und Farbenphotographie 443\*.
- Trautz, Beiträge zur Photochemie 169, 270, 331; Homogene photochemische Systeme 29.
- Trivelli, Solarisation und latentes Bild 197, 237, 273; Subhaloide 358, 438; Herschel-Effekt 438.
- Ultrarote Spektren der Alkalien, Bergmann 113, 145.
- Wärmelehre, Müller 236\*.
- Warnerke-Herschel-Effekt, Trivelli 438.
- Welleba, Mikroskopie und Mikrophot. 411\*.
- Werner, Reziprozitätsgesetz bei sensibilisierten Bromsilbergelatinen 25.
- Whetham, Elektrizität 235\*.
- Wolf-Czapek, Kinematographie 442\*.
- Zeemanphänomen, Lohmann 1, 41.



# Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie

VI. Band.

1908.

Heft 1.

## Beiträge zur Kenntnis des Zeemanphänomens.

Von W. Lohmann.

Mit 3 Tafeln.

(Nach der Inaugural-Dissertation, Halle a. S. 1907.)

Den Untersuchungen über das Zeemanphänomen wurde erneutes Interesse entgegengebracht, seit Runge und Paschen<sup>1)</sup> auf die eigenartigen Zerlegungen der Serienlinien hingewiesen haben und für diesen Teil der mannigfaltigen Erscheinungen übersichtliche Beziehungen fanden. Die von bisherigen Beobachtern angestellten mehr qualitativen Untersuchungen wurden in eingehendster Weise nach der quantitativen Seite hin ausgedehnt, wobei folgende Ergebnisse gewonnen wurden.

Die einfachsten von Zeeman gefundenen Typen der Zerlegung einer Spektrallinie im Magnetfelde, die Trennung in ein Triplet bei Beobachtung senkrecht zum Verlauf der Kraftlinien, in ein Dublet parallel den Kraftlinien, treten bei den isolierten Linien eines Spektrums auf. Abweichungen von dieser Tatsache weisen zunächst auf eine Nachprüfung der Serienaufstellung hin.

Die Serienlinien liefern in der Regel einen komplizierteren Zerfall. Jede einzelne Komponente der Triplets oder Dublets kann sich bei steigender Feldstärke weiter in 2, 3 oder mehr Linien trennen. Die Linien derselben Serie zerfallen in gleicher Weise. Die Anzahl der Komponenten stimmt überein und die Abstände derselben in der Skala der Schwingungszahlen ausgedrückt sind gleich. Analoge Serien verwandter Elemente liefern entsprechenden Zerfall und gleiche Trennung der Komponenten.

Die Trennung der Komponenten ist proportional der Stärke des Magnetfeldes.

Von den ursprünglichen Ansichten Zeemans bleibt also bestehen, daß gewöhnlich senkrecht zu den Kraftlinien die Trennung einer Spektrallinie in drei linear polarisierte Gruppen von Kompo-

nennten, parallel zu den Kraftlinien in zwei zirkular polarisierte Gruppen stattfindet.

Allerdings trennen sich durchaus nicht alle, wohl aber die meisten Spektrallinien in dieser Weise.

Außer den normalen Erscheinungen sind von Becquerel und Deslandres<sup>2)</sup> einige neue Typen beobachtet, die Typen mit sogen. inverser Polarisation, die sich dieser Einteilung der Trennungen nicht ohne Zwang fügen, ebensowenig wie das Cornusche Quartet der Natriumlinie  $D_1$  und einige andere Trennungen in 5, 7 und 8 Komponenten, wie sie von Becquerel und Deslandres,<sup>2)</sup> Runge und Paschen und Purvis<sup>3)</sup> gefunden sind.

Die geringen Verschiebungen der Komponenten stellen hohe Anforderungen an die auflösende Kraft der optischen Apparate.

Das Rowlandgitter, von Zeeman selbst und der Mehrzahl seiner Nachfolger benutzt, erlaubt auf einer photographischen Aufnahme die Erscheinungen für eine ganze Reihe von Linien unter identischen Umständen festzuhalten. Apparate stärkerer Dispersion gestatten die Untersuchungen in schwächeren Magnetfeldern zu beginnen und feinere Einzelheiten zu erkennen.

Unter diesen Apparaten nimmt das Stufengitter wegen seiner Lichtstärke und der direkten Wiedergabe des Zerfalls eine hervorragende Stelle ein. Trotzdem ist mit diesem Apparat wohl infolge der auftretenden Schwierigkeiten nur in beschränktem Maße gearbeitet.

Auf die freundliche Anregung und mit gütiger Unterstützung von Herrn Geheimrat Prof. Dr. E. Dorn unternahm ich es, mit dem Stufengitter des hiesigen Physikalischen Instituts Untersuchungen über das Zeemanphänomen anzustellen.

### Das Stufengitter.

Das benutzte Stufengitter ist von A. Hilger in London angefertigt. Es besteht aus 32 je 1 cm dicken Glasplatten (gleichwertig mit 33 Stufen). Die Breite der Stufen ist 1 mm.

Nähere Angaben über die Berechnung der Konstanten des Apparates hat bereits Janicki<sup>4)</sup> gemacht. Ich habe davon abweichend lediglich die Hartmannsche Dispersionsformel

$$\mu - \mu_0 = \frac{c}{(\lambda - \lambda_0)^2}$$

für  $\alpha = 1$ ,  $\mu_0 = 1,5470$ ,  $c = 108,274$  und  $\lambda_0 = 1970,0$  benutzt, um die Werte von  $\mu$  und  $\frac{d\mu}{d\lambda}$  zu berechnen.

Die Arbeit von Janicki liefert den Nachweis, daß das theoretisch geforderte Auflösungsvermögen des Apparats praktisch tatsächlich erreicht wurde. Zugleich erweist sich die Güte des Apparats, wenn man die Ergebnisse jener Untersuchungen mit den Resultaten von Gehrcke und Baeyer<sup>5)</sup> vergleicht, welche analoge Untersuchungen mit dem stärker auflösenden Plattenspektroskop ausführten.

Einige allgemeinere Bemerkungen über die Anwendung des Stufengitters für die Untersuchung des Zeemanphänomens werden am Platze sein.

Je nach der Lage, die man dem Stufengitter erteilt, ist der Anblick der Erscheinungen ein verschiedener.

Um sich über den qualitativen Zerfall einer Linie im Magnetfelde zu orientieren, beobachtet man am besten in der Stellung, in welcher *eine* helle Linie in der Mitte des Gesichtsfeldes sichtbar ist, begleitet von lichtschwächeren Nebenordnungen. Zur quantitativen Bestimmung der Trennungen ist es vorteilhaft, die Linie in *zwei* gleich hellen Ordnungen zu photographieren, um zugleich den Abstand der Ordnungen zu erhalten. Liegen andererseits sehr feine, lichtschwache Trennungen vor, und werden diese so groß, daß die Komponenten zu weit vom Hauptmaximum entfernt, d. h. zu lichtschwach werden, so dienen die Zwischenstellungen zwischen den obigen beiden Hauptlagen dazu, die feineren Aufspaltungen an den Ort des Hauptmaximums der Lichtintensität zu bringen. Man hat dadurch die Möglichkeit, bei zweifelhaften Trennungen ein bestimmteres Urteil fallen zu können.

Für die quantitativen Messungen ist es nicht ratsam, die Minimumstellung des Stufengitters zu benutzen. Ist z. B. bei gerader Durchsicht eine helle Linie sichtbar, so ist der Abstand der Ordnungen nach der einen Seite hin kleiner als nach der andern. Es ist (Fig. 1)  $AB < AC$ , falls  $A$  die Hauptordnung der Linie ist,  $B$  und  $C$  die Nebenordnungen bedeuten. Bei der Trennung im Magnetfelde würden die Abstände der seitlichen Komponenten von der Mittellinie (im Falle eines Triplets) ungleich werden. Entfernt man sich dagegen von der Minimumstellung des Stufengitters, so wird der Unterschied zwischen den Abständen zweier benachbarter Ordnungen geringer. Es ist daher empfehlenswert, bei genügender Lichtstärke mit der ersten oder zweiten Ordnung vom Minimum der Einstellung aus gerechnet, zu operieren. Muß bei lichtschwachen Linien die Minimumstellung wegen der Lichtintensität genommen

werden, dann ist das Mittel aus beiden Trennungen zu bilden und als Resultat zu verwerten.

Obige Unannehmlichkeit bringt es mit sich, daß Dissymmetrien der Linien in Beziehung auf die Lage der Komponenten, wie sie Voigt<sup>6)</sup> nach seiner Theorie vorausgesagt und Zeeman<sup>7)</sup> bestätigt hat, von vornherein nicht zu beurteilen sind. Da sich mit einer geringen Verstellung des Stufengitters gleichfalls die Intensität der Linien ändert, so ist auch die Dissymmetrie in bezug auf die Intensität der Komponenten nicht zu beobachten.

Eine außerordentliche Schwäche des Stufengitters liegt in dem geringen Abstände zweier benachbarter Ordnungen, eine Schwäche, die überdies im Sinne der kleineren Wellenlängen zunimmt und die Verwendbarkeit des Stufengitters im blauen und violetten Teil des Spektrums stark herabsetzt.

Bei noch nicht allzustarken Magnetfeldern überlagern sich bereits je nach der geringeren oder größeren Stärke der Trennungen die Komponenten benachbarter Ordnungen. Bei langsam sich trennenden Linien wird die Beurteilung der Zerlegung dadurch etwas erschwert, jedoch nicht unmöglich gemacht. Die Zerlegung der parallelschwingenden Gruppe von Komponenten kann stets erhalten werden. Nach Auslöschung dieser Gruppe vermittelt eines Polarisationsapparates kann die Trennung der seitlichen Komponenten durch Steigerung der Feldstärke soweit getrieben werden, daß die Komponenten der Nebenordnungen sich überkreuzen, womit sehr oft die Schwierigkeit zur Beobachtung der endgültigen Zerlegung überwunden ist.

Störend wirkt diese Schwäche für quantitative Messungen, da bei komplizierten Trennungen die Aufnahme der Linien nur bei bestimmten Feldstärken möglich ist, welche sich aus dem Betrag des Zerfalls und dem Abstände der Ordnungen ergeben. Die Neonlinien  $\lambda = 5882,04$ ,  $\lambda = 5944,91$  und  $\lambda = 6030,20$  waren z. B. aus diesem Grunde sehr schwer photographisch aufzunehmen.

Die große Nähe der Ordnungen erfordert eine große Schärfe und Homogenität der zu untersuchenden Linien. Die Breite einer Linie darf von vornherein nicht an den Abstand der Ordnungen heranreichen, da andernfalls nur eine diffuse Helligkeit im Stufengitter auftreten würde.

Weiterhin liegt in der Untersuchung des Zeemanphänomens schon selbst die Forderung, auf Homogenität der Strahlung die Aufmerksamkeit zu lenken. Es würde nicht möglich gewesen sein,

die komplizierten Trennungen, welche sich für eine Anzahl von Neonlinien ergeben haben, zu erhalten, falls die untersuchten Spektrallinien die Spur einer Unschärfe gezeigt hätten.

Die Breite der Spektrallinien hängt von den Bedingungen ab, unter denen die Substanzen zum Leuchten gebracht werden. Erreicht bei Metallen die Dampfdichte hohe Werte, so verbreitern sich die Linien zu einem diffusen Bande; bei geringer Dichte ist die Breite gering. Flammen- und Bogenspektren eignen sich daher nicht zur Untersuchung. Der Induktionsfunke zwischen Metallelektroden liefert bei Parallelschaltung von genügender Kapazität und Einschaltung von geeigneter Selbstinduktion die Linien kaum ausreichend scharf. Der Zerfall der leicht zu trennenden grünen Kadmiumlinie ( $\lambda = 5086$ ) in ein Nonet, der der blauen ( $\lambda = 4800$ ) in ein Sextet konnte von mir gerade noch beobachtet werden.

Die günstigsten Bedingungen, um die individuellen Feinheiten einer Linie zu erhalten, ergeben sich beim Leuchten der Substanz unter geringem Druck. Verdünnte Gase in Geißleröhren ebenso wie die von Michelson eingeführten Vakuumröhren leicht verdampfbarer Metalle erweisen sich für spektroskopische Untersuchungen, bei denen es auf die Feinheit der Struktur oder geringe Änderungen der Wellenlänge ankommt, als sehr geeignet. Für die Untersuchung schwer verdampfbarer Metalle kommt der Vakuumunterbrecher von Michelson<sup>8)</sup> in Frage.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Untersuchung der Hauptlinien von Natrium, Quecksilber, Helium, Neon und Krypton bezüglich ihres Verhaltens in einem starken Magnetfeld. Außer einer Anwendung Hamyscher Röhren mit Außenelektroden für die Erzeugung homogenen Natriumlichtes wurden nur Geißleröhren für die Untersuchungen benutzt.

Sämtliche untersuchten Linien wurden photographisch aufgenommen. Die Aufnahmen wurden außer bei den Natriumlinien zu quantitativen Messungen verwertet. Die Okularbeobachtungen, welche für die Natrium- und Heliumlinien angestellt wurden, sind mit Hilfe einer  $\frac{1}{10}$  mm Skala ausgeführt, die im Okular des Apparats angebracht war.

Die photographischen Aufnahmen bereiteten große Schwierigkeiten. Die nicht übermäßige Intensität der Lichtquellen und die geringe photochemische Wirksamkeit der sichtbaren Strahlen erforderten häufig 1–2  $\frac{1}{3}$  stündige Expositionen. Unter den schwierigen Umständen des Zeemanphänomens jede Linie einzeln auf-

zunehmen und die komplizierten Trennungen in 9, 12 und 15 Komponenten klar und scharf zu erhalten, erforderte viel Übung und Geduld. Um von zufälligen Störungen möglichst frei zu werden, wurden die Aufnahmen zum größten Teil nachts gemacht.

Für die quantitativen Messungen dienten die Aufnahmen der Linien in *zwei* Ordnungen. Die beigegebenen Photogramme stellen die Trennungen der Linien in *einer* Ordnung dar, um die Erscheinungen einfach und übersichtlich wiederzugeben. Die Erläuterung der Reproduktionen sei einem besonderen Abschnitt vorbehalten.

Die Ausmessung der Platten geschah vermittelt eines schwach vergrößerten Mikroskops auf der Teilmaschine Beobachtungsfehler suchte ich durch zahlreiche Ablesungen möglichst herabzusetzen.

### Magnet.

Zur Erzeugung der Magnetfelder diente der Halbringelektromagnet nach H. Dubois in der Ausführung von Hartmann und Braun-Frankfurt a. M.<sup>9)</sup>

Konische Polschuhe (halber Öffnungswinkel  $63^{\circ} 30'$ ) nebst Vorsatzstücken, welche den Durchmesser der Kegelstutzflächen bis auf 6 mm verringern, dienten zu den Untersuchungen senkrecht zum Verlauf der Kraftlinien. Die Untersuchungen wurden bei einem ungeänderten Polabstand von 5,6 mm durchgeführt. Für die Beobachtungen parallel zu den Kraftlinien wurde das Vorsatzstück des einen Polschuhes entfernt, so daß die Durchbohrung des Poles eine Verwendung in diesem Sinne gestattete (Polabstand 10,0 mm). Die Inhomogenität des Magnetfeldes im letzteren Falle erklärt Abweichungen der Ergebnisse in den beiden Richtungen des Effektes. Eine Sammellinse entwarf auf dem Spalt des Objektivs ein scharfes Bild von dem in Frage kommenden Teils der leuchtenden Kapillare, welche durch Bekleidung der Polschuhe mit Asbest vor dem Zerspringen gesichert wurde.

### Magnetfeldbestimmungen.

Zur Bestimmung der Magnetfelder wurde die Induktionsmethode unter Berücksichtigung des Reduktionsfaktors des Galvanometers in der bekannten Weise<sup>10)</sup> verwendet. Die Windungsfläche der Spule wurde durch geometrische Ausmessung und magnetische Fernwirkung bestimmt. Näheres findet sich in der Dissertation.

Die Hauptresultate der Bestimmungen seien kurz zusammengestellt.

I. Polabstand 5,6 mm.  
Zwei gleiche abgestumpfte  
Spitzpole.

$i$	$H_{\text{(Gauß)}}$	Mittel aus drei Beobachtungsreihen
1,0	4275	( $\pm 18$ )
1,5	6425	( $\pm 38$ )
2,0	8560	( $\pm 15$ )
2,5	10625	( $\pm 07$ )
3,0	12630	( $\pm 58$ )
4,0	16400	( $\pm 37$ )
5,0	18477	( $\pm 14$ )

II. Polabstand 10,0 mm.  
Art der Pole:  
Ein durchbohrter Pol.

$i$	$H_{\text{(Gauß)}}$	Mittel aus zwei Reihen
1,0	2600	( $\pm 02$ )
2,0	5200	( $\pm 38$ )
3,0	7900	( $\pm 33$ )
4,0	10620	( $\pm 56$ )
5,0	13400	( $\pm 48$ )

Die starke auflösende Kraft des Stufengitters gestattet bereits in Feldstärken von 8—15000 Gauß den endgültigen Zerfall der Mehrzahl der Spektrallinien zu erhalten. Bei einigen sich langsam trennenden Spektrallinien mußte bis 20000 Gauß gegangen werden.

### Polarisationsapparate.

Zum Nachweis des Polarisationszustandes und zur Auslöschung eines Teiles der Komponenten bei der Beobachtung senkrecht zu den Kraftlinien diente ein Nicolprisma. Bei den Beobachtungen parallel den Kraftlinien wurden die zirkular polarisierten Strahlen vermittelt eines  $\frac{1}{4}\lambda$  Glimmerblättchens in linear polarisierte verwandelt und dann der Polarisationszustand mit dem Nicol bestimmt.

### Hauptuntersuchungen.

#### Die Natriumlinien.

Die Untersuchung der Natriumlinien im Stufengitter bietet einige Schwierigkeiten. Infolge der starken Verbreiterung, Unschärfe und Selbstumkehr der Linien eignen sie sich recht schlecht zur Beobachtung des Zeemanphänomens.

Die Zerlegung der Linien im Magnetfelde ist längst bekannt. Ich habe dieselben nochmals einer Untersuchung unterworfen, da Michelson<sup>11)</sup> den endgültigen Zerfall mit dem Stufengitter nicht erhalten hat, und es außerdem wertvoll ist, zu sehen, ob

in höheren Magnetfeldern nicht doch noch weitere Zerlegungen auftreten.

Es kommt vor allem auf die Herstellung einer günstigen Lichtquelle an. Nach vielfachen Vorversuchen erwies sich die elektrolytische Einführung von Natrium<sup>12)</sup> in Vakuumröhren als geeignet. Durch diese Methode gelingt es geringe Mengen von Natrium einzuführen, um durch niederen Dampfdruck eine Selbstumkehr zu vermeiden. Die Hinzufügung eines leicht verdampfbaren Metalls wie Cadmium trug zur längeren Verwendbarkeit des Natriumlichtes bei.

Die Na-Cd-Röhren hatten Außenelektroden nach Hamy. (Näheres s. Diss. S. 22—24. Unfertige und fertige Röhre Fig. 2 und 3.)

Diese Methode gestattete allerdings nur das Zeemanphänomen bis zu 6000 Gauß zu verfolgen, da dann die Röhren versagten. Auch hätte bei quantitativen Messungen der elektrische Ofen gestört, mit welchem die Röhren bis zur Verdampfung der Metalle erhitzt werden mußten.

Für die Untersuchung in höheren Feldern wurde eine Art der Lichtenzeugung benutzt, welche sich gelegentlich der Untersuchung von H, Hg und He-Geißleröhren im Magnetfelde ergab.

In stärkeren Feldern erstrahlte plötzlich der Teil der Kapillare zwischen den Spitzen der Magnetpole in leuchtendem Gelb. Die Natriumlinien erschienen im Stufengitter. Der Stromfaden wird durch das Magnetfeld an die Röhrenwand gedrängt und infolge der Wirkung des Induktionsfunken und der hohen Temperatur, welche die Entladungen im Innern der Kapillare erzeugen, löst sich Natrium aus dem Glase. Bei Ausschaltung des Magnetfeldes verschwinden die Natriumlinien vollkommen. In schwächeren Feldern lassen sie sich stark nach und sind zu Beobachtungen ungeeignet.<sup>13)</sup>

*Spektroskopisches Verhalten:* Die Natriumlinien sind im Stufengitter gleichzeitig zu sehen, können aber auch einzeln erhalten werden. Die verwendeten Lichtquellen gaben die Linien in ausgezeichneter Feinheit und Schärfe. Bei der ersten Methode tritt bei der Temperatur von etwa 270° eine Selbstumkehr der Natriumlinien ein, während bei gesteigerter Temperatur die Entstehung von Kadmiumdampf die Selbstumkehr zurückdrängt und schließlich verhindert.

Die Stärke der Selbstumkehr von  $D_1$  verhält sich zu der von  $D_2$  wie 2:3, d. h.  $D_2$  kehrt sich leichter um als  $D_1$ . Die einfache Struktur der Natriumlinien wurde bestätigt.

Bei der zweiten Methode tritt eine Selbstumkehr nicht ein.



*Die Natriumlinien im Magnetfeld.* In Übereinstimmung mit den Ergebnissen des Rowlandgitters liefert bei der Beobachtung senkrecht zu den Kraftlinien die Trennung von  $D_1$  ein Quartet, von  $D_2$  ein Sextet. Mit Anwendung eines Nikols kann die Zerlegung für  $D_1$  bereits bei 1500 Gauß, für  $D_2$  bei 4000 Gauß erhalten werden. Hierdurch bestätigt sich die Verwendbarkeit des Stufengitters für derartig feine Untersuchungen.

Die zweite Methode erlaubt die Entscheidung, daß der Zerfall auch in höheren Feldern bis zu 20000 Gauß erhalten bleibt. Weitere Zerlegungen finden also nicht statt.

Von großem Interesse ist es, das Zeemanphänomen der umgekehrten Natriumlinien zu beobachten. Es stellte sich heraus, daß jede Komponente der Selbstumkehr sich wie die Hauptlinie verhielt. Man erhält für jede Natriumlinie zwei vollkommen der Hauptlinie entsprechende Bilder, welche um den Betrag der Selbstumkehr verschoben sind. Es konnte für  $D_2$  bereits eine solche Doppelzerlegung erhalten werden, während  $D_1$  infolge der geringeren Selbstumkehr noch das ursprüngliche Quartet, die Komponenten nur etwas verbreitert, zeigte.

Die quantitative Zerlegung der Linien ist nach zahlreichen Okularbeobachtungen im Mittel:

$D_1$ .				$D_2$ .			
$\frac{\delta\lambda}{H} \cdot 10^{13}$		$-\frac{\delta\lambda}{\lambda^2 H} \cdot 10^5$		$\frac{\delta\lambda}{H} \cdot 10^{13}$		$-\frac{\delta\lambda}{\lambda^2 H} \cdot 10^5$	
	⊥		⊥		⊥		⊥
Schwingungen		Schwingungen		Schwingungen		Schwingungen	
+ 1,02	+ 2,05	- 2,92	- 5,89	+ 0,51	- 1,46	- 7,35	1
- 1,02		+ 2,92		+ 0,51	+ 1,46	- 4,43	2
	- 2,05		+ 5,89	- 0,51		+ 4,43	2
				- 1,54		+ 7,35	1
				- 2,56			

Siehe Fig. 5 u. 6, Taf. I.  
Photograph. Reprodukt. 1 u. 2, Taf. III.

$\frac{\delta\lambda}{\lambda^2 H}$  ist die Trennung in der Skala der Schwingungszahlen gegeben dividiert durch die Feldstärke. ( $\lambda$  in Zentimeter ausgedrückt).

$I$  gibt die relative Intensität der Komponenten an.

*Beobachtung parallel den Kraftlinien:* Es ergaben sich die Trennungen, wie sie nach der Beobachtung senkrecht zu den Kraftlinien zu erwarten waren. Die parallelen Schwingungen fallen fort.

Am gleichen Orte der senkrechten Schwingungen treten hier zirkular polarisierte auf.

Die Trennungen sind:

$D_1$ .		$D_2$ .		
$\frac{\delta\lambda}{H} \cdot 10^{13}$	$-\frac{\delta\lambda}{\lambda^2 H} \cdot 10^5$	$\frac{\delta\lambda}{H} \cdot 10^{13}$	$-\frac{\delta\lambda}{\lambda^2 H} \cdot 10^5$	$I$
+ 2,02	- 5,77	+ 2,53	- 7,21	1
		+ 1,51	- 4,33	2
- 2,02	+ 5,77	- 1,51	+ 4,33	2
		- 2,53	+ 7,21	1

Die geringen Differenzen der Ergebnisse in beiden Beobachtungsrichtungen sind wahrscheinlich auf Inhomogenität des Magnetfeldes zurückzuführen.

Von früheren Untersuchungen kommen die photographischen Messungen von Runge und Paschen<sup>1)</sup> senkrecht zu den Kraftlinien in Betracht. Dieselben sind, wenn man die Feldstärke bei Runge und Paschen zu 31000 Gauß annimmt:

$D_1$ .		$D_2$ .	
$-\frac{\delta\lambda}{\lambda^2 H} \cdot 10^5$		$-\frac{\delta\lambda}{\lambda^2 H} \cdot 10^5$	
	⊥		⊥
Schwingungen		Schwingungen	
- 2,97	- 6,00		- 7,18
+ 3,02			- 4,53
	+ 5,95	- 1,48	
		+ 1,48	
			+ 4,32
			+ 7,39

### Die Quecksilberlinien.

Die Quecksilberlinien sind im Magnetfelde sehr häufig untersucht, in ausgedehntestem Maße von Runge und Paschen.<sup>1)</sup> Für die vorliegende Arbeit haben sie zunächst nur das Interesse, die von mir erhaltenen Ergebnisse mit den Resultaten der obigen Beobachter zu vergleichen.

Als Lichtquelle diente eine Geißleröhre mit Quecksilberelektroden, wie sie von Runge und Paschen verwendet wurde. (Fig. 4.)

Die grüne Linie  $\lambda = 5461$  liefert das bekannte Nonet, die blaue  $\lambda = 4359$  das Sextet der zweiten Tripletnebenserie im Quecksilberspektrum. Beide Linien sind photographisch aufgenommen und reproduziert (siehe Tafel III, Reprod. 3 und 4). (Fig. 7 und 8.) Nach den Untersuchungen von Janicki sind die Linien von sehr komplexer Struktur. Gehrecke und v. Baeyer, der letztere auch allein, haben mit dem stärker auflösenden Plattenspektroskop (Methode der gekreuzten Platten) festgestellt, daß die stärkeren dieser Trabanten selbst noch zusammengesetzt sind. Die Trabanten und damit auch ihre Trennungen im Magnetfeld treten im Stufengitter zum Teil in solcher Stärke auf, daß sie die Messungen der Hauptlinien beträchtlich stören und zu falschen Ergebnissen verleiten würden. Die Aufnahmen wurden daher nicht weiter ausgemessen.

Die grüne Linie  $\lambda = 5461$  ist im Stufengitter bereits von zwei anderen Seiten untersucht worden.

Blythwood und Marchant<sup>14)</sup> übersehen die äußersten schwächsten Komponenten der senkrecht zu den Kraftlinien schwingenden Gruppen und erhalten demnach den Zerfall siebenfach. Die Verfasser finden aber sonst die Trennung richtig und stellen bereits vor Runge und Paschen die Beziehung zwischen der grünen und blauen Linie auf.

Gray und Stewart, in Verbindung mit Houstoun und Mc. Quistan<sup>15)</sup> erhalten als Trennung 8 Komponenten, statt des parallel den Kraftlinien schwingenden Mitteltriplets nur ein Dublet, obwohl den Beobachtern die Untersuchungen von Runge und Paschen bekannt waren. Das Versehen ist nicht leicht zu erklären und vor allem ist bei der Trennung, die sie als Triplet angeben, nicht zu erkennen, welchen Komponenten, die bekanntlich verschiedene Intensität haben, dieselbe zugeordnet sein soll.

Die Störungen durch Trabanten, wie sie bei  $\lambda = 5461$  und  $\lambda = 4359$  vorliegen, treten bei den beiden gelben Linien nicht ganz so stark hervor; immerhin sind sie aber auch hier noch von Einfluß. Die Wellenlängen sind auch infolge geringer Lichtstärke der zur Verfügung stehenden Lichtquelle nur sehr schwer aufzunehmen, so daß kleinere Abweichungen der Messungen auftreten können.

$\lambda = 5790,49$  trennt sich in ein Triplet, welches auch bei 20000 Gauß noch bestehen bleibt, also zunächst als tatsächliches Triplet anzusehen ist.

Die Trennungen der seitlichen Komponenten sind

$H$ (Gauß)	$\delta \lambda$ in A.E.	$\frac{\delta \lambda}{H} \cdot 10^{15}$	$\frac{\delta \lambda}{\lambda^2 H} \cdot 10^5$
5360	0,176	3,30	9,84
7780	0,251	3,22	9,61
14170	0,462	3,27	9,74

Der Zerfall  $\frac{\delta \lambda}{\lambda^2 H}$  im Vergleich mit den Ergebnissen von Runge und Paschen, und Blythwood und Marchant zusammengestellt, wobei als Feldstärke für die Messungen von Runge und Paschen 23850 Gauß nach Färber<sup>16)</sup> genommen ist, ergibt:

$$\lambda = 5790 \quad - \frac{\delta \lambda}{\lambda^2 H} \cdot 10^{15}.$$

Blythwood und Marchant	Runge und Paschen	Verfasser
- 4,57	- 4,61	- 4,86
0	0	0
+ 4,57	+ 4,99	+ 4,86

Auch  $\lambda = 5769,45$  liefert in schwächeren Feldern die Trennung in ein ziemlich klares Triplet. Hier ergaben sich folgende Trennungen:

$H$	$\delta \lambda$ in A.E.	$\frac{\delta \lambda}{H} \cdot 10^{15}$	$\frac{\delta \lambda}{\lambda^2 H} \cdot 10^5$
7880	0,275	3,49	10,41
10050	0,352	3,50	10,44
11800	0,414	3,51	10,47

$$\lambda = 5769 \quad - \frac{\delta \lambda}{\lambda^2 H} \cdot 10^{15}.$$

Blythwood und Marchant	Runge und Paschen	Verfasser
- 5,00	- 5,20	- 5,22
0	0	0
+ 5,00	+ 5,24	+ 5,22

Bisher ist als Trennung dieser Linie stets nur das Triplet erhalten. Die Untersuchung im Stufengitter erwies, daß hiermit der letzte Zerfall noch nicht vorliegt. Bereits in Feldern von 15000 Gauß an verbreitern sich die einzelnen Tripletkomponenten ein wenig, bis sich dieselben bei etwa 20000 Gauß weiter zu einem Nonet lösen. Es ist stark hervorzuheben, daß diese feinere Trennung in 9 Komponenten gegenüber der Tripletentrennung außerordentlich gering ist; dieselbe

erfolgt erst dann, wenn sich die Nebenordnungen bereits überkreuzt haben, also in der Mitte des Gesichtsfeldes neben der parallel schwingenden Gruppe der ursprünglichen Linie die seitlichen Komponenten der Nachbarordnungen zu sehen sind. Die Trennung macht dann den Eindruck eines normalen Nonets. Darunter verstehe ich ein Nonet mit solcher Intensitätsverteilung, daß die stärkeren der senkrecht schwingenden Komponenten der ursprünglichen Linie am nächsten liegen. Bei diesem Nonet findet also das Umgekehrte statt. Damit tritt zum ersten Male der Typus des Nonets mit inverser Intensität in die Erscheinung, welcher vor allem einer Anzahl von Linien des Neonspektrums eigentümlich ist.

Mehrfache Versuche, das Nonet der gelben Linie  $\lambda = 5769$  zu photographieren, scheiterten wegen der außerordentlich hohen Feldstärke und der Lichtschwäche der Linie.

Runge und Paschen, welche den Zerfall von  $\lambda = 5769$  in ein Nonet nicht mehr erhalten haben, fiel doch bereits eine Abweichung der Trennungen der beiden gelben Linien von der sonst herrschenden Gesetzmäßigkeit der isolierten Linien des Quecksilberspektrums auf, die über die Beobachtungsfehler hinausgeht.

Überlegungen von besonderer Wichtigkeit knüpfen sich an diese neue Erscheinung. Gerade dieser Fall zeigt, daß selbst in äußerst hohen Feldern sehr wohl weitere Trennungen einer Linie erfolgen können. Die Ergebnisse des Rowlandgitter würden daher in zweifelhaften Fällen, vor allem bei ungeeigneten diffusen Lichtquellen, noch nicht die endgültige Zerlegung liefern, eine bemerkenswerte Tatsache, die wahrscheinlich noch viele früheren Ergebnisse modifizieren wird. Weiterhin gehört aber die Linie nach der Serieneinteilung von Runge und Paschen zu den isolierten Linien des Quecksilberspektrums. Nach der gewöhnlichen Annahme muß ein normales Verhalten, d. h. Trennung in ein Triplet, erwartet werden. Das obige Ergebnis steht dieser Ansicht entgegen. Es trifft also entweder die Annahme nicht zu, oder aber  $\lambda = 5769$  mußte einer neuen Serie des Quecksilberspektrums zugeordnet werden.

Auch Runge und Paschen haben bereits ähnliches bei Cu  $\lambda = 5700,39$  und Ba  $\lambda = 5853,9$  beobachtet, abgesehen von anderweitigen Untersuchungen, welche ergeben haben, daß alle Elemente, bei denen eine Serieneinteilung noch nicht aufzustellen gelungen ist, sehr wohl vielfache Zerlegungen, wenn auch im geringeren Maße, aufzuweisen.

Es ist nun von höchstem Interesse, bei den Untersuchungen

auf die Arbeiten von J. Stark<sup>17)</sup> über den Dopplereffekt der Kanalstrahlen im Quecksilberdampf hinzuweisen, wodurch auch sofort bezüglich der Linie  $\lambda = 5769$  eine Entscheidung herbeigeführt wird.

Außer den Wellenlänge  $\lambda = 5769,45$  war bereits Runge und Paschen im Quecksilberspektrum das magnetische Verhalten der Linien  $\lambda = 4339,47$  und  $\lambda = 2536,72$  aufgefallen, welche sich analog  $\lambda = 5769$  der sonst herrschenden Gesetzmäßigkeit nicht fügten.

Stark erkennt nun aus der maximalen Verschiebung beim Dopplereffekt, daß der Träger der Linie  $\lambda = 2536,72$  ein einwertiges positives Quecksilberion sein, d. h. nach der Ansicht von Stark die Linie einer Dubletserie angehören muß und nach den Resultaten einer weiteren Abhandlung<sup>18)</sup> ist zu erwarten, daß die Linie mit einer anderen zu einem neuen Dublet verkoppelt ist; „es ist möglich, daß sie die erste Komponente eines Dublets ist, deren zweite Komponente noch weiter im Ultravioletten liegt“. Etwas Analoges kann auch bei den Linien  $\lambda = 4339$  und  $\lambda = 5769$  der Fall sein. Die endgültigen Beobachtungen von Stark ließen etwas sicheres über  $\lambda = 4339$  nicht aussagen;  $\lambda = 5769$  ist, wohl wegen der geringeren Lichtstärke, den Untersuchungen nicht einbezogen.

### Die Heliumlinien.

Die Beobachtung der Heliumlinien im Magnetfelde ist erstrebenswert, da Untersuchungen bisher wenig angestellt und gerade in Beziehung auf die neueren Ergebnisse des Zeemanphänomens die Verhältnisse noch nicht genügend geklärt sind.

Die Heliumlinien bieten eine verhältnismäßig intensive, aber für die Untersuchungen zunächst nicht allzu geeignete Lichtquelle. Die Linien treten bereits ohne Magnetfeld im Stufengitter ziemlich breit auf. Die Anwendung höherer Magnetfelder wie die Steigerung der Intensität der Linien verlangt kräftige, schnell aufeinanderfolgende Entladungen, ein Umstand, welcher infolge der erzeugten hohen Temperatur eine weitere Verbreiterung bewirkt. Diffusität der Linien tritt aber nicht auf. Durch Erhitzung und Zerstäubung der Elektroden verschwindet das Gas leicht, so daß bei der von mir benutzten Anordnung: Stellung der He-Röhren und des Entladungsstromes senkrecht zum Verlauf der Kraftlinien nur Röhren mit höherem Druck (10 mm) brauchbar gewesen sind. Es werden weitere Untersuchungen bei veränderten Versuchsbedingungen angestellt, um eine schärfere Lichtquelle zu erhalten. Die Geißler-Röhren hatten die gewöhnliche Plückerform mit Al-Zylinderelektroden.

Den Induktionsstrom lieferte ein mittelgroßes Induktorium (Primärstrom 10 V., 2—3 A.) unter Benutzung eines Deprezunterbrechers.

Im *Magnetfelde* verhalten sich die sichtbaren Heliumlinien nach den bisher von mir angestellten Untersuchungen zunächst außer der gelben und violetten Linie normal, d. h. bei der Beobachtung senkrecht zu den Kraftlinien zerfallen die Wellenlängen  $\lambda = 6678$ ,  $\lambda = 5048$ ,  $\lambda = 5016$ ,  $\lambda = 4922$ ,  $\lambda = 4713$  (Hauptlinie) in Triplets. Betreffs der letzten Wellenlänge schweben noch Unsicherheiten. Der Trabant dieser Linie konnte im Magnetfeld infolge der Lichtschwäche und der Nähe der Hauptlinie noch nicht sicher beobachtet werden.

Es ergaben sich die folgenden Messungen für die magnetischen Trennungen der Heliumlinien:

$\lambda$	$\frac{\delta\lambda}{H} \cdot 10^{13}$	$-\frac{\delta\lambda}{\lambda^2 H} \cdot 10^5$ photograph.	$-\frac{\delta\lambda}{\lambda^2 H} \cdot 10^5$ Okular	Expositions- dauer	Anzahl der Auf- nahmen
6678	+ 2,16	- 4,72	- 4,70	1 Stde. 30 Min.	3
	0	0	0		
	- 2,16	+ 4,72	+ 4,70		
5048	+ 1,09	- 4,29		1 Stde. 30 Min.	1
	0	0			
	- 1,09	+ 4,29			
5016	+ 1,18	- 4,68	- 4,64	30 Minuten	3
	0	0	0		
	- 1,18	+ 4,68	+ 4,64		
4922	+ 1,07	- 4,25		1 Stunde	2
	0	0			
	- 1,07	+ 4,25			
4713 Hauptlinie	+ 1,03	- 4,64		1 Stunde	2
	0	0			
	- 1,03	+ 4,64			

Okularbeobachtung parallel den Kraftlinien.

$\lambda$	$\frac{\delta\lambda}{H} \cdot 10^{13}$	$-\frac{\delta\lambda}{\lambda^2 H} \cdot 10^5$
6678	+ 2,17	- 4,74
	- 2,17	+ 4,74
5016	+ 1,16	- 4,63
	- 1,16	+ 4,63

Von vornherein ist zu bemerken, daß wegen der Verbreiterung der Heliumlinien und der Schwierigkeit der photographischen Auf-

nahmen eine besondere Genauigkeit dieser Messungen nicht zu erwarten ist. Die Linien  $\lambda = 6678$  und  $\lambda = 4922$  gehören nach Runge und Paschen<sup>19)</sup> derselben Serie an, nämlich der der zweiten Hauptserie zugeordneten ersten Nebenserie. Die Übereinstimmung der Zerlegungen ist nicht gerade hervorragend. Ob die Bestätigung des Seriengesetzes zunächst angenommen werden kann, ist eigentlich zweifelhaft.

Bei der gelben ( $\lambda = 5876$ ) und violetten Linie ( $\lambda = 4472$ ) liegen die Verhältnisse nicht so einfach. Es mögen zunächst die Erscheinungen besprochen werden, um zum Schluß eine Deutung zu erfahren.

Helium gelb.  $\lambda = 5876$ .

Beobachtung senkrecht zu den Kraftlinien.

Schwingungen senkrecht zu den Kraftlinien.

Die parallelen Schwingungen werden durch ein Nicolprisma ausgelöscht.

Bezeichnung: (+) Komponente bedeutet die Komponente nach der Seite der größeren Wellenlängen,

(−) Komponente die nach den kleineren Wellenlängen gelegene.

Das Bild der gelben Heliumlinie im Stufengitter nebst dem Trabanten stellt die Fig. 9 dar. In der bezeichneten Weise ist der Trabant der Hauptlinie zuzuordnen. Im Magnetfelde werden die beiden mittleren Linien beobachtet.

H.

1700 Gauß.  $D_3$  zerfällt in ein Dublet. Der Haupttrabant zeigt eine Verbreiterung nach beiden Seiten.

3800 Gauß. Fig. 10. Der Zerfall des Haupttrabanten ist erkennbar. Es sind vier Linien festzustellen, zwei Dublets um die ursprüngliche Linie symmetrisch getrennt. Drei Komponenten sind gut sichtbar, nur die (+) Komponente des äußeren Dublets ist schwächer. Bei wachsendem Felde wird sie zunächst von  $D_3$  überlagert, erscheint später wieder im Innern des Dublets von  $D_3$ .

Die (+) Komponente des inneren Dublets ist bedeutend intensiver als die anderen.

6300 Gauß. Fig. 11.  $D_3$  trennt sich weiter. Es tritt eine neue Erscheinung auf. Von der (+) Komponente löst sich auf der (−) Seite eine Linie ab, die während des ganzen



weiteren Verlaufs der Beobachtungen an derselben Stelle bleibt. Es ist gerade der Ort, den ohne Magnetfeld die (+) Seite der Hauptlinie einnimmt.

7600 Gauß. Fig. 12. Die (+) Komponente des äußern Dublets vom Haupttrabanten wird innerhalb des Dublets von  $D_3$  wieder sichtbar. Zugleich löst sich vom Dublet  $D_3$  nach der (+) Seite hin ein zweites Dublet los, das sich mit steigender Intensität im Sinne  $D_3$  weiter trennt.

Eine weitere Steigerung des Magnetfeldes bringt Überlagerungen der verschiedenen Linien und Bestätigungen des erhaltenen Zerfalls.

Die Trennung der Hauptlinie in zwei benachbarte Dublets ist vor allem bei der Überlagerung der Nebenordnungen deutlich zu erkennen. Das Hauptdublet hat die dreifache Intensität des Nebendublets. Die Komponenten des Haupttrabanten werden in den hohen Feldern zum Teil zu lichtschwach und verschwinden. Die Trennungen wurden bis zu 20000 Gauß verfolgt.

*Schwingungen parallel den Kraftlinien.* Die senkrechten Schwingungen sind ausgelöscht.

Das eigentümliche Verhalten der Hauptlinie tritt besonders stark hervor.

2500 Gauß. Fig. 13. Von der Hauptlinie trennt sich nach der (+) Seite eine schwache Komponente. Die dazu symmetrische Linie wird von  $D_3$  verdeckt.

3800 Gauß. Fig. 14. Der Haupttrabant liefert drei sichtbare Komponenten. Zwei trennen sich symmetrisch zur ursprünglichen Linie und entsprechen bezüglich der Größe der Trennung genau dem innern Dublet der senkrechten Schwingungen. Die dritte Komponente entspricht der (+) Komponente des äußern Dublets. Die dazu gehörige Komponente ist nicht erhalten (!)

Bei wachsendem Felde löst sich von  $D_3$  (Fig. 15) eine (—) Komponente los, die der bei 2500 Gauß auftretenden Komponente entspricht. Dieses Dublet hat die Trennung des Nebendublets der senkrechten Schwingungen und fällt genau mit diesem zusammen. Eine Drehung des Nikols um  $90^\circ$  zeigte dies sehr leicht.

Die Hauptlinie selbst besteht aus zwei Intensitätsmaxima, einem stärkeren nach der (—) Seite, welches der Hauptlinie entspricht, und einem etwas schwächeren nach der (+) Seite. Das Maximum der (+) Seite trennt sich in zwei Linien, wobei die (—) Komponente

von dem andern Intensitätsmaximum überlagert wird. Die (+) Komponente ist gut sichtbar.

Die Trennung dieses letzten Dublets ist auch in den stärksten Feldern sehr gering.

Die Zerlegung der Linien setzt sich also folgendermaßen zusammen.

Der Haupttrabant (Fig. 16) zerfällt vermutlich in acht Komponenten, von denen sieben sicher festgestellt sind. Die Intensität der fehlenden Linien reicht wahrscheinlich zur Erkennung nicht aus. Die Trennungen setzen sich aus je zwei parallel und senkrecht schwingenden Dublets zusammen, deren Trennungen einander entsprechen.

Die Hauptlinie liefert zunächst ein sehr intensives Triplet. Daneben treten aber die besprochenen Erscheinungen auf, die zu der Annahme zwingen, daß die Struktur der Hauptlinie komplex ist. Die 7 Komponenten, welche neben dem Haupttriplet auftreten, bilden wahrscheinlich die Zerlegung eines neuen Trabanten der Hauptlinie  $D_3$ , welcher sich an dieselbe nach der Seite größerer Wellenlängen eng anschließt. Den Zerfall zeigt die Fig. 17.

Die Deutung der komplizierten Verhältnisse durch die komplexe Struktur der Hauptlinie fand auch durch Okularbeobachtungen eine Stütze. Bei neuen ungebrauchten Röhren war eine direkte Trennung der beiden dicht benachbarten Wellenlängen wahrzunehmen. Nachdem die Linien unschärfer geworden waren, trat an Stelle der dunklen Trennungslinien ein Intensitätsmaximum auf.

Man muß zugeben, daß die Erscheinungen außerordentlich schwierig zu überblicken und zu verfolgen sind. Die Unschärfe und die Lichtschwache der Linien, die gegenseitige Störung durch Überlagerung wirken verwirrend. Die oben angegebenen Zerlegungen liegen aber vor, und so bin ich nach zahlreichen Untersuchungen der verschiedensten Heliumröhren stets zu dieser Deutung zurückgekommen.

Die Annahme einer Selbstumkehr der Linie  $D_3$  genügt nicht, um das Vorhandensein des neuen Trabanten und seine Zerlegung im Magnetfeld zu ersetzen. Das ganze Aussehen des Zerfalls gestaltet sich in diesem Falle anders. Das Auftreten neuer Komponenten durch Wiedererscheinen früher beobachteter zu erklären, ist infolge der direkten Wiedergabe der Zerlegungen und der allmählichen Steigerung der Trennungen unmöglich.

Eine Störung der Zerlegungen durch die Natriumlinien, welche

bekanntlich in den Heliumröhren bei Anwendung hoher Magnetfelder auftreten, ist, obwohl im Stufengitter die Linie  $D_2$  direkt mit dem Haupttrabanten der gelben Heliumlinie zusammenfällt, gar nicht in Betracht zu ziehen. Die Trennungen der Natriumlinien sind quantitativ viel stärker, die Lichtstärke der Komponenten ist viel größer. Die eigenartigen Verhältnisse der Heliumlinien treten auch in ganz neuen Röhren auf, ehe sie sich erhitzt hatten und die Natriumlinien geben konnten, und endlich können die Natriumlinien bei der Beobachtung der gelben Heliumlinie wie auch umgekehrt vollkommen ausgeschaltet werden.

Von Geistern ist das vorliegende Stufengitter so gut wie frei. Wenn auch bei nicht ganz scharfer Einstellung und bei sehr intensiven Linien schwache Andeutungen auftreten, so sind diese leicht von wirklichen Spektrallinien, vor allem bei den Untersuchungen des Zeemanphänomens zu unterscheiden. Die komplizierten Erscheinungen sind also unzweifelhaft den Heliumlinien eigen.

Diese feineren Zerlegungen können natürlich nicht photographisch aufgenommen werden. Es gelingt nur das Triplet von  $D_3$  und die innern Dublets des Haupttrabanten zu erhalten.

Die Messungen ergaben folgendes:

$\lambda$	$\frac{\delta \lambda}{H} \cdot 10^{13}$	$-\frac{\delta \lambda}{k^2 H} \cdot 10^5$	Expositions- dauer	Anzahl der Aufnahmen
5875,618 (nach Rayleigh)	+ 1,41 0 - 1,41	- 4,09 0 + 4,09	1 Stde. 20 Min.	3
5875,965 Haupttrabant	+ 0,77 0 - 0,77	- 2,12 0 + 2,12	1 Stde. 20 Min.	2 $\perp$
5875,965	+ 0,77 0 - 0,77	- 2,13 0 + 2,13	1 Stde. 20 Min.	2 $\parallel$

Schwingungen der  
inneren Dublets

Okularbeobachtung zeigt:

$\lambda$	$\frac{\delta \lambda}{H} \cdot 10^{13}$	$-\frac{\delta \lambda}{k^2 H} \cdot 10^5$
5875,618	+ 1,50 0 - 1,50	- 4,33 0 + 4,33
Haupttrabant $\parallel$ und $\perp$ schwingende innere Dublets	+ 0,75 0 - 0,75	- 2,16 0 + 2,16

2\*

Die Okularbeobachtung ergibt gegenüber der photographischen Aufnahme der Hauptlinie einen stark differierenden Wert.

Die *photographische* Aufnahme der Hauptlinie scheint wegen der komplexen Struktur und der Breite der Linien einen zu kleinen Wert ergeben zu haben.

Die *Untersuchung parallel den Kraftlinien* entsprach vollkommen den Ergebnissen der senkrechten Schwingungen bis auf eine Störung. Bei den (—) Komponenten des Haupttrabanten traten drei Linien statt der erwarteten zwei (Fig. 18) auf. Die dritte Linie ist mit der (+) Komponente des innern Dublets identisch. Die Erscheinung läßt sich dadurch erklären, daß durch Reflexion im Innern der leuchtenden Kapillare senkrecht zu den Kraftlinien austretendes Licht in den Apparat gelangt. Diese Komponente, welche bereits oben durch ihre stärkere Intensität auffiel, ist dann planpolarisiert. Die Erscheinungen bei den zirkularpolarisierten Dublets der grünen und roten Linien bestätigen diese Ansicht. Dort treten die Mittellinien sehr schwach auf. Noch klarer gestalten sich die Verhältnisse bei den Neonlinien.

$D_3$  liefert bei diesen Beobachtungen das starke zirkularpolarisierte Dublet. Der Haupttrabant zeigt vier Komponenten, der neue Trabant drei, wobei im letzteren Falle bei Auslöschung je einer Art der zirkularpolarisierten Strahlen stets zwei Komponenten übrigbleiben, d. h. die mittlere Komponente in beiden Fällen erscheint.

Okularbeobachtungen geben als Trennungen:

$\lambda$	$\frac{\delta \lambda}{H} \cdot 10^{13}$	$\frac{\delta \lambda}{\lambda^2 H} \cdot 10^5$
5875,618	+ 1,52 — 1,52	— 4,39 + 4,39
Haupttrabant inneres Dublet	+ 0,76 — 0,76	— 2,18 + 2,18

Helium violett.  $\lambda = 4472$ .

Die Beobachtung der violetten Linie ist von Bedeutung. Die gelbe und violette Linie gehören nach Runge und Paschen derselben Serie an. Es ist daher sowohl das magnetische Verhalten wie auch das Ergebnis bezüglich der Struktur der Linie von größtem Interesse.

Nur die photographische Aufnahme vermag Aufschluß zu geben. Da die Linie verwaschen erscheint, ist ein bestimmtes Urteil sowohl

betreffs der Struktur als auch in bezug auf die feineren Aufspaltungen im Magnetfeld nicht zu fallen.

Das Auflösungsvermögen des Stufengitters nimmt zwar mit kleinerer Wellenlänge zu. Aber zugleich nimmt die Entfernung des Haupttrabanten von der Hauptlinie in dem Verhältnis ab, daß die Differenz der Schwingungszahlen für die gelben und violetten Linien dieselbe bleibt. Das würde auch für die neuen Trabanten anzunehmen sein. Die Aufnahmen können also auch hier wie bei der gelben Linie keinen direkten Nachweis der komplexen Struktur geben. Dagegen tritt ein Intensitätsmaximum auf der Hauptlinie auf, welches von der Überlagerung des Trabanten mit der Hauptlinie herrühren mag, so daß auch bei der violetten Linie ein neuer Trabant in Analogie mit der gelben Linie angenommen werden kann.

Die magnetischen Zerlegungen desselben werden in diesem Falle gar nicht zu erhalten sein, da man auf photographische Aufnahmen angewiesen ist. Die Unschärfe der Linien, der geringe Abstand der Nebenordnungen für violette Wellenlängen im Stufengitter, die längere Belichtungsdauer (30 Min.) und die Lichtschwäche der zu erwartenden Komponenten lassen nur zu, daß das Triplet der Hauptlinie und die innern Dublets des Haupttrabanten erhalten werden. Von den letzteren wurde nur das parallelschwingende ausgemessen.

$\lambda$	$\frac{\delta \lambda}{H} \cdot 10^{13}$	$\frac{\delta \lambda}{\lambda^2 H} \cdot 10^5$
4472	+ 0,86 0 - 0,86	- 4,29 0 + 4,29
Haupttrabant	+ 0,43	- 2,14
Dublet	0	0
schwingend	- 0,43	+ 2,14

Auch hier steht somit die Bestätigung des Seriergesetzes noch aus.

*Untersuchungen über die Heliumlinien* sind zuerst von Michelson<sup>20)</sup> mit dem Interferometer angestellt. Er findet das Verhalten der Heliumlinien (gelb und grün) im Magnetfelde als zu breit zur Bestimmung des Typus. Für die grüne Linie wird die Trennung angegeben mit der Beschränkung, daß die Messung wenig genau ist. Die Trennung findet Michelson zu 0,37 A. E. für 10000 Gauß, d. i.

$$\frac{\delta \lambda}{\lambda^2 H} = 14,7 \cdot 10^5.$$

Gray, Stewart, Houstoun und Mc. Quistan<sup>17)</sup> haben das Verhalten der Heliumlinien ( $\lambda = 5016, 5876, 6678$ ) und der grünen Quecksilberlinie ( $\lambda = 5461$ ) mit einem Stufengitter von 26 Platten untersucht. Die Trennungen der gelben, grünen und roten Linie werden normal gefunden. Der Trabant von  $D_3$  zerfällt in ein Dublet. Die Beobachtungen werden wegen der geringen Lichtstärke nur bis 10000 Gauß durchgeführt. Proportionalität der Trennung mit der Feldstärke wird senkrecht wie parallel zu den Kraftlinien gefunden. Die Ergebnisse in beiden Richtungen entsprechen wegen der Inhomogenität des Magnetfeldes bei der Beobachtung parallel den Kraftlinien einander nicht vollkommen.

Die Resultate sind die folgenden:

$$\frac{\delta \lambda}{\lambda^2 H} \cdot 10^5$$

$\lambda$	Gray und Stewart		Verfasser	
	$\perp$	$\parallel$	$\perp$	$\parallel$
	Kraftlinien		Kraftlinien	
He 5016	6,41	6,95	9,36	9,26
5876	6,00	6,50	8,66	8,78
6678	6,49	7,01	9,45	9,48
Hg 5461	7,12	6,31		

Die Beobachtungen von Michelson wie die von Gray und Stewart weichen sehr beträchtlich von den meinigen ab, derart, daß die Richtigkeit der Ergebnisse jener Beobachter in Zweifel gestellt wird.

Was die qualitativen Ergebnisse der letzteren angeht, so scheint aus den Mitteilungen über den Trabant der gelben Heliumlinie hervorzugehen, daß die Verfasser ohne Polarisationsapparat gearbeitet haben. In diesem Falle erscheint tatsächlich  $D_3$  bei 10000 Gauß als ein diffuses Triplet, der Haupttrabant als scharfes Dublet. Die feineren Aufspaltungen ohne Polarisationsapparat zu erhalten, ist unmöglich.

Die achtfache Trennung des Haupttrabanten (Fig. 16) ist sehr auffallend, da er von der gewöhnlichen Art der Zerlegung einer Linie in drei Gruppen von Komponenten vollkommen abweicht.

Der neue Trabant verhält sich noch abweichender; er erscheint als Beispiel eines Zerfalls mit scheinbar inverser Polarisation. Becquerel und Deslandres haben im Eisenspektrum, wie bereits erwähnt, Linien gefunden, welche diese Typen eingeführt

haben. Es fanden sich Quintets, von denen 3 Linien senkrecht, 2 parallel zu den Kraftlinien schwingen (Fig. 19). Im Quecksilberspektrum treffen Runge und Paschen<sup>1)</sup> diesen Typus im Zerfall der Linien  $\lambda = 2967,37$  und  $\lambda = 2534,89$  wieder und neuerdings erhält Purvis<sup>2)</sup> in den Spektren von Gold, Antimon, Wismut, Blei und Zinn eine ganze Anzahl von Linien, welche Triplets mit inverser Polarisation darstellen. An diese Typen schließt sich die Trennung des neuen Trabanten der gelben Heliumlinie an.

Die magnetischen Trennungen der Heliumlinien geben zu einigen Erörterungen Anlaß. Auffallend ist, daß die Linien in der Skala der Schwingungszahlen ausgedrückt sämtlich ungefähr die gleiche Trennung aufweisen. Ob eine vollkommene Übereinstimmung vorliegt, mag zunächst noch dahingestellt bleiben, ist aber kaum wahrscheinlich.

Es verdient weiter hervorgehoben zu werden, daß die Linien, obwohl sie den verschiedensten Serien nach der Einteilung von Runge und Paschen angehören, abgesehen von den Trabanten der gelben und violetten Linie, normale Triplets ergeben. Die Frage aber, die sich ergibt, ob durch diese Ergebnisse hinreichender Grund vorliegt, die Serieneinteilung nach Runge und Paschen in Zweifel zu ziehen, mag offen bleiben. Die Untersuchungen des Dopplereffekts der Kanalstrahlen in Helium, der jetzt doch von Stark und Rau, wie auch von Dorn festgestellt ist, werden vielleicht weitere Aufklärung bringen.

Das eigenartige Verhalten der Trabanten der gelben und violetten Wellenlänge ist sonderbar, ebenso wie die komplexe Struktur der Linien, die ihresgleichen in den Spektren der Edelgase bisher nicht findet.

Vermutungen über eine komplexe Struktur der gelben Heliumlinie sind in neuester Zeit von Nutting<sup>21)</sup> und Rayleigh<sup>22)</sup> angestellt.

Beiden Beobachtern gelang es nicht, die Auflösung mit einem Interferometer nach Fabry und Perot bzw. einem etwas modifiziertem Apparat zu erhalten.

Dagegen hat Nutting<sup>21)</sup> mit einem Stufengitter unter günstigen Bedingungen auch eine schwache Trennung in zwei Komponenten gesehen.

In folgender Tabelle sind die von Lord Rayleigh mit dem Interferometer bestimmten Wellenlängen der intensiveren Heliumlinien im sichtbaren Teil des Spektrums den Messungen von Runge und Paschen<sup>23)</sup> gegenübergestellt, die mit einem Rowland-

gitter bestimmt und auf Rowlands standard wave-lengths zurückbezogen sind.

Die erste Kolonne gibt die Rayleighschen Wellenlängen — die schwächeren Linien und die Trabanten können wegen des Lichtverlusts im Apparat nicht beobachtet werden —, die zweite den Haupttrabanten der gelben Heliumlinie, welcher von Herrn Dr. Janicki<sup>4)</sup> mit dem Stufengitter relativ zur Hauptlinie bestimmt ist, und den Trabanten der violetten Linie, dessen Abstand von der Hauptlinie in der gleichen Weise von mir auf photographischen Platten ausgemessen wurde. Zugrunde gelegt sind die Rayleighschen Messungen der Wellenlängen für die Hauptlinien. Die vierte Kolonne liefert die von Runge und Paschen direkt gemessenen Werte der Wellenlängen und die sechste die auf Grund des Gesetzes der konstanten Schwingungsdifferenzen<sup>23)</sup> wahrscheinlichen Werte der Wellenlängen der Doppellinien.

Rayleigh. Interferometer	Stufengitter	Diff. in A.E.	Runge und Paschen. Rowlandgitter	Diff. in A.E.	Runge und Paschen. Wahrscheinliche Werte	Diff. in A.E.
6678,147			6678,37			
	5875,965	0,347	5876,209	0,339	5876,214	0,348
5875,615	5875,615		5875,870		5875,866	
5015,682			5015,732			
			4713,475	0,223	4713,476	0,224
			4713,252		4713,252	
	4471,684	0,204	4471,858	0,212	4471,853	0,203
4471,480	4471,480		4471,646		4471,650	

Man erkennt, daß die Bestimmungen der Trabanten mit dem Stufengitter den wahrscheinlichen Werten von Runge und Paschen, welche aus dem Mittel der gesamten gemessenen Heliumdoppellinien (inkl. des ultravioletten Bereichs) gebildet sind, außerordentlich nahe kommen. Jedoch muß erwähnt werden, daß dieses bei der blauen Linie ( $\lambda = 4713$ ) nicht der Fall ist. Der von mir bestimmte Wert des Abstands der Doppellinien 0,240 A.E. stimmt mit dem von Runge und Paschen gefundenen 0,224 A.E. nicht gut überein. Vielleicht trifft für diese Linie das Gesetz der konstanten Schwingungsdifferenzen nicht zu.

(Fortsetzung folgt im nächsten Heft.)



## Das photographische Reziprozitätsgesetz bei sensibilisierten Bromsilbergelatinen.<sup>1)</sup>

Von A. Werner.

Bei der Messung von Intensitäten auf photographischem Wege wird aus der Schwärzung der Bromsilbergelatine auf die Intensität geschlossen. Erschwert werden derartige Messungen allerdings dadurch, daß für die BrAg-Gelatine das Bunsensche Reziprozitätsgesetz, wonach der gleichen Lichtmenge  $I \cdot t$  derselbe photographische Effekt entspricht, keine strenge Gültigkeit besitzt.

Nach den Untersuchungen von Schwarzschild<sup>2)</sup>, die auch von Eder bestätigt wurden, hat die BrAg-Gelatine die Eigenschaft, von der einstrahlenden Energie um so weniger für den photographischen Zweck zu verwenden, je langsamer die Energie zuströmt; es resultieren dann gleiche Schwärzungen im Entwickler, wenn die Produkte  $I \cdot t^\theta$  gleich sind, wo  $\theta$  eine innerhalb weiter Grenzen der Intensität und Belichtungsdauer charakteristische Konstante und kleiner als 1 ist.

Ist aber  $\theta$  bekannt, so läßt sich auch bei bekannter Zeit  $t$  die in der Zeiteinheit emittierte Lichtmenge  $I t^\theta$  und daraus  $I$  finden, wenn die Schwärzungskurve der BrAg-Gelatine für die einzelnen Beobachtungsfälle bekannt ist, d. h. diejenige Kurve, welche die Abhängigkeit der photographischen Schwärzung von der einstrahlenden Lichtmenge gibt.

Für gewöhnliche Bromsilbergelatinen haben experimentelle Bestimmungen der Größe  $\theta$ , insbesondere von Schwarzschild, Werte ergeben, die im allgemeinen sich nicht sehr beträchtlich von 1 unterscheiden und die Abweichungen vom genauen Reziprozitätsgesetz in diesen Fällen nicht merklich groß erscheinen lassen.

Da die häufige Benutzung *sensibilisierter* Platten zu photographischen Intensitätsmessungen die Kenntnis von  $\theta$  auch für diese Platten wünschenswert macht, habe ich in Verfolg einer Untersuchung<sup>3)</sup>, welche die Anwendung sensibilisierter, insbesondere grümpfindlicher Platten erforderte, in dieser Richtung neue und ausführlichere  $\theta$ -Bestimmungen ausgeführt, deren Resultat in folgendem kurz mitgeteilt sei, und die neben der, diese speziellen Plattensorten betreffenden neuen Kenntnis auch einige neue Angaben über den Einfluß der Temperatur und Art der Entwicklung auf

die Größe der Konstanten gewinnen ließen, und dadurch neue Anhaltspunkte lieferten für eine etwaige theoretische Auswertung des  $\theta$ -Gesetzes.

Die Ermittlung des Exponenten  $\theta$  geschah in folgender Weise: Als Lichtquelle wurde eine, wie kontrollierende Messungen ergaben, während der angewandten Expositionszeiten mit konstanter Helligkeit brennende Osmiumlampe benutzt, von deren Strahlung durch Einschalten eines Gelbfilters nur das bestimmt gewählte spektrale Gebiet im Gelbgrünen photographisch verwertet wurde. Besondere mit Herrn Dr. Becker gemeinschaftlich angestellte Untersuchungen zeigen den spezifischen Einfluß der verschiedenen Farben des erregenden Lichtes auf den Wert der Konstanten<sup>\*)</sup>. In einem bestimmten Abstände von der Lichtquelle ( $i_1 = 1$ ) wurde ein Teil der Platte  $t_1$  sec. lang exponiert, und in einem anderen, von ersterem möglichst abweichenden Abstände ( $i_2$ ) ein Streifen derselben Platte verschieden lange belichtet, so daß man im Entwickler eine Skala progressiver photographischer Schwärzungen erhielt. Es war dann diejenige längere Expositionszeit, eventuell durch Interpolation, zu ermitteln, für welche die schwächere Intensität dieselbe photographische Schwärzung lieferte als die zuvor benutzte große Intensität in gewählter Zeit. Dann gilt nach Schwarzschild

$$i_1 t_1^\theta = i_2 t_2^\theta$$

$$\theta = \frac{\log i_2 / i_1}{\log t_1 / t_2}.$$

Zur Ermittlung der erhaltenen Schwärzungen diente ein Kolorimeter, bei welchem die Durchlässigkeit der geschwarzten Felder mit Hilfe des Lummer-Brodhun-Würfels photometrisch verglichen wurde mit der Durchlässigkeit einer auf variable Länge einstellbaren Absorptionsflüssigkeit. Die Platte oder der Film konnte vor dem Lummerschen Würfel eingeschoben werden. Die Änderung der Flüssigkeitshöhe geschah durch Heben und Senken eines am Boden durch eine Glasplatte geschlossenen Rohres, welches in die, in einem weiteren Zylinder befindliche Vergleichslösung tauchte, deren Höhe an einer Skala mit Nonius abgelesen werden konnte. Als Vergleichslösung wurde eine wässrige Lösung von Kupfervitriol verwandt, die des öfteren durch ein Rauchglas und durch Dichtigkeitsbestimmung kontrolliert wurde. Beleuchtet wurde die reflektierende Porzellanplatte durch das Licht eines Auerbrenners. Bevor

<sup>\*)</sup> Siehe diese Zeitschrift 5, 382, 1907.

die die Flüssigkeit und die geschwärzte Bromsilbergelatine durchsetzenden Strahlen durch das Fernrohr ins Auge gelangten, wurden sie durch ein geeignetes Filter orthochromatisch gemacht.

Nun hängt aber die Schwärzung der BrAg-Gelatine<sup>4)</sup> außer von der Intensität und Wellenlänge des einwirkenden Lichtes, der Belichtungsdauer, der Lichtempfindlichkeit und der Dicke der sensiblen Schicht auch von der Art (chem. Zusammensetzung, Zeitdauer, Temperatur) der Entwicklung ab. Es wurde deshalb dafür Sorge getragen, daß die Art der Entwicklung<sup>5)</sup> und Fixierung wie auch das Wässern und Trocknen der Platten zunächst stets in derselben Weise geschah. Zu vergleichende Messungen, die zur möglichsten Vermeidung von Inhomogenitäten immer auf Teilen einer und derselben Platte oder desselben Films vorgenommen wurden, wurden selbstverständlich auch gleichzeitig entwickelt und fixiert. Als Entwickler diente Rodinal, eine alkalische Lösung von Paraamidophenol mit Zusatz von Natriumsulfit in der Konzentration 1:10, zum Fixieren ein saures Fixierbad (200 g  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , 50 g  $\text{NaHSO}_3$  auf 800 g  $\text{H}_2\text{O}$ ). Die Entwicklungszeit betrug, wenn nicht anders angegeben, 1 min.

Das Resultat der  $\vartheta$ -Bestimmungen an sensibilisierten Platten und Films war dieses:

Vogel-Obernetter-Silbereosinplatten (Perutz)	$\vartheta = 0,83$ .
Lumière (orthochromatische Platte, Serie A)	$\vartheta = 0,85$ ,
Wratten und Wainwright (Pinachrome Bathed)	$\vartheta = 0,78$ ,
Perorto-Platte (grün Siegel) Perutz	$\vartheta = 0,83$ ,
Perorto-Film (grün Siegel) Perutz	$\vartheta = 0,79$ .

Die Abweichungen vom Reziprozitätsgesetz sind also hier wesentlich größer als die von Schwarzschild für gewöhnliche BrAg-Gelatine angegebenen Werte.<sup>6)</sup> Der kleine Wert der Konstanten bei sensibilisierten Platten würde sich, um ein Beispiel anzuführen, besonders störend bemerkbar machen bei der Sternphotographie, und es würde die Benutzung sensibilisierter Platten an Stelle der gewöhnlichen Bromsilbergelatine trotz etwa gesteigerter Empfindlichkeit der ersteren für das betreffende Licht der Sterne wegen der durch das geringe  $\vartheta$  notwendig werdenden außerordentlich größeren Expositionsdauer kaum von Vorteil sein.

Es zeigte sich auch ferner, was besonders an den Perorto-Films von Perutz konstatiert wurde, daß die Schwarzschildsche Konstante für dieselbe Filmsorte, die immer in genau gleicher Weise hergestellt wurde,<sup>7)</sup> beträchtlich abhing vom Alter des Films und

der Beschaffenheit der Emulsion. Films derselben Packung zeigten allerdings, wenn sie bald verbraucht wurden, mit genügender Genauigkeit übereinstimmende Werte für  $\vartheta$ . Von besonderer Wichtigkeit für alle derartigen Intensitätsmessungen ist allerdings die Homogenität der sensiblen Schicht, wodurch sich der Perortofilm von Perutz vor vielen anderen vorteilhaft auszeichnete.

Besondere Versuche wurden an diesen Films angestellt, um den Einfluß der Konzentration und Temperatur des Entwicklers und der Entwicklungsdauer auf die Konstante festzulegen.

Es ergab sich, daß die Konzentration des Entwicklers (Rodinal), variiert von 1:10 bis 1:30, keinen merklichen Einfluß ausübt.

Dagegen erwies sich die Temperatur des Entwicklers von größerer Bedeutung für den Wert des Exponenten. Mit wachsender Temperatur werden die Abweichungen vom Reziprozitätsgesetz größer, die Konstanten also kleiner. Die Untersuchung erstreckte sich von ca. 5° bis 30°.

Temperatur	$\vartheta$
5°	0,81
19°	0,80
25°	0,78
30°	0,75

Von deutlichem Einfluß auf die Größe von  $\vartheta$  zeigte sich auch die Dauer der Entwicklung. Bei Anwendung von Rodinal in der Verdünnung 1:10 ergaben sich zu den verschiedenen Entwicklungszeiten folgende Werte für die Konstante:

Entwicklungszeit	$\vartheta$
25 Sek.	0,82
1 Min.	0,80
2 Min.	0,77
3 Min.	0,76.

Je länger also entwickelt wird, desto größer ist die Abweichung vom Reziprozitätsgesetz.<sup>8)</sup>

### Anmerkungen.

1) Auszug eines Teiles der Kieler Dissertation: „Quantitative Messungen der An- und Abklingung getrennter Phosphoreszenzbanden“; der Philosophischen Fakultät vorgelegt am 23. Juli 1907.

2) Schwarzschild, Photographische Korrespondenz 1899. S. 109. Siehe auch: Publikationen der Kuffner'schen Sternwarte, Wien, Bd. V.

3) Kieler Dissertation: „Quantitative Messungen der An- und Abklingung getrennter Phosphoreszenzbanden“.

4) Eder u. Valenta, Beiträge zur Photochemie und Spektralanalyse. II. 49.

5) Siehe weiter unten.

6) Schwarzschild: Publikationen der Kuffner'schen Sternwarte, Wien, 1900.

Lumière-Platte  $\vartheta = 0,96$

Schleußner-Platte  $\vartheta = 0,89$

Smith-Platte  $\vartheta = 0,97$

Wratten-Platte  $\vartheta = 0,83$

Schattera-Platte  $\vartheta = 0,86$

7) Nach Mitteilungen von Perutz, München.

8) Dies Resultat steht in Übereinstimmung mit einer Herrn Geheimrat Lenard zugegangenen persönlichen Mitteilung des Astronomen Wolf, Heidelberg, nach dem bei kurzer Entwicklungszeit die Intensitätskontraste besser zum Ausdruck kommen.

Kiel, Physikalisches Institut, 14. August 1907.

(Eingegangen am 15. August 1907.)

## Über die Herstellbarkeit photochemischer Systeme, die bis auf unmeßbar kleine Größen zweiter Ordnung homogen sind.

Von Max Trautz.

Für ein einphasiges System mögen die Gesetze von Lambert-Beer in der Form gelten:

$$J = J_0 e^{-kcd}. \quad (1)$$

Für verschiedene Wellenlängen  $\lambda$  nehmen die Konstanten  $k$  verschiedene Werte an. Wir betrachten daher im folgenden nur Systeme, die mit homogenem Licht beleuchtet sind, für die also die Differenz

$$(\lambda + d\lambda) - \lambda \text{ sehr klein ist.} \quad (2)$$

Ferner sollen zunächst nur Systeme von einer und derselben konstanten Konzentration  $c$  eines bestimmten Stoffes betrachtet werden. Dann wird aus (1)

$$J = J_0 e^{-k'd}. \quad (3)$$

Daraus ergibt sich, daß mit abnehmender Schichtdicke die prozentuale Intensitätsabnahme von  $J_0$  gleichfalls abnimmt. Für endliche Schichtdicken bleibt aber die Abnahme von  $J_0$  ebenfalls endlich.

Lassen wir nunmehr anstatt der Schichtdicke die Konzentration abnehmen, so finden wir ein ganz analoges Resultat: Mit abnehmender Konzentration nimmt die prozentuale Intensitätsabnahme gleichfalls ab, bleibt aber für endliche Konzentrationen gleichfalls endlich, wie sich schon aus der symmetrischen Anordnung von  $c$  und  $d$  in der Formel (1) ergibt.

Da nach dem Grotthus (früher sog. Draper)sehen Gesetz ohne Absorption keine photochemische Wirkung stattfindet, so nimmt diese mit abnehmendem  $c$  oder  $d$  in derselben Größenordnung ab. Bei gleichzeitiger Abnahme beider sinkt auch die Menge photochemisch veränderten Stoffes beliebig.

Obwohl man also durch gleichzeitiges Schwindenlassen von  $c$  und  $d$  die Intensitätsabnahme bis zu zweiter Ordnung sinken lassen kann, so sinkt doch gleichzeitig die photochemische Wirkung im System auch bis zu zweiter Ordnung. Vor allem aber, und darauf kommt es hier an, ist auch dann noch die Homogenität des Lichtes bezogen auf Intensität nur von gleicher Ordnung, wie die durch das Licht hervorgebrachte Wirkung, d. h. es werden bei beiden die Glieder vernachlässigt, die von erster Ordnung unmeßbar, bzw. ausreichend klein sind.

Bisher sind noch nie Systeme untersucht worden, die vollkommener homogen gewesen wären. Also bestand in allen bis jetzt untersuchten photochemischen Systemen ein Diffusionsgefälle und alle sogenannten photochemischen Gleichgewichte waren nur stationäre Zustände.

Alle bisherigen photochemischen Untersuchungen sind durch diese Inhomogenität so getrübt.

Kinetische Untersuchungen im homogenen System konnten demgemäß auch höchstens, nämlich bei geringer Änderung von  $k$  durch die Reaktion, bis auf abweichende Glieder erster Ordnung untersucht werden.

Im folgenden werden zwei Methoden beschrieben, wie mir scheint, die prinzipiell einzigen, die die abweichenden Glieder erster Ordnung unmeßbar klein machen und nur die zweiter Ordnung übrig lassen, dabei auf Gleichgewichte und Geschwindigkeiten anwendbar sind.

Formel (3) in eine Reihe entwickelt gibt:

$$J = J_0 \left( 1 - k' d + \frac{k'^2 d^2}{2} - \frac{k'^3 d^3}{6} + \dots \right) \quad (4)$$

Wählt man  $k'$  und  $d$  klein, so ist  $J$  eine lineare Funktion von  $k'$  und  $d$ , also

$$J = J_0 (1 - k' d). \quad (5)$$

Im Allgemeinen wird man es nur in der Hand haben,  $d$  zu variieren. Durch geeignete Wahl des Systems — z. B. möglichst farblos für sichtbares Licht — kann man  $k'$  klein machen.

Dies benutzend, kann man mit zwei Methoden arbeiten, die ich unterscheiden will als die der Doppelbeleuchtung<sup>1)</sup> und die des konvergenten Lichtes.

1. Doppelbeleuchtung. Man kann durch gleiches Beleuchten des Systems von beiden Seiten Homogenität erreichen. Man gelangt so zum Verschwinden der Glieder erster Ordnung, wie leicht zu sehen. Die Homogenität wird selbsttätig erzeugt und bleibt auch bestehen, wenn  $k'$  oder  $d$  sich soweit ändern, als (5) noch gilt. Soll aber dabei  $J$  im System konstant bleiben, so muß  $J_0$  dementsprechend variiert werden.

Durch Spiegelung an der einen Wand der Schicht Homogenität erreichen zu wollen, ist zwar prinzipiell zulässig, solange (5) auch für die Schichtdicke  $2d$  noch gilt. Jedoch wird man in praxi wegen auswählender Absorption in der Schicht und event. auswählender Reflexion an der Grenzfläche diese Anordnung vermeiden. Man erhalte sonst sicher eine Abnahme der Gleichartigkeit der verschiedenen im Gebiet  $(\lambda + d\lambda) - \lambda$  liegenden Wellenlängen.

Zur Untersuchung photochemischer Gleichgewichte im isotropen Medium würde diese Anordnung der Doppelbeleuchtung genügen. Durch Spiegelung einer seitwärts aufgestellten Lichtquelle wäre Gleichheit der Beleuchtung von beiden Seiten ausreichend zu erzielen.

Im anisotropen Medium könnte das Gleichgewicht von der Richtung der Einstrahlung abhängen.

Die Untersuchung photochemischer Reaktionsgeschwindigkeiten dagegen erfordert wegen der Änderung von  $k'$  folgende Komplikation.

Die Änderung von  $J$  mit  $k'$  besteht in einer  $J_0$  und  $d$  proportionalen Intensitätsabnahme wie Differentiation von (5) zeigt.

$$\frac{dJ}{dk'} = -J_0 d. \quad (6)$$

Man müßte daher entweder  $J$  oder  $d$  verändern. Im Hinblick auf diese Möglichkeit wurde schon auf die Verwendung stetig ihre Intensität ändernder Lichtquellen hingewiesen<sup>2)</sup>.

Es muß hierzu bei abnehmendem  $k' J_0$  ebenfalls abnehmen, oder, wie (5) zeigt, statt seiner  $d$  in entsprechendem Maß zunehmen. Bei Zunahme von  $k'$  wäre das umgekehrte der Fall. Die Änderung von  $k'$  wird entsprechend dem logarithmischen Verlauf chemischer Vorgänge ebenfalls logarithmisch erfolgen. Es wäre daher ein selbsttätiges logarithmisches Ändern der Schichtdicke oder der Lichtstärke erforderlich. Man wird das letztere vorziehen. Oder bei Kenntnis des Intensitätsgesetzes die Schwierigkeit rechnerisch umgehen.

Man kommt bei gleichbleibendem  $k'$  und bei Anwendung verschiedener Intensitäten  $J_0$  mit einer und derselben Schichtdicke aus, denn die relative Lichtschwächung ist ja nach (5) von  $J_0$  unabhängig.

Die Doppelbeleuchtung ist auf das Gültigkeitsgebiet der linearen Gleichung (5) beschränkt. Nicht so die andere Methode.

## 2. Die Methode des konvergenten Lichtes.

Zunächst sei aber auch hier der Einfachheit halber Gleichung (5) als gültig vorausgesetzt.

Absorption von Licht entspricht einem Schwinden des Strahlungsinhaltes der Lichtröhren, bei Gültigkeit von (5) einem linearen Schwinden. Lassen wir also die Lichtröhren selbst „linear schwinden“, d. h. die Lichtstrahlen in geeignetem Maß konvergieren, so ist  $J_0$ , die Intensität des eingedrungenen Lichtes durch das ganze System konstant bis auf abweichende Glieder zweiter Ordnung. Hier wird die Homogenität nur jeweils für ein zusammengehöriges Wertepaar von  $r$  (Radius der gekrümmten Fläche, auf der die konvergenten Lichtstrahlen senkrecht stehen oder an der sie gebrochen werden) und  $k'$  erreicht; sie wird durch jede Änderung von  $k'$  bei konstantem  $r$  zerstört. Und hier muß dann noch außerdem, wie bei der Doppelbeleuchtung auch,  $J_0$  variiert werden, damit  $J$  konstant bleibt.

a) Verwendung von Kugelflächen erscheint wenig geeignet. Man erhält bei radialer gleichförmiger Einstrahlung die Bedingung für die Kompensation der Absorption durch Konvergenz bei konzentrischen Kugelflächen.

$$\frac{4\pi r^2}{4\pi(r-d)^2} = \frac{J_0}{J_0(1-k'd)} \quad \text{also} \quad r = \frac{d}{1 - \sqrt{1 - k'd}} \quad (7)$$



b) Verwendung von Zylinderflächen ist vorzuziehen.

$$\frac{2 \pi r h}{2 \pi (r - d) h} = \frac{J_0}{J_0 (1 - k' d)}, \quad \text{also } r = \frac{1}{k'}. \quad (8)$$

Der Radius ist unabhängig von der Intensität  $J_0$  und von  $d$ , hängt aber von  $k'$  ab und man kann seine Änderung nicht ersetzen durch eine von  $J_0$ .

c) Verwendung noch anders gekrümmter Flächen läßt auch eine Berücksichtigung noch höherer Glieder der Formel (4) zu, jedoch dürften diese Flächen, als zu schwierig herstellbar, praktisch nicht in Betracht kommen.

Bei der Verwendung konvergenten Lichtes sind kinetische Messungen ausgeschlossen — wenigstens bei Anwendung von Glasgefäßen, da eine stetig sich ändernde Krümmung hier nicht möglich ist, und sie wäre erforderlich, entsprechend der Änderung von  $k'$ .

Die Intensität  $J_0$  wird man zwecks Erlangung recht großer Lichtwirkung groß wählen, doch hat dies, wie Formel (4) und (5) zeigen, keinen Einfluß auf die Anwendbarkeit der besprochenen Methoden.

Als Lichtquellen dienen dann vorteilhaft die sehr konstanten *Nernststifte* oder *Quecksilberlampen*. Temperaturkonstanz ist durch doppelseitige Kühlung, insbesondere bei Gasen leicht zu erreichen.

### Anmerkungen.

1) Doppelbeleuchtung hat Slator in seiner Arbeit über Chlorierung von Benzol verwendet, jedoch nicht in der Absicht, die Homogenität zu erreichen. Auch galt (5) für seine Lösungen nicht mehr ausreichend.

2) Trautz, Z. phys. Ch. 53, S. 6. Fußnote, 1905.

Freiburg i. B., Physik. Chem. Institut. 9. IX. 07.

(Eingegangen am 11. September 1907.)

### Antwort an Herrn K. Schaum.

Von W. Scheffer.

In dieser Zeitschrift, Bd. V, S. 437, hat Herr Karl Schaum mir vorgeworfen, daß ich in meinen Veröffentlichungen keine Literaturangaben gemacht, besonders die Herren Bellach und Schaum nicht

erwähnt habe. Ich habe absichtlich in den betreffenden Veröffentlichungen gar keine Literaturangaben gemacht, da ich bei der Menge und Zerstretheit der verschiedenen Abhandlungen nur unter Aufwendung längerer Zeit das Nötige einigermaßen vollständig hätte zusammenbringen können. Die besagten Abhandlungen von mir sind als vorläufige Mitteilungen zu betrachten. Herr Schaum stellt die *Anzahl* der Aufnahmen von Bellach und Schaum der *Anzahl* meiner Aufnahmen gegenüber. Ich möchte hierzu bemerken, daß ich nur einen ganz kleinen Teil meiner Aufnahmen veröffentlicht habe und nur diejenigen, deren Veröffentlichung mir unbedingt nötig erschien. Ich habe die Anzahl der Illustrationen auf das äußerste beschränkt. Weiter bemerkt Herr Schaum, daß ich nur qualitative Beschreibungen gegeben habe, während Schaum und Bellach eingehende quantitative Untersuchungen gebracht haben.

Ich habe hierzu zu bemerken, daß ich meine Messungen über die verschiedenen Kornformen erst dann veröffentlichen werde, wenn ich die Kurven bringe, die die Gesetzmäßigkeit der Gestaltsveränderungen quantitativ ausdrücken.

Die Zählungen werden ebenso wie die tabellarischen Angaben überflüssig, wenn man charakteristische Bilder nebeneinander stellt. Was die Dickenmessungen angeht, so lehrt ein Blick auf die Querschnittsbilder mehr als alle Tabellen.

Übrigens ist gegen die Dickenmessungen Bellachs manches einzuwenden.

Herr Schaum hat seine Nebeneinanderstellung nicht ganz durchgeführt; er hat versäumt, die *Ergebnisse* der Untersuchungen von Schaum und Bellach sowie diejenigen meiner Untersuchungen nebeneinander zu stellen.

Ich möchte ganz kurz zusammenstellen, was ich an neuen Tatsachen veröffentlicht habe oder mit einer im betreffenden Fall noch nicht angewandten Methode untersucht habe:

1. Querschnitte durch mit Ammoniumpersulfat und Blutlaugensalz abgeschwächte Schichten zeigen, daß die Wirkungsweise des Abschwächers abhängig ist von dem Verhältnis der Diffusionsgeschwindigkeit zu der Geschwindigkeit, mit der er das entwickelte Korn auflöst.

2. Die ersten Anfänge der Entwicklung wurden mikrographisch nachgewiesen.

3. Es wurde nachgewiesen, daß die Bildung des entwickelten Kornes außerhalb des Ausgangskornes vor sich geht, und daß das

Ausgangskorn im Innern des schwarzen entwickelten Kornes erhalten bleiben kann.

4. Es wurde nachgewiesen, daß die nicht zu Ausgangskörnern gewordenen Bromsilberkörner bei der Entwicklung aufgelöst werden und in veränderter Form das schwarze entwickelte Korn bilden. Geringe Mengen unbelichteten Bromsilbers im Entwickler verlangsamten die Auflösung der Nährkörner.

5. Die schwarzen entwickelten Körner sind einander chemisch und physikalisch sowie morphologisch sehr ähnlich, wenn sie auch das Ergebnis der Entwicklung ganz verschiedener lichtempfindlicher Silbersalze sind.

6. Man hat mindestens drei Kornformen in der belichteten Schicht zu unterscheiden. Ich habe dieselben „Ausgangskörner“, „Nährkörner“ und „schwarze entwickelte“ Körner genannt.

7. Die Abhängigkeit dieser drei Kornformen von der Belichtung wurde festgestellt.

8. Die Abhängigkeit dieser drei Kornformen von den Bedingungen der Entwicklung wurde festgestellt.

9. Die verschiedenen Stadien der Entwicklung wurden an *Querschnitten* untersucht.

10. Die verschiedenen Stadien der Belichtung wurden an *Querschnitten* untersucht.

11. Der Einfluß der Belichtung von Schicht- oder Glasseite wurde an *Querschnitten* untersucht.

12. Es wurde durch *Querschnitte* nachgewiesen, wie die Aufhebung der Solarisationserscheinungen durch Abschwächung mit Blutlaugensalz zustande kommt.

13. Es wurde mikroskopisch nachgewiesen, daß die Größe der schwarzen entwickelten Körner unter sonst gleichen Bedingungen auch vom Kornreichtum der Emulsionsschicht abhängig ist.

14. Ich habe zuerst an *ein und demselben* Korne die Vorgänge der Abschwächung und Verstärkung untersucht, indem ich dieselbe Stelle vor und nach der Abschwächung mikrophotographisch aufnahm. Nur dadurch, daß man *dieselbe* Plattenstelle vor und nach der Behandlung photographiert, kann man nachweisen, wie die Verstärkung und die Abschwächung vor sich geht.

Es lag mir fern, die mir wohlbekannten Untersuchungen der Herren Schaum und Bellach zu übergehen. Sobald ich meine Untersuchungen eingehend und in zusammenhängender Form veröffentlichte, werde ich auch der Herren Schaum und Bellach gedenken.

In den obigen 14 Punkten habe ich nur die wesentlichsten Ergebnisse erwähnt, anderes, worüber ich später ausführlich berichten werde, aber unerwähnt gelassen. Es scheint mir, daß die Wissenschaft durch irgendwelche Kontroversen noch nie gefördert worden ist. Nur die möglichst kurze und klare Angabe der gefundenen Tatsachen und Gesetze ist wertvoll.

(Eingegangen am 27. Dezember 1907.)

### **Antwort an Herrn W. Scheffer.**

Von Karl Schaum.

Herr W. Scheffer ist der Ansicht, daß man bei „vorläufigen“ Abhandlungen auf das Zitieren der älteren Literatur völlig verzichten dürfe, falls diese sehr umfangreich ist; ein solches Verfahren ist aber zum mindesten dann unzulässig, wenn — wie im vorliegenden Fall — weder der vorläufige Charakter der Mitteilungen hervorgehoben, noch das Unterlassen jeglicher Literaturangabe motiviert wird. Herr Scheffer hätte auch ohne „Aufwendung längerer Zeit das Nötige einigermaßen vollständig zusammenbringen können“, wenn er auf die sorgfältige Literaturbearbeitung Bellachs hingewiesen hätte; die wenigen inzwischen erschienenen Abhandlungen waren leicht zu nennen. Vor allem aber läßt es sich mit Herrn Scheffers eigenem Standpunkt nicht vereinigen, daß er bei der Wiedergabe seiner Untersuchungen (die in Form „vorläufiger“ Mitteilungen in vier Zeitschriften erschienen sind) im „Brit. Journ. of Phot.“ 1907. 540, und in der „Chemiker-Ztg.“ 1907. 1203, sowie bei seinem Vortrag auf der Dresdener Naturforscherversammlung, dem man doch nicht gut einen „vorläufigen“ Charakter zuerkennen kann, andere Autoren nennt (teils sogar bei recht nebensächlichen Dingen), uns aber auch hier gar nicht erwähnt.

Daß auch wir nur die wichtigsten unserer zahlreichen Aufnahmen veröffentlicht haben, was Herr Scheffer zu bezweifeln scheint, ist doch selbstverständlich. Ob unsere quantitativen Feststellungen (Kornzählungen, -messungen usw.), wie Herr Scheffer behauptet,

überflüssig werden, wenn man charakteristische Bilder nebeneinanderstellt, überlasse ich der Beurteilung der Fachgenossen. Was Herr Scheffer später für Messungen und Kurven bringt, ist für mich vorläufig belanglos.

Über die Ergebnisse des Herrn Scheffer und über die unsrigen hatte ich zusammenfassend gesagt: „Die wohl gelungenen Schefferschen Aufnahmen bestätigen im allgemeinen die Versuchsergebnisse von uns und den anderen genannten Forschern, bringen auch einige neue Gesichtspunkte.“ Herr Scheffer findet, daß ich damit seinen Ergebnissen nicht genügend gerecht geworden bin und bedauert die Unterlassung einer Nebeneinanderstellung. Ich will das deshalb nachholen. (Die Nummern beziehen sich auf Herrn Scheffers vorstehende Übersicht).

## Zu 2 und 6.

Scheffer.

(Phot. Rundschau 1907. 65. 142.)

„Es zeigte sich, daß nur ein gewisser Teil der Körner zu Ausgangskörnern für die Entwicklung wurde. . . Ein Teil der Körner zeigt keine Spur von Entwicklungskeimen. Die Untersuchung . . . ergab, daß wahrscheinlich die Zahl der Ausgangskörner und die Zahl der nicht an der Entwicklung beteiligten gleich groß ist, reichliche Belichtung vorausgesetzt. Es ist mir nicht gelungen, durch noch so lange Belichtung alle Körner zu Ausgangskörnern zu machen.“

Schaum und Bellach.

(Phys. Z. 4. 4. 177. 1902.

Bellach, Diss. 1903.)

„Die Zahl der (bei 860facher Vergrößerung sichtbaren) Bromsilberkörner in der obersten korreichen Schicht eines Schleußner-Negativs beträgt  $27 \cdot 10^4$  pro  $1 \text{ qmm}$ .“ Bei der mikrophotographischen Untersuchung verschieden lange belichteter und entwickelter unfixierter Negativstücke zeigte sich, „daß keineswegs die Körner gleichzeitig im gleichen Betrag reduziert werden; als Extreme zeigen sich solche, welche keinen Beginn einer Reduktion erkennen lassen, und solche, welche sehr rasch in metallisches Silber übergeführt werden.“ In einem fixierten Negativ von großer Undurchsichtigkeit (Belichtung 2 M. K. S., Entwicklung 110 Sek. mit Eisenoxalat) „beträgt die analoge Silberkornzahl ca.  $8 \cdot 10^4$ , also etwa  $\frac{1}{3}$  des oben angegebenen Wertes“. „Zahlreiche Partikel entziehen sich also der Entwicklung, was auf die verschiedene Empfindlichkeit (verschiedenen Reifungszustand) der Bromsilberkörner zurückzuführen ist.“ [Es ist zu beachten, daß nach unseren Beobachtungen beim Reifen ein Teil der Bromsilberkörner wahrscheinlich kristallinisch wird. (S. 5. Bellach, Diss., S. 28.)]

## Zu 7 und 10.

Querschnitte durch die Schicht zeigen, „daß die Anzahl in der Raumeinheit und die topographische Verteilung der Körner in der Schicht von der Belichtungsdauer abhängig ist“.

„Bei konstanter Entwicklungszeit (110 Sek.) und variabler Belichtungsdauer (0,14—1 M. K. S.) ist

- a) die Dicke der Silberkornschicht (annähernd),
- b) die Kornzahl pro Flächeneinheit der obersten Schicht und
- c) die Kornzahl in der Volumeinheit der Schicht

*konstant*<sup>1)</sup> (ca.  $22 \cdot 10^4$  Körner in einem Prisma von der Basis 1 qmm);

d) die Silberkorngröße *abhängig* von der Belichtungsdauer (2 bis  $6,2 \mu^2$  in der obersten Schicht).“

## Zu 8 und 9.

Querschnitte durch die Schicht zeigen, „daß nicht nur die Größe, sondern auch die Anzahl in der Raumeinheit der Schicht und die topographische Verteilung der Körner in derselben von der Entwicklungszeit abhängig ist“.

„Bei konstanter Belichtungsdauer (0,11 M. K. S.) und variabler Entwicklungsdauer (30—100 Sek.) ist

- a) die Dicke der Silberkornschicht,
- b) die Kornzahl pro Volumeinheit (ca.  $11—22 \cdot 10^4$ ) und
- c) die Korngröße

*abhängig* von der Entwicklungsdauer ( $2,6—6,6 \mu^2$  in der obersten Schicht),

- d) die Kornzahl pro Flächeneinheit der obersten Schicht *konstant*.“

## Zu 11.

Querschnitte durch die Schicht zeigen, „daß in allen Fällen die größten Körner in den obersten Teilen der Schicht liegen und daß nicht etwa eine von der Glasseite belichtete Schicht so aussieht, wie eine von der Schichtseite belichtete, auf den Kopf gestellte“.

Plattenstücke, welche unter ganz gleichen Bedingungen von der Schichtseite bzw. von der Glasseite belichtet und gleichmäßig entwickelt usw. waren, unterscheiden sich nur hinsichtlich der Dichte und Silberschichtdicke, nicht aber hinsichtlich der Struktur. (Bellach, Diss., S. 60.)

Die Fachgenossen mögen entscheiden, ob Herr Scheffer bei dieser Übereinstimmung wichtiger Ergebnisse<sup>2)</sup> berechtigt war, bei seinen vorläufigen Mitteilungen unsere Namen nicht zu erwähnen. Zu seinen weiteren Punkten habe ich folgendes zu bemerken.

Punkt 1, 12 und 14 gehören nicht zur Sache, da die betreffenden Ergebnisse gar nicht in den in meiner Reklamation genannten Abhandlungen des Herrn Scheffer stehen.

Punkt 3 enthält unzweifelhaft neue Gesichtspunkte, über deren Tragweite man erst wird urteilen können, wenn Herr Scheffer

nähere Angaben über die Natur der von ihm verwendeten Emulsion und über eventuelle analoge Beobachtungen an den Plattenschichten des Handels gemacht hat.

Bezüglich der Punkte 4—8, besonders 6, muß ich betonen, daß das Vorhandensein von Körnern verschiedenen Verhaltens in Bromsilberemulsionen längst bekannt ist (vgl. Eder, Handb., Bd. III, S. 64); die Bedeutung dieser Tatsache für den Negativprozeß usw. wurde von uns eingehend untersucht (s. oben „Zu 2 und 6“). Während man früher mit den wissenschaftlich definierten Begriffen „gereifte“ bzw. „ungereifte“ Körner operierte, hat Herr Scheffer die beschreibenden Bezeichnungen „Entwicklungskörner“ bzw. „Lösungs-(Nähr-)körner“ eingeführt.

Daß die unempfindlichen Körner beim Entwicklungsvorgang in Lösung gehen, und zwar um so schneller, je rascher die Hervorbringung erfolgt, und um so langsamer, je mehr Bromsilber von vornherein im Entwickler gelöst ist, wie Herr Scheffer findet (S. 67, 143), ist auf Grund der von Ostwald, Luther u. a. eingehend erörterten Mechanik des Entwicklungsprozesses durchaus selbstverständlich, ebenso das unter 13 verzeichnete Ergebnis, dessen richtige Deutung Herrn Scheffer auch gelungen ist. Daß Herr Scheffer noch die „schwarzen entwickelten“ Körner als besonderen Typus speziell hervorhebt und ihre Unabhängigkeit von der Empfindlichkeit des Silbersalzes betont, muß verwunderlich erscheinen. Hinsichtlich der Untersuchungen des Herrn Scheffer an Querschnitten verweise ich nochmals auf die Arbeiten von Abney, Sheppard und Mees.

Ich bedauere aufrichtig, daß Herr Scheffer mich zu dieser Vergleichung bzw. Kritik herausgefordert hat, die ich bei meiner Reklamation keineswegs „versäumt“, sondern durchaus absichtlich im Interesse einer möglichst milden Form unterdrückt hatte. Vielleicht hätte ich überhaupt geschwiegen — was ich mit *einer* Ausnahme innerhalb 11 Jahren bei allen früheren Gelegenheiten zu derartigen Reklamationen getan habe, da ich wirklich nicht zu den Prioritätsquärentanten gehöre, sondern die in Herrn Scheffers Schlußpassus ausgesprochene Meinung teile — wenn es sich nur um mich und nicht gleichzeitig um Herrn Bellach gehandelt hätte, der mit größtem Fleiß und unter erheblichen pekuniären Opfern die Versuche durchgeführt hat.

Ich betone nochmals ausdrücklich — was meine erste Notiz schon erkennen ließ —, daß ich Herrn Scheffers Versuche als technisch sehr vollkommen und als eine wertvolle Bestätigung der

Resultate von Abney, Sheppard, Mees, Bellach und mir ansehe. Wenn Herr Scheffer den Nachweis führen wird, daß die bei ihm unter 3 angeführten Beobachtungen überhaupt typisch für Bronsilberemulsionen sind, werde ich der erste sein, der ihn beglückwünscht.

### Anmerkungen.

1) Die Abweichungen zwischen unseren Ergebnissen und denen von Scheffer, Sheppard und Mees erklären sich durch die Kleinheit des von uns (mit Rücksicht auf die Prüfung einer von R. Abegg [Arch. f. wiss. Phot. I, 109, 1899] aufgestellten Theorie) gewählten Expositionsintervalles, sowie durch die Größenverschiedenheit der kleinsten mikroskopisch noch wahrgenommenen Körner.

2) Auf die weiteren Resultate unserer Untersuchungen brauche ich hier nicht einzugehen. An der Fortsetzung derselben bin ich leider bisher infolge Mangels geeigneter mikrographischer Hilfsmittel verhindert gewesen.

Marburg i. H., Physikalisches Institut.

(Eingegangen am 27. Dezember 1907.)

### Referate.

#### Mitteilungen aus der Technik.

Albert P. Porter, Chicago. Preisliste und Prospekte über optische Apparate (Linsen, Prismen, Gitter u. a.).

Walter Talbot, Berlin. Katalog über Kameras und sämtliche Bedarfsartikel für Negativ- und Positivverfahren.

Spindler & Hoyer, Göttingen. Verzeichnisse luftelektrischer, seismographischer usw. Apparate.

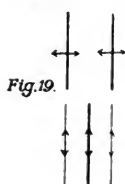
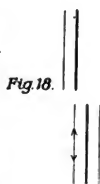
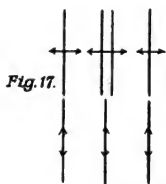
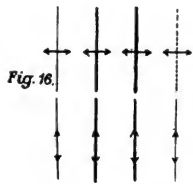
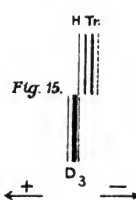
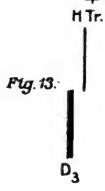
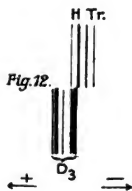
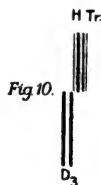
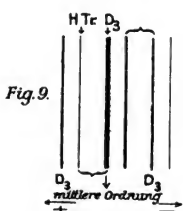
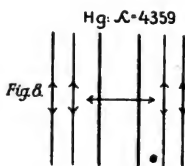
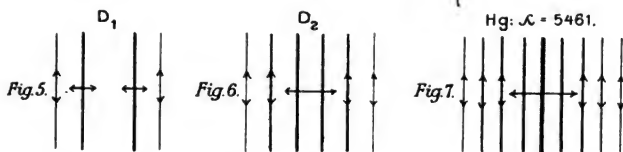
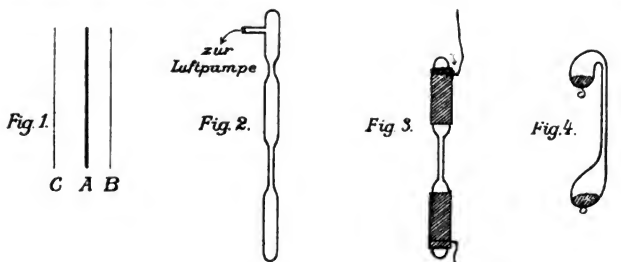
Dr. G. Krebs, Offenbach a. M., Geka-Werke. Preisliste photographischer Präparate (Neuheiten: Panchromatisches Blitzlichtpulver u. a.).

F. Hrdliczka, Wien XVI. Verzeichnis von Platten, Papieren, Präparaten usw. Prospekt über einen rauchlosen Blitzlichtapparat.

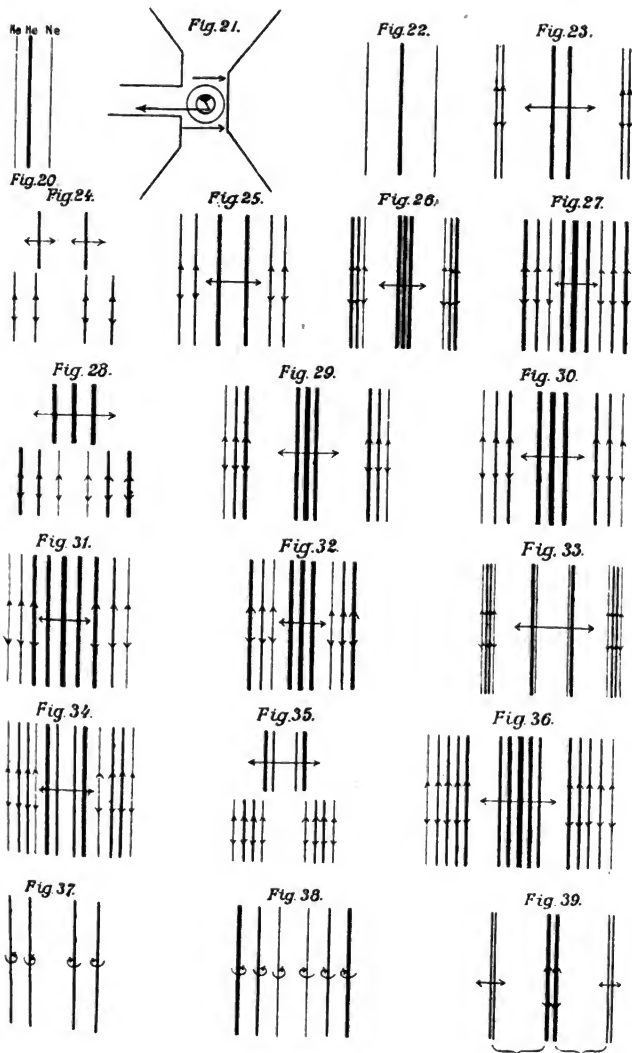
Dr. Steeg & Reuter, Homburg v. d. H. Preisliste über optische, speziell kristallographische Präparate.

Für die Redaktion verantwortlich: Prof. K. Schaum in Marburg a. L.













1



2



3



4



5



6



7



8



9



10



11



12



13



14



15



16



17



18



19



20







1



2



3



4



5



6



7



8



9



10



11



12



13



14



15



16



17



18



19



20







# Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie

VI. Band.

1908.

Heft 2.

## Beiträge zur Kenntnis des Zeemanphänomens.

Von W. Lohmann.

(Nach der Inaugural-Dissertation, Halle a. S. 1907.)

(Fortsetzung und Schluß.)

### Die Neonlinien.

Die übrigen Gase der Heliumgruppe sind wegen der Schwierigkeit der Darstellung bisher wenig zu spektroskopischen Untersuchungen herangezogen. Ramsay und Travers haben mit bewundernswertem Geschick die Trennung der Begleiter des Argons mittelst fraktionierter Destillation durchgeführt. Eine weit bequemere und geeignete Methode wendeten Valentiner und Schmidt<sup>24)</sup> an, indem sie die von Dewar beobachtete Absorptionsfähigkeit der Gase an Holzkohle bei tiefen Temperaturen sich zunutze machten.

Neon bietet unter den bisher gefundenen Gasen im gelbroten Teil des Spektrums eine ganze Anzahl von Wellenlängen, welche sich zur Untersuchung verwendbar erwiesen.

Die Herstellung von Neonröhren geschah nach dem oben angegebenen Verfahren durch Trennung des Neon von aus der Luft gewonnenem Argon. Herr Geheimrat Dorn stellte mir in dankenswerter Weise etwa 300 ccm neonhaltiges Argon zur Verfügung.

Von drei hergestellten Röhren wurde eine beträchtlich stärker gefüllt, so daß der Druck sehr hoch sein mußte.

*Spektroskopisches Verhalten.* Neben dem Neonspektrum ergaben sich die Wasserstofflinien in ziemlich bedeutender Stärke trotz sorgfältigen Ausglühens der ungefüllten Röhren bei mehrfacher Spülung mit trockener Luft. Nach kurzem Gebrauch der Röhren im Magnetfeld verschwanden die Wasserstofflinien jedoch vollständig. Die

Neonlinien traten erst jetzt in ihrer glänzenden Schärfe und Intensität hervor. Andere Verunreinigungen außer einer ganz minimalen Spur von Helium — es war nur die gelbe Linie sehr schwach angedeutet zu sehen — lagen nicht vor. Das kontinuierliche Spektrum, welches Baly<sup>25)</sup> erhalten hat, d. h. das Spektrum, bei dem die Neonlinien auf hellem Hintergrunde erscheinen, ist selbst in der mit höherem Druck hergestellten Röhre nicht erhalten.

Die Neonlinien orientierte ich mit einem kleinen Steinheilschen Spektralapparat nach einer von Herrn Geheimrat Dorn aufgenommenen Wellenlängenkurve. Die Übereinstimmung mit den Balyschen Messungen war in der Hauptsache vortrefflich. Einige Abweichungen müssen Erwähnung finden. Die Linie  $\lambda = 6328,38$  nach Baly ist nicht vorhanden. Dagegen findet sich bei etwa  $\lambda = 6335$  eine sehr starke Linie, deren genauere Lage Herr Geheimrat Dorn mit einem Spektralapparat stärkerer Dispersion zu  $6335,0_8$  feststellte. Liveing und Dewar<sup>26)</sup> geben die Wellenlänge zu  $\lambda = 6334$  an. Die Beobachtungen im Stufengitter geben zu der Annahme einer grünen Doppellinie  $\lambda = 5400,77$  und  $\lambda = 5400,50$  keinen Anhalt, wiederum in Einklang mit den Beobachtungen von Liveing und Dewar. Die Intensität dieser Linie übertrifft stark die von Baly angegebene. Die ziemlich intensive, bei  $\lambda = 6678$  gelegene Linie, welche sowohl von Baly wie auch von Liveing und Dewar dem Helium zugeschrieben wurde, gehört tatsächlich dem Neon an. Im Stufengitter konnten vermittelst eines Vergleichsprismas beide Linien gleichzeitig gesehen und deutlich unterschieden werden. Stellte man das Stufengitter auf gleiche Helligkeit der Neonlinie in zwei Ordnungen ein, so fiel die Heliumlinie, welche in einer Hauptordnung erschien, zwischen die beiden Ordnungen der Neonlinien (Fig. 20). Während die Heliumlinie breit und nicht sehr scharf ist, gleicht die Neonlinie an Feinheit und Schärfe den übrigen Neonlinien. Vor allem unterscheiden sich die beiden Wellenlängen durch ihr Verhalten im Magnetfelde. Die Heliumlinie hat ein normales Triplet ergeben, die Neonlinie trennt sich dagegen in ein Nonet mit inverser Polarisation. Die Wellenlänge dieser neuen Linie scheint mit  $\lambda = 6678$  sehr nahe übereinzustimmen.

Außerordentlich stark weichen die Intensitäten der Neonlinien von den Angaben Balys ab. Damit erklärt sich die Tatsache, daß einige der sehr intensiven Wellenlängen Balys von mir nicht untersucht werden konnten, dagegen andere bei Baly schwache Linien beobachtet wurden.

$\lambda$	$I$	$I$	$\lambda$	$I$	$I$
nach Baly	nach Baly	Verfasser	nach Baly	nach Baly	Verfasser
5852,65	20	20	6217,50	8	9
5882,04	8	10	6266,66	10	10
5944,91	10	11	6304,99	8	9
5974,73	6	3	6328,38	6	—
5975,78	8	9	6335,0 <sub>6</sub>	—	10
6030,20	10	9	6383,15	8	10
6074,52	10	11	6402,40	10	20
6096,37	10	12	6506,72	6	10
6128,63	8	4	6533,10	4	9
6143,28	10	15	6599,16	4	9
6163,79	10	11	6678	—	9
6182,37	10	4	6717,20	1	9

Das Aussehen der Neonlinien, die Intensität, Schärfe und Feinheit, ist überraschend. Sämtliche Linien haben einfache Struktur; jede Komplikation ist ausgeschlossen. Die außerordentliche Lichtstärke und die hervorragende Schärfe lassen die Neonlinien zur genaueren Bestimmung der Wellenlängen mit Hilfe eines Interferometers sehr geeignet erscheinen.

#### Magnetisches Verhalten.

Im magnetischen Felde übertreffen die Neonröhren an Haltbarkeit die Heliumröhren bei weitem, sobald der Druck des Gases hoch genug ist.

Sämtliche Untersuchungen und photographischen Aufnahmen wurden mit jener einen Röhre durchgeführt, welche höheren Druck hatte. Nur gegen Ende der beträchtlichen Beanspruchung hatte der Druck nachgelassen, während die andern Röhren bereits nach kurzem Gebrauch versagten.

Die Neonlinien behalten selbst nach längerer Benutzung der Röhren bei den Zerlegungen dieselbe Schärfe und Feinheit, die sie ohne Magnetfeld boten. Die Versuchsanordnung ist die gleiche wie bei den Heliumröhren.

In der folgenden Tabelle sind die Messungen zusammengestellt. Die Wellenlängen sind der Tabelle von Baly entnommen. Die Trennungen sind gegeben erstens als  $\frac{\delta\lambda}{H}$  und ferner in der Skala der Schwingungszahlen, dividiert durch die Feldstärke ( $\lambda$  in Zentimeter ausgedrückt). Die Intensitäten der Komponenten sind für jede Linie relativ zu nehmen; sie stehen zu den Intensitäten der andern Linien in keinem Zusammenhang. Die folgende Kolonne gibt die Anzahl

$\lambda$	$\frac{\delta \lambda}{H} \cdot 10^{13}$		$-\frac{\delta \lambda}{\lambda^2 H} \cdot 10^8$		l	Anzahl der Aufnahmen	Belichtungs-dauer	Bemerkungen
		⊥		⊥				
	Schwingungen		Schwingungen					
6717,20	o	+2,13	o	-4,70	1	2	45 Min.	
		-2,13		+4,70	2			
6678	+0,53 o -0,53	+3,13	-1,19 o +1,19	-7,01	3	2	1 Stde. 30 Min.	Bei 8100 Gauß wurde das Nonet erhalten. Fig. 32. Repr. 14.
		+2,60		-5,82	2			
		+2,08		-4,63	1			
		-2,08		+4,63	5			
		-2,60		+5,82	1			
		-3,13		+7,01	2			
		3			3			
6599,16	+0,59 -0,59	+2,65	-1,37 +1,37	-6,10	2	2	1 Stde. 20 Min.	Quartet bei 3800 Gauß. Sextet bei 7000 Gauß. Fig. 25. Repr. 8.
		+2,06		-4,73	2			
		-2,06		+4,73	4			
		-2,65		+6,10	4			
		2			2			
6533,10	o	+1,34	o	-3,13	1	2	40 Min.	
		-1,34		+3,13	2			
6506,72	+0,66 o -0,66	+2,82	-1,56 o +1,56	-6,65	2	1	25 Min.	Fig. 31. Repr. 13.
		+2,16		-5,09	3			
		+1,50		-3,53	4			
		-1,50		+3,53	4			
		-2,16		+5,09	6			
		-2,82		+6,65	4			
		2			2			
6402,40	+0,63 +0,32 o -0,32 -0,63	+3,14	-1,54 -0,78 o +0,78 +1,54	-7,65	1	1	10 Min.	In der photographischen Reproduktion erkennt man deutlich die    schwingenden Komponenten. Von den ⊥ schwingenden sind nur je 3 zu sehen. Die Nebenordnungen sind gerade überlagert. Nach Verlöschen der    schwingenden Gruppe konnten die Trennungen weiter überkreuzt werden, so daß der Zerfall in 10 Komponenten deutlich wahrzunehmen ist. Die Aufnahme der Linie wurde bei 15350 Gauß gemacht. Der Beginn der Auflösung in 15 Komponenten ist bei 10600 zu erkennen. Fig. 36. Repr. 18.
		+2,82		-6,88	1			
		+2,50		-6,11	2			
		+2,19		-5,34	3			
		+1,87		-4,57	4			
		-1,87		+4,57	5			
		-2,19		+5,34	6			
		-2,50		+6,11	4			
		-2,82		+6,88	2			
		-3,14		+7,65	1			
		1			1			
6383,15	+1,38 -1,38	+2,70	-3,38 +3,38	-6,63	2	2	12 Min.	Die    schwingenden Komponenten fallen mit 2 ⊥ schwingenden zusammen. Fig. 24. Repr. 7.
		+1,38		-3,38	4-2			
		-1,38		+3,38	4-2			
		-2,70		+6,63	2			
		2			2			

$\lambda$	$\frac{\partial \lambda}{H} \cdot 10^{13}$		$-\frac{\partial \lambda}{\lambda^2 H} \cdot 10^5$		l	Anzahl der Aufnahmen	Belichtungs-dauer	Bemerkungen
		⊥		⊥				
		Schwingungen		Schwingungen				
6335,0 <sub>8</sub>		+3,39		-8,45	2	2	25 Min.	Auf der Photographie werden 2 ⊥ schwingende Komponenten von den entsprechenden    schwingenden verdeckt. Aufgelöst zu sehen bei 6000 Gauß. Fig. 35. Repr. 17.
		+2,72		-6,77	3			
		+2,04		-5,09	3			
		+1,37		-3,41	2			
	+1,35		-3,36		6			
	+0,64		-1,58		3			
	-0,64		+1,58		3			
	-1,35		+3,36		6			
		-1,37		+3,41	2			
		-2,04		+5,09	3			
	-2,72		+6,77	3				
	-3,39		+8,45	2				
6304,99		+2,65		-6,67	1	2	2 Std.	Getrennt bei 10200 Gauß. Fig. 30. Repr. 12.
		+2,22		-5,58	2			
		+1,78		-4,48	3			
	+0,44		-1,10		5			
	o		o		5			
	-0,44		+1,10		5			
		-1,78		+4,48	3			
		-2,22		+5,58	2			
	-2,65		+6,67	1				
6266,66	o	+1,73	o	-4,40	1	3	30 Min.	
		-1,73		+4,40	2			
					1			
6217,50		+4,23		-10,95	4	2	1 Side.	Diese Linie entspricht im äußern Zerfall dem „Satelliten“ $\lambda = 3131,95$ des Quecksilberspektrums. Siehe Runge u. Paschen a. a. O. Fig. 28. Repr. 11.
		+2,72		-7,04	3			
		+1,21		-3,13	2			
	+1,51		-3,90		5			
	o		o		5			
	-1,51		+3,90		5			
		-1,21		+3,13	2			
	-2,72		+7,04	3				
	-4,23		+10,95	4				
6163,79	o	+2,31	o	-6,07	1	4	30 Min.	Fig. 22. Repr. 5.
		-2,31		+6,07	2			
					1			
6143,28		+3,08		-8,15	2	2	20 Min.	Bei 6800 Gauß 12 Komponenten sichtbar. Fig. 34. Repr. 16.
		+2,61		-6,91	3			
		+2,14		-5,66	3			
		+1,67		-4,41	2			
	+0,92		-2,45		6			
	+0,44		-1,17		3			
	-0,44		+1,17		3			
	-0,92		+2,45		6			
		-1,67		+4,41	2			
		-2,14		+5,66	3			
		-2,61		+6,91	3			
		-3,08		+8,15	2			

$\lambda$	$\frac{\delta \lambda}{H} \cdot 10^{13}$		$-\frac{\delta \lambda}{\lambda^2 H} \cdot 10^5$		/	Anzahl der Aufnahmen	Belichtungs-dauer	Bemerkungen
		⊥		⊥				
6096,37		+2,38		-6,41	1	2	30 Min.	Zerfall in Nonet bei 11000 Gauß. Fig. 29. Repr. 10.
		+2,06		-5,54	2			
		+1,74		-4,68	3			
	+0,32		-0,86		3			
	o		o		6			
	-0,32		+0,86		3			
6074,52		+2,52		-6,80	1	3	25 Min.	
		o	o	o	2			
		-2,52		+6,80	1			
6030,20		+1,13		-3,10	2	2	1 Stde. 30 Min.	Die Linie liefert in schwachen Feldern ein Triplet, bei 9000 Gauß ein Quartet, bei 15300 Gauß erst ein Sextet. Fig. 23 u. 39. Repr. 6, siehe Erklärungen der Repr.
	+0,25	+0,87		-2,42	2			
	-0,25		-0,68		4			
			+0,68		2			
		-0,87		+2,42	4			
	-1,13		+3,10	2				
5975,78		+3,33		-9,34	3	1	2 Stdn.	Das Nonet entspricht dem der grünen Quecksilberlinie $\lambda = 5461$ , abgesehen von der Intensitätsverteilung. Fig. 27. Repr. 9.
	+0,83	+2,50		-7,00	2			
	o	+1,67		-4,67	1			
	-0,83		-2,34		4			
			o		6			
			+2,34		4			
	-1,67		+4,67	1				
	-2,50		+7,00	2				
	-3,33		+9,34	3				
5944,91		+2,68		-7,58	1	1	35 Min.	Die Linie ist schwer zu photographieren, da die feinere Trennung in 12 Komponenten gegenüber der anfänglich bandartig auftretenden Triplettennung gering ist. Fig. 33. Repr. 15.
		+2,32		-6,58	2			
		+1,97		-5,58	2			
		+1,62		-4,58	1			
	+0,65		-1,83		4			
	+0,29		-0,83		1			
	-0,29		+0,83		1			
	-0,65		+1,83		4			
	-1,62		+4,58	1				
	-1,97		+5,58	2				
	-2,32		+6,58	2				
	-2,68		+7,58	1				
5882,04		+2,75		-7,92	3	1	1 Stde.	Die Linie trennt sich nur sehr langsam. Der feinere Zerfall konnte nur geschätzt werden. Photographische Aufnahmen bereiten große Schwierigkeiten, da der endgültige Zerfall infolge der Überlagerung der Nebenordnungen ein starkes Magnetfeld verlangte und die Linie sehr lichtschwach ist. Nonet bei 11500 Gauß sichtbar. Fig. 26.
		+2,48		-7,14	2			
		+2,22		-6,38	1			
	+0,27		-0,77		5			
	o		o		5			
	-0,27		+0,77		5			
		-2,22		+6,38	1			
	-2,48		+7,14	2				
	-2,75		+7,92	3				

$\lambda$	$\frac{\delta \lambda}{H} \cdot 10^{13}$		$-\frac{\delta \lambda}{\lambda^2 H} \cdot 10^5$		I	Anzahl der Aufnahmen	Belichtungs- dauer	Bemerkungen
		⊥		⊥				
	Schwingungen		Schwingungen					
5852.65	o	+1,62	o	-4,74	1	5	12 Min.	
		-1,62		+4,74	1			
5401	o	+1,90	o	-6,50	1	1	1 Stde. 25 Min.	
		-1,90		+6,50	1			

der photographischen Aufnahmen, die zu den Messungen verwertet wurden. Weiter ist die Expositionsdauer der Aufnahmen angegeben. Unter „Bemerkungen“ findet man neben spezielleren Angaben die Bezeichnung der die Zerlegung charakterisierenden Zeichnung und photographischen Reproduktion. Es mag aber zugleich auf die besonderen Erläuterungen für die Reproduktionen (S. 56) verwiesen werden.

Das Nächstliegende ist, nachzusehen, ob durch die untersuchten Trennungen eine Einteilung des Neonspektrums in Serien ermöglicht wird. Da aber Serienlinien in einem derart begrenzten Spektralbereich gewöhnlich nicht auftreten, so ist von vornherein die Wahrscheinlichkeit nicht sehr groß, zwei Linien derselben Serie zu erhalten. Eigentlich stimmen unter den Zerlegungen  $\left(\frac{\delta \lambda}{\lambda^2 H}\right)$  nur diejenigen zweier Wellenlängen überein, nämlich die Triplets von  $\lambda = 5853$  und  $\lambda = 6717$ . Die Bedeutung dieser Tatsache wird später klar werden. Unter den komplizierten Trennungen kommt keine Wiederholung desselben Typus vor. Der quantitative Zerfall ist für die verschiedene Trennungen in 6 wie auch in 9 und 12 Komponenten vollkommen verschieden.

Dagegen ergibt sich eine sehr interessante Beziehung zwischen den einzelnen komplizierten Zerlegungen. Runge<sup>27)</sup> hat aus den Messungen in Übereinstimmung mit seinen eigenen Untersuchungen der Serienlinien des Mg, Ca, Sr, Zn, Cd, Hg und einiger Wellenlängen von Cu, Ag, Al, Tl, Ba, Ra die Eigentümlichkeit abgeleitet, daß bei den hier vorliegenden komplizierten Trennungen im Magnetfelde die Abstände der einzelnen Komponenten von der ursprünglichen Wellenlänge aus gerechnet Vielfache eines aliquoten Teils des normalen Abstands  $a = \frac{\delta \lambda}{\lambda^2} = \frac{H}{4\pi c} e/m \left(\frac{e}{m} = \text{Verhältnis von Ladung zu Trägheit des emittierenden Elektrons,}\right.$

$H$  = Feldstärke,  $c$  = Lichtgeschwindigkeit) sind, wobei bisher die Teile  $^2/2$ ,  $^2/3$ ,  $^2/4$ ,  $^2/5$ ,  $^2/6$ ,  $^2/7$ ,  $^2/11$ ,  $^2/12$  sicher beobachtet wurden und zwar im Neonspektrum alle mit Ausnahme von  $^2/3$  (Typus von  $D_1$  und  $D_2$ ). Wie mir scheint, drücken sich aber die Tripletkomponenten von  $\lambda = 6533,10$  und  $\lambda = 6163,79$  durch  $2^2/3$  und  $4^2/3$ , d. i. 3,08 und 6,16 einigermäßen gut aus.

Nach meinen Messungen ist nämlich als normaler Abstand  $a = 4,63$  anzusetzen, und daraus folgt  $c/m = 1,75 \cdot 10^7$ , während die Messungen von Runge und Paschen beim Quecksilber und den andern untersuchten Elementen zu  $c/m = 1,69 \cdot 10^7$  führen, wenn man als Magnetfeldbestimmungen diejenigen von Färber<sup>10)</sup> zugrunde legt. Mein Ergebnis fällt somit sehr genau in die Richtung der von Weiß und Cotton<sup>28)</sup> angestellten Nachprüfungen der Färberschen Messungen. (Abweichung hier wie dort von Farber 3,5 % im gleichen Sinne.) Es ist jetzt auch klar, daß die beiden übereinstimmenden Triplets von  $\lambda = 5852$  und  $\lambda = 6717$  offenbar als die normalen Triplets anzusehen sind.

Ein Urteil über die Einteilung des Neonspektrums in Serien ergibt sich also durch die Beobachtungen noch nicht. Dazu müßten weitere Linien im grünen, blauen und violetten Teile untersucht werden. Die Lichtschwäche jener Linien gestattet leider keine bestimmten Aussagen. Es kann nur bei einer Reihe von Linien ein komplizierter Zerfall vermutet werden. Die gelbgrünen Linien  $\lambda = 5764,54$  und  $\lambda = 5820,29$  geben Triplets, die sich in stärkeren Feldern zu Nonets lösen.  $\lambda = 5343,41$  scheint eine zwölfwache Zerlegung zu liefern, während die benachbarte Wellenlänge  $\lambda = 5341,25$  sich anfangs in ein Triplet trennt, welches weiter in 9 bzw. 15 Linien zerfallen kann. Genaueres ist nicht festzustellen. Die übrigen Linien des Neonspektrums lassen auch Vermutungen nicht zu.

Die Erscheinungen der Neonlinien im Magnetfelde überraschen durch eine große Mannigfaltigkeit. Die neue Intensitätsverteilung des Nonets, welche schon die gelbe Quecksilberlinie  $\lambda = 5769$  zeigte, tritt hier besonders hervor. Bei den zwölfwachen Trennungen fällt vor allem die Zerlegung der parallel schwingenden Komponenten und ihre Intensitätsverteilung auf. Die Zerlegung von  $\lambda = 6402,40$  in 15 Komponenten stellt die Trennung einer Linie dar, welche bisher die höchste Zahl von Komponenten aufweist. Nur Runge und Paschen haben ähnlich komplizierte Trennungen gefunden. Im Quecksilberspektrum bietet nach ihrer Angabe der „Satellit“  $\lambda = 3663,46$  der ersten Nebenserie einen 13fachen und  $\lambda = 3655,0$  einen 14fachen



Zerfall. Dabei hat die Zerlegung von  $\lambda = 3663,46$  Ähnlichkeit mit den Typen der 12fachen Trennungen der Neonlinien und tatsächlich sind auch nur 12 Komponenten auf der beigegebenen Reproduktion deutlich zu erkennen.

Die Ergänzung des 14fachen Zerfalls auf einen 18fachen ist aber wohl etwas weitgehend. Damit würden jedoch die drei Typen der „Satelliten“ von  $a_1$ , wobei nach Runge<sup>35)</sup> unter  $a_1$  Linien der ersten Nebenserie des Quecksilberspektrums zu verstehen sind, in übersichtlicher Weise den Zerfall in 12, 9 und 18 Linien geben, d. h. jede Komponente des normalen Triplets würde sich weiter in 4, 3 und 6 Komponenten lösen.

Die Untersuchung der Neonlinien parallel zu den Kraftlinien liefert endgültig den Beweis, daß die Trennungen der auftretenden zirkularpolarisierten Dubletgruppen mit den senkrechten Schwingungen bei der Beobachtung senkrecht zu den Kraftlinien übereinstimmen. Okularbeobachtung zeigte, daß bei sämtlichen komplizierten Zerlegungen dies Verhalten zutrif. Photographisch ist das durch die Aufnahmen der Linien  $\lambda = 6217,50$  und  $\lambda = 6383,15$  nachgewiesen.

Die quantitative Übereinstimmung wurde an folgenden Linien gezeigt:

$\lambda$	Beobachtungen    Kraftlinien		$f$	Anzahl der Aufnahmen	Be- lichtungs- dauer	Beobachtungen $\perp$ Kraftlinien $\perp$ Schwingungen als Vergleich	
	$\frac{\delta \lambda}{\lambda} \cdot 10^{13}$	$-\frac{\delta \lambda}{\lambda^2} \cdot 10^5$				$\frac{\delta \lambda}{\lambda} \cdot 10^{13}$	$-\frac{\delta \lambda}{\lambda^2} \cdot 10^5$
6266,66	+ 1,77	- 4,51	3	20 Min.	+ 1,73	- 4,40	
	- 1,77	+ 4,51			- 1,73	+ 4,40	
6163,79	+ 2,33	- 6,14	2	25 Min.	+ 2,31	- 6,07	
	- 2,33	+ 6,14			- 2,31	+ 6,07	
6074,25	+ 2,54	- 6,84	3	20 Min.	+ 2,52	- 6,80	
	- 2,54	+ 6,84			- 2,52	+ 6,80	
3852,65	+ 1,63	- 4,75	3	18 Min.	+ 1,62	- 4,74	
	- 1,63	+ 4,75			- 1,62	+ 4,74	
6217,50	+ 4,30	- 11,11	3	1 Stde.	+ 4,23	- 10,95	
	+ 2,77	- 7,16	2		+ 2,72	- 7,04	
	+ 1,24	- 3,21	1		+ 1,21	- 3,13	
	- 1,24	+ 3,21	1		- 1,21	+ 3,13	
	- 2,77	+ 7,16	2		- 2,72	+ 7,04	
	- 4,30	+ 11,11	3		- 4,23	+ 10,95	

Zu  $\lambda = 6217,50$  siehe Fig. 38 und 28 und Repr. 20 und 11.  $\lambda = 6383,15$  wurde nur photographisch aufgenommen, nicht ausge-

messen, weil der Abstand der Ordnungen nicht erhalten werden konnte. Fig. 37. Repr. 19.

Es mag noch eine Störung erwähnt werden, die bei diesen Beobachtungen auftrat und auf welche bereits bei den Heliumlinien aufmerksam gemacht wurde. Neben den zirkularpolarisierten Gruppen trat eine *Andeutung* einer Gruppe von Linien auf, welche vollkommen den parallel schwingenden Komponenten bei der Beobachtung senkrecht zu den Kraftlinien entsprach. Durch Reflexion im Innern der leuchtenden Kapillare wurde ein Teil des senkrecht zu den Kraftlinien austretenden Lichts mit in den Apparat geworfen. Das Schema des Lichtwegs ist in der Fig. 21 gegeben. Die ebene Polarisation dieses Lichts konnte nachgewiesen werden. Das Auftreten dieser Störung gibt einen weiteren sicheren Beweis, daß der Zerfall der Spektrallinien senkrecht wie parallel zu den Kraftlinien, was die Dubletgruppen betrifft, qualitativ wie quantitativ ein vollkommen analoger ist. Die Andeutung der mittleren Gruppe von Komponenten ergänzte die zirkularpolarisierten Dubletgruppen zu dem Bilde, welches sich bei der Beobachtung senkrecht zu den Kraftlinien ergab.

Bei den Trennungen der Neonlinien ist endlich noch allgemein zu bemerken, daß Abweichungen vom normalen Verhalten nicht auftreten. Alle untersuchten Linien liefern Trennungen in Triplet (=  $\perp$  Kraftlinien) oder in Dubletgruppen ( $\parallel$  Kraftlinien). Jede dieser Gruppen kann aus 1, 2, 3, 4 oder 5 Komponenten bestehen. Alle Gruppen eines Zerfalls besitzen die gleiche Anzahl von Komponenten, wenn auch die Art der Trennungen wie bei den 6- und 12fachen Zerlegungen für die parallel und senkrecht schwingenden Gruppen verschieden sein kann. Bestehen die Zerlegungen aus einer ungeraden Anzahl von Komponenten (9 und 15 Linien), so sind die Arten der Trennung für alle Gruppen gleich.

Die Intensitätsverteilung der Komponenten ist stets symmetrisch zur ursprünglichen Linie. Unregelmäßigkeiten kommen hierbei nicht vor, so daß die Angaben von Runge und Paschen für die Quecksilberlinien wahrscheinlich bei vielen Wellenlängen durch Störungen von Trabanten beeinflusst sind, wie das sicher für  $\lambda = 5461$  und  $\lambda = 4359$  zutrifft.

#### Die Kryptonlinien.

Zu meiner Verfügung standen einige Kryptonröhren, welche von Herrn Dr. R. Schmidt im hiesigen Institut hergestellt waren.

Die Intensität der Kryptonlinien, selbst der grünen und gelben Linie, reicht längst nicht an die der Neonlinien heran. Außerdem verschwindet das Gas bei längerer Beanspruchung der Röhren durch die leichte Zerstäubung der Elektroden sehr schnell. Durch 2- und 2 $\frac{1}{2}$  stündige Expositionen gelang es, die grüne und gelbe Kryptonlinie gerade noch auf der photographischen Platte zu erhalten. Die Trennung ist für jede Linie ein Triplet.

$\lambda$	$H$	$\frac{\delta \lambda}{H} \cdot 10^{18}$	$-\frac{\delta \lambda}{\lambda^2 H} \cdot 10^5$
5871,12	7550	+ 1,73	- 5,03
		0	0
		- 1,73	+ 5,03
5570,50	7570	+ 2,04	- 6,73
		0	0
		- 2,04	+ 6,73

Von den übrigen Kryptonlinien des ersten wie des zweiten Kryptonspektrums läßt sich nur aussagen, daß nach Okularbeobachtungen auch hier komplizierte Trennungen für eine Anzahl von Linien vorzuliegen scheinen. Im zweiten Kryptonspektrum tritt eine große Menge blauer Linien auf, die mit der Intensität der grünen und gelben Linie wetteifern können. Das Zeemanphänomen ist aber hier nicht zu verfolgen, da die Komponenten diffus verbreitert erscheinen.

Xenon, nach den Untersuchungen von R. Schmidt<sup>30)</sup> wahrscheinlich aus einem Gemisch mehrerer Gase bestehend, ist zur Beobachtung im Magnetfeld ganz ungeeignet. Die Linien sind zu lichtschwach; die Haltbarkeit der Röhren ist zu gering.

Auch Argon ist wegen der Lichtschwäche der Linien nicht gut zu untersuchen. Die rote Linie  $\lambda = 6966$  wurde ebenso wie von Michelson<sup>1)</sup> als Triplet erhalten. Messungen waren Michelson wie mir nicht möglich.

Die rote Wasserstofflinie  $\lambda = 6563$  ist im Stufengitter doppelt, zu breit und zu verwaschen, als daß ein sicheres Urteil über den Zerfall gegeben werden könnte. Die Trennung in ein Triplet nach Lord Blythwood und H. S. Allen<sup>31)</sup> mag richtig sein.

## VI. Verwendbarkeit der verschiedenen optischen Apparate hoher Dispersion für die Untersuchung des Zeemanphänomens.

Am Ende der Untersuchungen erscheint es wert, einige Betrachtungen über die Anwendungsfähigkeit der verschiedenen optischen Dispersionsapparate anzustellen.

Das *Rowlandgitter* hat den neueren Interferenzapparaten gegenüber den Nachteil, daß die geringere Dispersion sehr hohe Anforderungen an die Leistungen des Elektromagneten stellt. Wie sich gezeigt hat, liegt die Möglichkeit vor, daß eine letzte Zerlegung einer sich langsam trennenden Linie nicht erhalten wird. Die Untersuchung von Gasen in *Geißleröhren* ist wegen der Notwendigkeit, starke Magnetfelder anzuwenden, ausgeschlossen. Dagegen findet sich ein großer Vorteil in der Aufnahme des ganzen Spektrums unter den gleichen Bedingungen. Außerdem ist der ultraviolette Strahlenbereich nur mit Hilfe des Konkavgitters zu untersuchen.

Das *Interferometer* von Michelson hat für die Untersuchungen des Zeemanphänomens wohl nur Anspruch auf historisches Interesse, weil Michelson es war, welcher neben Preston zuerst auf die komplizierten Trennungen hingewiesen hat.

Die *Untersuchungen* mit dem *Stufengitter* erfordern zunächst geeignete Lichtquellen, d. h. die Forderung des Stufengitters liegt in der Schärfe und Feinheit der zu untersuchenden Spektrallinien. In solchen Fällen leistet der Apparat, wie die vorliegende Arbeit zeigt, im sichtbaren Teil des Spektrums vorzügliche Dienste. Nur vermöge des starken Auflösungsvermögens in Kombination mit der großen Lichtstärke des Apparats ist es möglich, das Verhalten verdünnter Gase in Geißleröhren zu untersuchen und schon bei niederen Feldstärken komplizierte Trennungen, wie z. B. in 9, 12 und 15 Komponenten zu erhalten. Der direkt zu beobachtende Zerfall erleichtert die Erkennung der Verhältnisse und wird stets einen nicht zu unterschätzenden Vorzug gegenüber andern Interferenzapparaten bilden. Die merkwürdigen Erscheinungen, welche bei der gelben Heliumlinie vorliegen, werden kaum mit andern Apparaten zu verfolgen sein.

Neuerdings haben Gehrcke und v. Baeyer<sup>5)</sup> Untersuchungen über das Zeemanphänomen mit dem Plattenspektroskop nach der Methode der gekreuzten Platten angestellt. Die für die Untersuchungen verwendeten Platten ergeben mehr als das Doppelte des Auflösungsvermögens des vorliegenden Stufengitters. Mit diesem Vorteil des Apparats aber verbindet sich die Unannehmlichkeit der geringen Lichtintensität, welche auch noch nach den getroffenen Verbesserungen<sup>5)</sup> sehr erheblich sein muß. Mit dem Plattenspektroskop wurden noch Trabanten erhalten, welche das Stufengitter infolge seines nicht ausreichenden Auflösungsvermögens nicht zu trennen erlaubt, während andererseits die Lichtschwäche nicht gestattet,

einige von Janicki<sup>4)</sup> mit dem Stufengitter gefundene Trabanten festzustellen. Außerdem scheint im Magnetfelde eine geringe Diffusität der zu untersuchenden Spektrallinien die Aufnahme der Zerlegung zu erschweren. Es ist den Beobachtern noch nicht gelungen, das Nonet von Hg  $\lambda = 5461$  und das Sextet von Hg  $\lambda = 4359$  zu erhalten. Und gerade die geringe Lichtintensität und die Diffusität der meisten Lichtquellen sind die störenden Begleiterscheinungen des Zeemanphänomens, so daß die Untersuchungen mit dem Plattenspektroskop vor allem bei den Metallinien auf große Schwierigkeiten stoßen werden.

Auch beim Interferometer wird die Lichtintensität zu beträchtlich sein müssen, um Erfolg zu erzielen.

Das Stufengitter erweist sich daher unter den zuletzt genannten neueren Interferenzapparaten als der geeignetste für die Untersuchung des Zeemaneffekts.

#### Schlußbetrachtungen.

Als Beitrag zu den Untersuchungen des Zeemanphänomens bietet die vorliegende Arbeit eine Fülle neuen Materials.

Es ergab sich zunächst wieder in jedem Falle, darauf ist außer bei den gelben Quecksilberlinien nicht näher hingewiesen, Proportionalität der Trennung mit der Stärke des Magnetfeldes. Die Übereinstimmung der Zerlegungen in den beiden Richtungen des Effekts ist in der vorliegenden Allgemeinheit noch nicht durchgeführt worden, auch mit dem Rowlandgitter nicht so leicht möglich nachzuweisen. Die eigenartigen Intensitätsverhältnisse der Komponenten sind bisher noch nicht klar erkannt.

Die früher beobachteten Zerlegungen der Natrium- und Quecksilberlinien konnten bestätigt werden, und dazu stellte sich für Hg  $\lambda = 5769$  ein komplizierterer Zerfall heraus als die Trennung in ein Triplet, welche bisher von Michelson, Blythwood und Marchant, Runge und Paschen beobachtet war.

Die Einfachheit der Zerlegungen der Heliumlinien (unter Ausschluß der Trabanten) ist gleich überraschend wie die Mannigfaltigkeit der Trennungen im Neonspektrum. Den Metallinien gegenüber zeichnet sich das Verhalten der Neonlinien dadurch aus, daß nur ein normales Verhalten bei der Trennung vorliegt, d. h. nur Zerlegungen in  $3 \times 1$ ,  $3 \times 2$ ,  $3 \times 3$ ,  $3 \times 4$  und  $3 \times 5$  Komponenten auftreten. In den Metallspektren sind aber, wie schon erwähnt, auch

Linien gefunden, deren Zerlegungen aus 5, 7 und 8 Komponenten bestehen und damit sich der Einteilung in drei Gruppen von Komponenten nicht fügen.

Nach den gemachten Erfahrungen ist es sehr leicht möglich, daß manche dieser Zerlegungen auf unzulänglichen Beobachtungen beruhen. Vor allem scheint das auch bei manchen der umfassenden Untersuchungen von Purvis der Fall zu sein. Ferner möchte ich darauf hinweisen, daß Runge und Paschen als Zerlegung des Satelliten der ersten Nebenserie von Cu, Ag, Al, Tl, Mg, Ca, Sr, Ba und Ra lediglich für den Satelliten von Tl und Ba 8 Komponenten erhalten. Bei den entsprechenden Wellenlängen der andern Elemente konnten nur einzelne Komponenten festgestellt werden, so daß die Vermutung nahe liegt, daß vielleicht auch der achtfache Zerfall nicht die vollständige Zerlegung vorstellt, was bei der geringeren Lichtintensität der in Frage kommenden Spektrallinien zulässig wäre. Außerdem fällt bei der Einordnung dieser Zerlegung in das aufgestellte Gesetz der Vielfachen aliquoter Teile des Normalabstands eine Unregelmäßigkeit auf. Während bei allen komplizierten Trennungen die Abstände der Komponenten gleicher elektrischer Schwingungen stets gleiche Vielfache des aliquoten Teils darstellen, so trifft das für die senkrechten Schwingungen in diesem Falle nicht zu. Die Differenz zwischen den senkrechten Schwingungen ist einmal  $2 \cdot \frac{2}{5}$  und dann  $3 \cdot \frac{2}{5}$ . Nur bei  $\lambda = 3655$  im Quecksilberspektrum ist etwas ähnliches für die parallelen Schwingungen gefunden (Differenz  $6 \cdot \frac{2}{11}$ ;  $4 \cdot \frac{2}{11}$ ). Da bei der Beobachtung der gelben Cu-Linie  $\lambda = 5700,4$  welche nach Runge und Paschen<sup>1)</sup> dem Satelliten gleich zerfällt, sich im Stufengitter unter günstigen Bedingungen vier parallele Schwingungen ergaben, so erscheint es nicht völlig ausgeschlossen, die Trennung des Satelliten auf eine zwölfwache Zerlegung zu ergänzen. Die vier parallelen Schwingungen konnten allerdings beim „Satelliten“, der im Cu- und Ag-Spektrum beobachtet wurde, zunächst noch nicht wegen der Schwierigkeit der Untersuchung gesehen werden. Im Stufengitter ist der „Satellit“ nur gleichzeitig mit der Hauptlinie, von dieser nicht getrennt zu erhalten. (Das Bild der beiden Linien entspricht ungefähr der Fig. 20). Die Untersuchungen scheinen nur unter den aller-günstigsten Bedingungen einen Erfolg zu versprechen.<sup>32)</sup>

Es hat zunächst den Anschein, als ob bei den Metallinien die komplizierten Trennungen vereinzelter sind. Die weitestgehenden

Trennungen bieten die gleichwertigen, einander vollkommen entsprechenden Nonets der Linien

$$\text{Hg } \lambda = 5461,$$

$$\text{Cd } \lambda = 5086,$$

$$\text{Zn } \lambda = 4811,$$

$$\text{Mg } \lambda = 5184,$$

welche außerordentlich leicht zerfallen. Höhere Trennungen sind außer beim Quecksilber noch nicht erhalten.

Zu den Untersuchungen der Metallspektren haben bisher nur die Rowlandgitter gedient, da die Herstellung geeigneter Lichtquellen für andere Apparate zu große Schwierigkeiten bietet und die Untersuchung des ultravioletten Spektralbereichs nur durch diesen Apparat ermöglicht wird. Es ist nun sicher zweifelhaft, ob überhaupt bei den Metallen weniger komplizierte Trennungen vorliegen, oder aber, ob die geringere Dispersion des Rowlandgitters neben der Unschärfe und Diffusität der Linien nicht gestattet, den letzten Zerfall zu erhalten. Zweifellos ist nach den neueren Untersuchungen von Purvis zu erwarten, daß hinter der Diffusität der Komponenten von Triplets und Quartets, welche stark betont wird, weitere Trennungen verborgen sind. Die komplizierten Trennungen in 12 und 15 Komponenten werden, falls sie in Metallspektren auftreten sollten, nur sehr schwierig zu erkennen sein. Die Leistungsfähigkeit des Rowlandgitters scheint mit der Anwendung stärkster magnetischer Kräfte (über 40000 Gauß) an einer Grenze angekommen zu sein, die vielleicht nur noch durch eine Verfeinerung der Lichtquellen überschritten werden kann. Da die Homogenität der Strahlung für erfolgreiche Untersuchungen mit den neueren Interferenzapparaten, dem Stufengitter sowohl als auch dem Plattenspektroskop, entscheidend ist, so wird die Lösung dieser Frage in Zukunft von größter Wichtigkeit sein.

Solange man nicht eine vollkommen einwandfreie Lichtquelle in Verbindung mit stark auflösenden Apparaten und starken magnetischen Feldern für die Untersuchungen des Zeemanphänomens benutzt, wird man den Ergebnissen kaum endgültige Berechtigung zuschreiben können. Hinter jeder Diffusität der Zerlegungen ist voraussichtlich eine Besonderheit zu erwarten. Gerade derartige Erscheinungen, welche gewöhnlich an der Grenze der Wahrnehmbarkeit liegen, zu untersuchen, schließt große Schwierigkeiten ein.

Diese zu beseitigen und die Grenzfälle sicher zu klären, muß das Bestreben weiterer Untersuchungen sein.

Die hervorragende Bedeutung des Zeemanphänomens ist nicht zu verkennen. Der Elektronentheorie von A. H. Lorentz brachten die Untersuchungen Zeemans eine glänzende Bestätigung, wenn auch die komplizierten Trennungen sich bisher noch nicht in befriedigender Weise erklären ließen. Sicher ist, das einem derartig emittierenden Molekül oder Atom ein komplizierter Bau zugeschrieben werden muß. In der Klärung dieser Fragen wird das Zeemanphänomen wohl eine größere Rolle spielen. Die große Verschiedenheit des Zeemaneffektes läßt darauf schließen, daß die einzelnen Spektrallinien von Atomen verschiedenen Baues ausgesandt werden, wobei die gefundene Gesetzmäßigkeit des Effekts mehr als bisher zu berücksichtigen sein wird. Der Zusammenhang der magnetischen Trennung der Spektrallinien mit den Gesetzmäßigkeiten in den Spektren (Serienlinien, Verbreiterung und Druckverschiebung der Linien, Dopplereffekt in den Kanalstrahlen) ist außerordentlich wertvoll, so daß es zu wünschen ist, eine möglichst große Zahl von Spektrallinien exakten Untersuchungen zu unterwerfen.

#### **Erklärung der photographischen Reproduktionen.**

Die Reproduktionen (Taf. III, siehe Heft 1) sind in vier- bis fünffacher Vergrößerung der Negative ohne Verstärkung oder irgendwelche Retouche wiedergegeben. Die Tafel ist als Heliogravüre hergestellt.

Aus den Intensitätsangaben der Komponenten (siehe S. 44—47) geht bereits hervor, daß stets einige sehr schwache Komponenten unter den komplizierten Trennungen vorkommen. So sind z. B. bei den Nonets in den Reproduktionen gewöhnlich nur 7 Komponenten zu erkennen. Die Feinheiten der Negative gehen in der Wiedergabe etwas verloren. Aus diesem Grunde erscheinen auch die Zerlegungen in 12 Komponenten längst nicht so klar, wie sie sich auf den Negativen finden. Auch hier sind zum Teil die äußersten Komponenten nur angedeutet zu erkennen.

Es ist vor allem darauf hinzuweisen, daß bei einigen Zerlegungen auch die Komponenten der Nebenordnungen der Hauptlinie sehr intensiv auftreten; diese sind natürlich von dem eigentlichen Zerfall abzusondern. Zur Erleichterung der Betrachtung sind daher in den Figuren 5—8, 22—39 Abbildungen der Zerlegungen beigegeben.



1.  $D_1 : \lambda = 5896$ . (Fig. 5.) Quartet. Aufgenommen bei 6420 Gauß. Belichtungsdauer 1 Stunde.
2.  $D_2 : \lambda = 5890$ . (Fig. 6.) Sextet. Die sechs Komponenten sind deutlich zu erkennen. 9390 Gauß. 2 Stunden.
3.  $Hg : \lambda = 5461$ . (Fig. 7.) Nonet. Alle Komponenten deutlich. 12360 Gauß. 20 Minuten.

Die Aufnahmen 2. und 3. sind bei Beginn der Überlagerung der Zerlegung mit den Nebenordnungen gemacht.

4.  $Hg : \lambda = 4359$ . (Fig. 8.) Sextet. Alle Linien sichtbar. 6750 Gauß. 8 Minuten.
5.  $Ne : \lambda = 6163,79$ . (Fig. 22.) Triplet. 8210 Gauß. 18 Minuten. Die im oberen Teil der Reproduktion auftretenden schwachen Linien haben mit der magnetischen Trennung nichts zu tun. Dieselben rühren von unscharfer Einstellung her.
6.  $Ne : \lambda = 6030,20$ . (Fig. 23.) Sextet. Diese Linie ist schwer photographisch aufzunehmen. Die Zerlegung in ein Sextet findet erst bei 15300 Gauß statt. Die Aufnahme ist bei 11150 Gauß gemacht, es ist also noch nicht das Sextet, sondern nur ein Quartet zu erkennen, d. h. die beiden senkrechten Schwingungen haben sich noch nicht zu einem Quartet gelöst. Die Reproduktion scheint allerdings ein Sextet zu geben, da die Linie in zwei Ordnungen aufgenommen ist, so daß die beiden mittleren stärkeren Linien die noch nicht ganz gelösten senkrechten Schwingungen zweier verschiedener Ordnungen bilden. Die parallelen Schwingungen, je zwei Komponenten in jeder Ordnung, sind gut auf der Aufnahme zu erkennen. (Siehe Fig. 39.) Belichtungsdauer 1 Stunde 30 Minuten.
7.  $Ne : \lambda = 6383,15$ . (Fig. 24.) Sextet. Die beiden parallelen Schwingungen fallen mit den beiden innern der senkrecht schwingenden Komponenten zusammen, daher die starke Intensität. Von den äußern senkrecht schwingenden Komponenten ist die linke nur sehr schwach sichtbar. 9000 Gauß. 15 Minuten.
8.  $Ne : \lambda = 6599,06$ . (Fig. 25.) Sextet. 10780 Gauß. 1 Stunde 30 Minuten.
9.  $Ne : \lambda = 5975,78$ . (Fig. 27.) Nonet. 7300 Gauß. 2 Stunden 35 Minuten. Inverse Intensitätsverteilung. Sieben Komponenten sichtbar.
10.  $Ne : \lambda = 6096,37$ . (Fig. 29.) Nonet. Normale Intensität. Sieben und mehr Komponenten erkennbar. Die Reproduktion scheint ein inverses Nonet wiederzugeben. Das trifft aber nicht zu, da die Nebenordnungen die Trennungen der Hauptlinie überkreuzt haben. Es war nicht möglich, die Linien in anderer Weise vollständig aufgelöst auf der photographischen Platte zu erhalten. 18500 Gauß. 1 Stunde.
11.  $Ne : \lambda = 6217,50$ . (Fig. 28.) Nonet. Invers. Sieben Komponenten sichtbar. Zwei senkrecht schwingende werden von den äußern parallel schwingenden verdeckt. 5710 Gauß. 1 Stunde 40 Minuten.
12.  $Ne : \lambda = 6304,99$ . (Fig. 30.) Nonet. Normal. Sieben, für ein geübtes Auge oben neun Komponenten sichtbar. 11370 Gauß. 2 Stunden.
13.  $Ne : \lambda = 6506,72$ . (Fig. 31.) Nonet. Normal. Sieben Komponenten sichtbar. 9950 Gauß. 2 Stunden.
14.  $Ne : \lambda = 6678$ . (Fig. 32.) Nonet. Invers. Neun Komponenten zu erkennen. 10450 Gauß. 1 Stunde 30 Minuten.
15.  $Ne : \lambda = 5944,91$ . (Fig. 33.) Zwölf Komponenten. Die Photographie ist so

- aufgenommen, daß die Trennungen der Nebenordnungen gerade aufeinander fallen. Eine andre Möglichkeit, die Linie zerlegt aufzunehmen, lag nicht vor. Die Trennung der seitlichen Gruppen von der ursprünglichen Linie ist sehr stark, ehe sich die einzelnen Komponenten aus dem bandartig verbreiterten Komplex lösen. 12760 Gauß. 35 Minuten. Im obern Teil der Reproduktion sind auch die äußersten Komponenten, also im ganzen zwölf, gerade noch zu erkennen.
16. Ne:  $\lambda = 6143,28$ . (Fig. 34.) Zwölf Komponenten. Hier sind die Komponenten gut zu erkennen. Diese Aufnahme gibt den besten Überblick über die Zerlegungen in zwölf Komponenten. Die Komponenten der Nebenordnungen sind zu eliminieren. 9300 Gauß. 20 Minuten.
17. Ne:  $\lambda = 6335,04$ . (Fig. 35.) Zwölf Komponenten. Die Trennung in die einzelnen Komponenten erfolgt sehr schnell, die Trennung der seitlichen Gruppen von der ursprünglichen Linie ist dagegen nicht sehr stark. Die beiden innersten Komponenten der senkrechten Schwingungen fallen mit den äußern Komponenten der parallelen Schwingungen nahe zusammen, so daß 10 Komponenten zu erkennen sein müßten. Eine scharfe Beobachtung bestätigt auch in der Reproduktion das Verhalten. Die Komponenten der Nebenordnungen sind zum Teil noch schwach angedeutet. 8420 Gauß. 25 Minuten.
18. Ne:  $\lambda = 6402,40$ . (Fig. 36.) Fünfzehn Komponenten. Auch diese Trennung kann nur erhalten werden, wenn die Nebenordnungen sich gerade überdecken. Man erkennt in der Reproduktion die fünf parallel schwingenden Komponenten sehr leicht. Von den seitlichen sind die drei stärksten, d. h. die der ungestörten Linie am nächsten gelegenen, deutlich zu erkennen. 15350 Gauß. 8 Minuten.

Während die bisherigen Reproduktionen Aufnahmen des Zeemaneffekts senkrecht zu den Kraftlinien liefern, zeigen die letzten beiden Abbildungen Aufnahmen parallel den Kraftlinien.

19. Ne:  $\lambda = 6383,15$ . (Fig. 37.) Quartet, 5360 Gauß. 10 Minuten. Diese Komponenten entsprechen den senkrechten Schwingungen der Reproduktion 7. Die stärkere Intensität der mittleren Komponenten ist folgerichtig verschwunden. Nur scheinbar sind die mittlern Linien etwas stärker, da sie dem Maximum der Lichtintensität im Stufengitter näher liegen.
20. Ne:  $\lambda = 6217,50$ . (Fig. 38.) Sextet, 5380 Gauß. 1 Stunde. Die Zerlegung ist mit der Reproduktion 11 zu vergleichen. Die drei starken Mittellinien fehlen hier, dagegen sind die Komponenten gerade noch zu erkennen, welche den schwächsten Komponenten der senkrechten Schwingungen entsprechen und in der Reproduktion 11, da überlagert, nicht zu sehen sind.

Eine Ververöffentlichung dieser Arbeit findet sich in der Phys. Z. 7. 809—811, 1906.

Die vorliegenden Untersuchungen wurden vom Oktober 1905 bis Oktober 1906 im Physikalischen Institut der Universität Halle a. S.

durchgeführt. Dem Direktor des Instituts, Herrn Geheimrat Prof. Dr. E. Dorn, bin ich für die lebenswürdige Unterstützung und die fördernde Beratung bei der Arbeit zu größtem Danke verpflichtet.

### Anmerkungen.

- 1) C. Runge und F. Paschen, Abhandl. d. Kgl. preuß. Akad. d. Wiss. Berlin 1902; Sitzungsber. d. Kgl. preuß. Akad. d. Wiss. 1902. 380—386, 720—730; 1904. 417—425.
- 2) H. Becquerel et H. Deslandres, C. R. **127**. 18—24. 1898.
- 3) J. E. Purvis, Proc. of the Cambr. Phil. Soc. **13**. 82—91. 325—353. 1905/6; **14**. 41—84. 217—227. 1906/7; Trans. of the Cambr. Phil. Soc. **20**. 193—214. 1906.
- 4) L. Janicki, Ann. d. Phys. **19**. 36—79. 1906.
- 5) E. Gehrcke und O. v. Baeyer, Ann. d. Phys. IV. **20**. 269—292. 1906; Phys. Zeitschr. **7**. 905—907. 1906. — O. v. Baeyer, Verhandl. d. deutsch. Phys. Ges. **9/4**. 1907.
- 6) W. Voigt, Wied. Ann. **68**. 353—364. 1899.
- 7) P. Zeeman, Zittingsversl. Akad. Amsterdam, **8**. 328—331. 1899.
- 8) A. A. Michelson, Astrophys. Journ. **8**. 36—47. 1898.
- 9) H. Dubois, Ann. d. Phys. IV. **I**. 199. 1900; Zeitschr. f. Instrumentenk. **19**. 357—364. 1899.
- 10) F. Kohlrausch, Lehrb. d. prakt. Phys. 10. Aufl. 490—495. Leipzig, Teubner, 1905.
- 11) A. A. Michelson, Astrophys. Journ. **8**. 36—47. 1898.
- 12) E. Warburg, Wied. Ann. **40**. 1—17. 1890.
- 13) Bereits Secchi (C. R. **70**. 431—433. 1870) und Chantard (C. R. **81**. 75—77. 1875) weisen auf diese Erscheinung hin.
- 14) Lord Blythwood and Dr. E. W. Marchant, Phil. Mag. (5) **49**. 384 bis 403. 1900.
- 15) A. Gray and W. Stewart, R. A. Houstoun and D. B. Mc. Quistan, Proc. Roy. Soc. **72**. 16—21. 1904.
- 16) A. Färber, Ann. d. Phys. IV. **9**. 886—898. 1902.
- 17) J. Stark, Physik. Zeitschr. **7**. 249—251. 1906; Ann. d. Phys. **21**. 401 bis 456, 457—461, 462—469. 1906.
- 18) J. Stark und S. Kinoshita, Ann. d. Phys. **21**. 470—482. 1906.
- 19) H. Kayser, Handbuch der Spektroskopie II. 1902. 560.
- 20) A. A. Michelson, Phil. Mag. (5) **45**. 348—356. 1898 und Astrophys. Journ. **7**. 131—138. 1896.
- 21) P. G. Nutting, Astrophys. Journ. **23**. 64—78. 1906; **24**. 111—124. 1906.
- 22) Lord Rayleigh, Phil. Mag. (6) **11**. 685—703. 1906.
- 23) C. Runge und F. Paschen, Astrophys. Journ. **3**. 4—28. 1896.
- 24) S. Valentiner und R. Schmidt, Ann. d. Phys. IV. **18**. 187—197. 1905.
- 25) E. C. C. Baly, Phil. Trans. **202**. 183. 1904.
- 26) S. D. Liveing und J. Dewar, Proc. Roy. Soc. **67**. 467—474. 1901.
- 27) C. Runge, Phys. Zeitschr. **8**. 232—237. 1907.
- 28) P. Weiss et A. Cotton, C. R. **144**. 130—131. 1907.

29) H. Kayser, Handbuch der Spektroskopie II. 1902.

30) R. Schmidt, Verhandl. d. deutsch. Phys. Ges. 8. 277—282. 1906.

31) Lord Blythwood and H. S. Allen, Nature (London). 65. 79. 1901.

32) Näheres über die Untersuchung von Metalllinien im Stufengitter findet sich in einer später erscheinenden Arbeit von Hartmann.

Zur Vervollständigung seien noch die neuesten Arbeiten über das Zeemanphänomen angeführt, welche während der Drucklegung erschienen sind und nicht mehr haben verwertet werden können. Durch diese Untersuchungen sind wenige Kleinigkeiten des Textes unter neuen Gesichtspunkten zu betrachten.

J. E. Purvis, Phys. Zeitschr. 8. 594—600. 1907.

W. Miller, Ann. d. Phys. IV. 24. 105—136. 1907.

A. Stettenheimer, Ann. d. Phys. IV. 24. 384—396.

(Eingegangen am 20. September 1907.)

## Über die sogenannten Moserstrahlen.

Von Elisabeth Légrády.

Sozusagen seit der Kenntnis der Photographie befaßten sich zahlreiche Forscher mit der Wirkung, welche organische, sowie manche anorganische Körper auf die lichtempfindliche Platte *im Dunkeln* üben, ohne sich jedoch betreffs der Bedingungen oder gar der Ursache dieser Wirkung verständigen zu können. Es wurde aber festgestellt, daß eine Reihe anorganischer Körper: Metalle, Hydrogensuperoxyd, Ozon u. a., ferner auch organische: Holz, Papier, Harze und Terpene auf die photographische Platte im Dunkeln dieselbe Wirkung üben wie das Licht, in dem das Silberbromid an den der Wirkung ausgesetzten Stellen mit den sogen. Entwicklern reduzierbar wird.

Die ersten Forscher, die sich mit dieser Erscheinung befaßten, wie Moser,<sup>1)</sup> Nièpce de St. Victor,<sup>2)</sup> später Laborde und angesichts der Versuche des letzteren auch Foucault waren der Meinung, daß diese Wirkung durch unsichtbare Lichtstrahlen hervorgebracht werde.

Die späteren, wie Pellat<sup>3)</sup> und Colson<sup>4)</sup> schreiben die Wirkung der Metalle Metaldämpfen zu — nach der Bekanntmachung der Becquerelstrahlen bekehrt sich allerdings auch Pellat zur Theorie der unsichtbaren Lichtstrahlen.

Im Jahre 1898 entdeckt Russel eine große Ähnlichkeit der Wirkung der Metalle und der organischen Körper indem er feststellt, daß die Körper, welche die Wirkung der Metalle hindurchlassen oder zurück-

halten, sich der Wirkung der organischen Körper gegenüber in derselben Weise verhalten. Daraus schließt Russel auf eine Analogie der Wirkung, ohne indessen ihrer Ursache näher zu treten.

In dieser Hinsicht ist die Studie Lengyels<sup>5)</sup> wahrlich epochemachend: er weist auf die chemische Wirkung hin, in welche die Metalle mit dem Wassergehalt der Luft notwendig treten müssen, und wirft die Frage auf, ob nicht der so entstandene Wasserstoff die photographische Wirkung verursacht.

Durch Lengyel auf den chemischen Prozeß zwischen Metall und Feuchtigkeit aufmerksam gemacht, untersucht Russell die Erscheinung in dieser Hinsicht, und erklärt im Jahre 1899,<sup>6)</sup> daß die photographische Wirkung der Metalle und der organische Körper auf die Wirkung von Wasserstoffsperoxyd zurückzuführen sei, welch  $H_2O_2$  aus dem Sauerstoff der Luft und dem Wasserstoff entstanden, welcher frei wird, indem die Metalle das in der Luft enthaltene Wasser zersetzen.

Blaas und Czermak<sup>7)</sup> finden neuerdings, daß die Wirkung der Metalle auf die photographische Platte Strahlenwirkung sei.

Kahlbaum und Steffens behaupten hingegen,<sup>8)</sup> daß nur von einer wirklichen, unter dem Einflusse der Gravitation stehenden Emanation die Rede sein könne.

Piltschikoff<sup>9)</sup> schreibt die Wirkung den sogen. Moserstrahlen zu.

Um mir Klarheit in der Frage zu verschaffen, stellte ich in der dunklen Kammer eine licht- und luftdicht schließende Kassetten auf, die mit zwei üblichen gasführenden Glasröhrchen versehen war. Durch das sorgsam verhängte Fensterchen, welches in die Türe der dunklen Kammer geschnitten war, verband ich das eine gasführende Röhrchen mit dem, vor der Türe stehenden Gasentwickler, das zweite mit einem kurzen, gebogenen Glasrohr, das in konzentrierte Schwefelsäure tauchte. Fürs erste legte ich einige photographische Platten mit der empfindlichen Schicht nach oben gekehrt in die Kassetten, legte auf jede Platte ein dünnes Glasscheibchen — mikroskopische Deckgläser — und führte nun erst gereinigte, trockene Luft, dann ebensolchen Wasserstoff und endlich Stickstoff in die Kassetten und zwar je 10—12 Stunden lang. Das Ergebnis war bei allen dasselbe: sie bewiesen sich vollkommen wirkungslos. Auf den entwickelten Platten erschien das Bild des Deckgläschens — nach Carey Lea<sup>10)</sup> gibt auch der Druck ein latentes Bild — um einen Schatten *dunkler* als der unbedeckte Teil der Platte.

Nun untersuchte ich auf analoge Weise, ob die Metalle selbst in reinen, trockenen Gasen auf die Platte wirken können. In die Kassette kamen erst fünf photographische Platten, mit der empfindlichen Seite nach oben gekehrt. Über die ganze Reihe legte ich zwei dünn (auf 2 mm) ausgezogene Glasstäbchen und auf diese, in die Mitte jeder Platte ein Metallstückchen und zwar: Al-, Cd-, Cu-, Mg- und Zn-Stückchen, alle glänzend frisch poliert. Auf die Metallstückchen kamen neue, wieder 2 mm dicke, in U-Form gebogene Glasstäbchen und auf diese, der Lage der unteren Platten entsprechend, je eine photographische Platte mit der lichtempfindlichen Seite nach unten gekehrt. Auf diese Weise lag unter und über jedem Metallstückchen, in derselben Entfernung (2 mm) eine photographische Platte mit der empfindlichen Seite dem Metall zugekehrt. Nachdem ich nun die Kassette in der üblichen Weise (mit Stahlkammern) geschlossen und auch mit dem schwarzen Tuche bedeckt hatte, führte ich zwölf Stunden lang sorgfältig gereinigten, und getrockneten Stickstoff in die Kassette und entwickelte dann die Platten. Es zeigte sich aber nicht die geringste Spur von einem Bilde. Dasselbe Resultat ergab sich auch aus einem analogen Versuch mit gereinigter, trockener Luft. Wenn nun die Metalle infolge einer Strahlung an und für sich auf die Platte wirkten, müßte die Wirkung auch in trockener Luft und trockenem Stickstoff eintreten. Ebenso müßten Metaldämpfe, so dieselben der wirksame Agent — ihre Wirkung in trockenen Gasen beibehalten.

Nun wiederholte ich den Versuch mit denselben, frisch polierten Metallstückchen, doch stellte ich in die Kassette auch zwei, mit destilliertem Wasser gefüllte Schalen und führte die Luft aus der Devilleflasche, nachdem ich sie mit Kaliumpermanganatlösung gereinigt und über Phosphorpentoxyd getrocknet, wieder in destilliertes Wasser und erst so in die Kassette. Nach Entwicklung der Platten fand sich ein gutes Bild des Mg, ein schwächeres, doch unverkennbares des Zn und Cd. Die Wirkung konnte allerdings ebenso dem entstandenen Wasserstoff, wie etwaigem Wasserstoffsuperoxyd zugeschrieben werden.

Als ich nun aber den analogen Versuch mit in Kaliumpermanganatlösung gereinigtem, über Phosphorpentoxyd getrocknetem und dann in destilliertes Wasser geführtem Stickstoff anstellte, fand sich eine vielfach verstärkte Wirkung: Mg, Zn, Cd und Al gaben ein recht scharfes, starkes Bild, Cu allein blieb völlig wirkungslos. Dieses Resultat aber spricht schon gegen die Wasserstoffsuperoxyd-

theorie, da doch das Vorhandensein des Stickstoffs wohl die Entwicklung des Wasserstoffs, nicht aber die des Wasserstoffsperoxyds befördert, besonders wenn wir bedenken, daß Luft und somit auch Sauerstoff, soweit es menschenmöglich, ausgeschlossen gewesen.

Derselbe Versuch mit Wasserstoff — nassem sowie auch trockenem — zeigte eine noch stärkere Wirkung; nur Cu blieb wieder unwirksam. Nun ist es aber undenkbar, daß ohne Sauerstoff, in reiner Wasserstoffströmung aus Wasser Wasserstoffsperoxyd entstehen könnte, dennoch stellte ich noch einen Versuch, nunmehr mit strengem Ausschluß von Nässe an. Ich nahm eine viel kleinere, ebenfalls luft- und lichtdicht schließende Kassette, ließ je ein Stückchen glänzend poliertes Cd und Zn 48 Stunden über Phosphorpentoxyd liegen, so auch die photographischen Platten und die Glasstäbchen. Auch in die Kassette stellte ich zwei Schalen mit Phosphorpentoxyd gefüllt. Nach Verlauf dieser Zeit legte ich mit der Zange die photographischen Platten mit den Metallstückchen und Glasstäbchen in der gewohnten Weise in die Kassette, schloß diese mit den Stahlklammern (an die aufeinander liegenden Ränder der beiden Kassettenthälften schmiegt sich Kautschukplatten) und ließ 12 Stunden lang in Kaliumpermanganatlösung gewaschenen, über Phosphorpentoxyd sorgfichst getrockneten Wasserstoff in die Kassette strömen. Nach Entwicklung der Platten fand sich darauf das scharfe Bild der Metallstückchen.

Somit muß angenommen werden, daß die Wirkung der Metalle auf die photographische Platte nicht der Wirkung des Wasserstoffsperoxyds zuzuschreiben sei, denn dieselben wirkten in reinem, trockenem Wasserstoff stark auf die Platte, wobei Luft und Wasser, soweit es menschenmöglich, ausgeschlossen gewesen. Da nun aber der Wasserstoff selbst, wie ich gesehen, auf die photographische Platte absolut nicht wirkt, blieb kein anderer Gedanke, als daß dieser wirksame Wasserstoff ein anderer sei: kein molekularer, sondern *ionisierter* Wasserstoff.

Ist aber diese Folgerung richtig, so muß loser Platinschwamm, der, wie ich mich überzeugte, in Luftatmosphäre gar keine Wirkung auf die photographische Platte ausübt, in Wasserstoffatmosphäre stark auf dieselbe einwirken.

Aus feinem Platindrahtgeflecht bog ich ein kleines Schiffchen zurecht, goß Ammoniumchloroplatinat hinein und hielt es in die Bunsenflamme. Nachdem es sorgsam durchglüht war, legte ich es in ein großes, mit reinem, trockenem Stickstoff gefülltes Glas, das ich

dann bedeckt in die dunkle Kammer trug. Hier legte ich das Schifflchen, ganz wie die Metallstücke in den früheren Versuchen, mit Einschub der Glasstäbchen zwischen zwei photographische Platten. Währenddessen — und auch schon eine Stunde früher — ließ ich unausgesetzt gereinigten und getrockneten Stickstoff in die Kassette strömen. Wie in dem vorangehenden Versuch, hatte ich auch jetzt alles getan, um jedwede Nässe vollständig zu beseitigen. Nachdem ich die Kassette mit den Klammern verschlossen, ließ ich noch zwei Stunden lang Stickstoff hineinströmen, und öffnete erst dann den Wasserstoffentwickler, der mit derselben Reihe der Wasch- und Trockenapparate wie der Stickstoffentwickler, durch ein T-Rohr verbunden war. Das andere Ende des T-Rohres mündete in den Stickstoffentwickler. So konnte der Versuch ohne Explosion vollführt werden. Nachdem der Wasserstoff sechs Stunden lang in die Kassette geströmt, ließ ich eine Stunde lang Stickstoff nachströmen und entwickelte dann die Platten. Auf beiden Platten fand sich das scharfe schwarze Bild des Platinschiffchens, inmitten eines größeren schwarzen Fleckens mit diffusen Rändern.

Ebenso, nur etwas weniger stark, wirkte ein Palladiumblättchen, das ich bei der Wasserelektrolyse als Kathode funktionieren ließ, das also mit Wasserstoff gesättigt war, nachher mit destilliertem Wasser abspülte und über Phosphorperoxyd trocknen ließ. Dasselbe Pd-Blättchen erwies sich als absolut unwirksam, nachdem ich es in die Flamme gehalten und auskühlen ließ.

Somit halte ich für bewiesen, daß die Wirkung der Metalle — so wie es Lengyel behauptet — auf das Entstehen von Wasserstoff zurückzuführen sei, welcher Wasserstoff in statu nascendi, also wohl in ionisiertem Zustande auf die empfindliche Platte den Lichtstrahlen ähnlich einwirkt. Außerdem aber besitzen die Metalle unzweifelhaft in nicht geringem Maße die Eigenschaft Gase zu ionisieren, da sie in Wasserstoffatmosphäre ihr deutliches Bild auf der Platte hervorrufen.

Es bot sich nun die Frage, ob der ionisierte Wasserstoff durch Strahlung auf die Platte wirke. Auf ein größeres, glänzend poliertes Zn-Stück legte ich in der dunklen Kammer auf ein U-förmig gebogenes 15 mm dickes Glasstäbchen ein dünnes  $\alpha$ -Glimmerblättchen und darauf, auf einem 2 mm dicken Glasstäbchen ein größeres  $\beta$ -Glimmerblättchen, das aber noch immer kleiner war, als das Zn-Stück selbst. In die Mitte des  $\beta$ -Blättchens hatte ich ein Fenster geschnitten und zwar schnitt ich es bedeutend kleiner als das  $\alpha$ -Blättchen, welches zwischen dem Fenster und dem Zn-Stückchen



lag. Unmittelbar auf das  $\beta$ -Blättchen legte ich eine photographische Platte, mit der empfindlichen Seite nach unten, also dem Zn-Stück zugekehrt. Das Ganze stellte ich in meine lichtdichte Kassette und ließ 24 Stunden lang reinen, nassen Stickstoff in dieselbe strömen. Nach Entwicklung der Platte fand sich in dem dunklen Bild des Zn-Stückes das weiße des  $\beta$ -Blättchens und in der Mitte dieses das dunkle Bild der hineingeschnittenen Öffnung. Daraus geht hervor, daß die Metalle selbst keinesfalls durch Strahlen auf die Platte wirken können, denn ihre Wirkung (wie ich mich durch eine Reihe von Versuchen überzeugt habe) geht wohl durch Papier, Gelatine, Tuch usw. aber weder durch Glas, noch durch Glimmer. Eine Wirkung aber, die sich mit Umgehung eines für sie undurchdringlichen Hindernisses bestätigt, kann keine Strahlenwirkung genannt werden.

So müssen wir denn annehmen, daß der ionisierte Wasserstoff auf noch unbekannt Weise auf die lichtempfindliche Platte wirkt, — oder, daß die Wasserstoffionen Strahlen besitzen, die auf die Platte wirken — oder aber, daß solche Strahlen, vielleicht Funken in dem Augenblick entstehen, da sich die Wasserstoffionen zu Molekülen verbinden. (Nach Bloch<sup>11)</sup> besitzen alle Gasionen ultraviolette Lichtstrahlen).

Auch wäre zu bedenken, ob die von Strutt,<sup>12)</sup> Mc. Lennan und Burton,<sup>13)</sup> Borgman Afanassjew<sup>14)</sup> und endlich R. Norman Campbell<sup>15)</sup> wahrgenommene Wirkung der Metalle auf das Elektroskop nicht auch auf dieselbe Ursache: auf das Entstehen von ionisiertem Wasserstoff zurückzuführen sei. Jedenfalls habe ich in keinem der Werke der erwähnten Forscher eine Andeutung darüber gefunden, daß sie bestrebt gewesen, der chemischen Aktion der untersuchten Metalle mit der Nässe der Luft vorzubeugen.

Wie mehrere Forscher: Briançon, Kahlbaum u. a. fand auch ich öfters lichte, weiße Bilder und habe mich nach recht zahlreichen Versuchen von folgendem überzeugt: lichte Bilder entstehen immer nur auf der *unter* dem Metall angebrachten Platte. Nie sah ich ein solches auf der oberen Platte. Die Metalle, die in nassem Stickstoff einmal lichte Bilder gaben, zeichneten sich abermals in nassem Stickstoff wieder und immer wieder nur in lichten Bildern auf die untere Platte, zur selben Zeit gaben sie oft ein dunkles auf der über sie gelegten photographischen Platte. Die Ränder des lichten Bildes sind immer scharf gezeichnet, nie diffus, wie die des dunklen Bildes — auch sind die Bilder immer gleichmäßig licht, d. h. man

findet keine Fleckchen und Striche (die Bilder der Vertiefungen und Ritze des Metallstückes) wie im dunklen Bilde. Ich ließ ein pyramidenförmig geschnittenes Cadmiumstückchen auf die Platte wirken in nasser Stickstoffatmosphäre — und fand, daß das helle Bild immer dem Grund der Pyramide entsprach, einerlei ob sie der Platte mit diesem, oder mit der Spitze zugekehrt war. Das helle Bild kam auch dann unverändert zustande, wenn über dem Metall keine photographische Platte angebracht war.

Einmal hatte ich auf zwei Platten dieselbe Aufnahme einer unserer Donaubrücken gemacht, und habe dann die Platten mit dem latenten Bilde in der gewohnten Weise unter und über einem Cadmiumstückchen angebracht in der dunklen Kammer 10 Stunden in nasser Stickstoffatmosphäre liegen lassen. Als ich sie dann entwickelte, fand ich auf der über dem Cadmium gelegenen Platte im Negativ des Himmels das noch dunklere Bild des Cadmiumstückchens, während auf der unteren Platte keine Spur des erwarteten lichten Bildes zu sehen war. (Auch dieses wäre im Negativ des Himmels erschienen).

Die Erscheinung der hellen Bilder, obwohl sie ganz regelmäßig ist — mangelt jeder Erklärung und ich kann nur noch hinzufügen, daß mein Platingeflechtstückchen mit dem Platinschwamm in Stickstoffatmosphäre nach zehnstündiger Exposition auf die obere Platte gar nicht wirkte, während auf der unteren sein scharfes, helles Bild erschien. Sollten die hellen Bilder von ionisiertem Stickstoff herrühren?

Nach oben und unten gaben schwarze Bilder: Al, Mg, Ni und Zn.

Nach oben dunkle, nach unten helle: Ag, Cd, Mn und Pb.

Nach oben gab kein Bild, nach unten ein helles: Bi, Cr, Sb, Se und Sn.

Auf die obere Platte zeichnete sich schwarz, während auf der unteren kein Bild entstand: Co.

Völlig unwirksam sind Au, Cu, Fe und Pt.

Auch Hg, dessen Wirkung ich nur nach oben untersuchen konnte, war wirkungslos.

Die Wirkung dieser Metalle untersuchte ich zum Schluß — nachdem ich die Ursache der Wirkung wie beschrieben, festgestellt hatte — in gewöhnlicher Luft, die ich nur durch Kaliumpermanganatlösung gereinigt trocknete und dann durch ein mit destilliertem Wasser gefülltes Waschglas in die Kassette führte. Ich exponierte 3—6 Tage lang, doch Al, Mg, Cd, Zn und Pb geben

schon binnen 10—12 Stunden ein gutes Bild. Ist die Platte weiter als 6 mm von dem Metallstück entfernt, so entsteht gar kein Bild mehr. Die Wirkung geht durch Tuch, Papier und Gelatine, aber nicht durch Glas und Glimmer.

#### Zusammenfassung.

1. Die Metalle an und für sich üben keine Wirkung auf die lichtempfindliche Platte.

2. Ihre Wirkung wird durch Vorhandensein der Nässe bedingt; Vorhandensein von Stickstoff verstärkt die Wirkung.

3. Die Ursache der Wirkung ist das Entstehen von ionisiertem Wasserstoff, und nicht von Wasserstoffsperoxyd oder gar von Metaldämpfen.

4. In Wasserstoffatmosphäre ionisieren die Metalle den Wasserstoff.

5. Die Wirkung der Metalle auf die lichtempfindliche Platte kann nicht von Strahlen herrühren, die von der Oberfläche der Metalle ausgehen.

6. Manche Metalle geben zweierlei Bilder, doch bleibt die Wirkung desselben Metalles in derselben Gasatmosphäre immer ein- und dieselbe.

Die beschriebenen Versuche habe ich im II. chemischen Institut der Budapester Ungarischen königl. wissensch. Universität im Jahre 1906 angestellt und ergreife mit Freuden die Gelegenheit dem leitenden Professor desselben, seiner Hochgeborenen, Herrn Ministerialrat Dr. Béla v. Lengyel für seine wertvollen und gütigen Ratschläge auch hier meinen aufrichtigen Dank auszusprechen.

#### Anmerkungen.

- 1) Poggendorffs Ann. **56**. 177.
- 2) C. r. **58**. 741 und **59**. 1001.
- 3) Beibl. **20**. 768.
- 4) C. r. **123**. 49.
- 5) Magyar chem. folyóirat. **5**. 2—3. füzet.
- 6) Proc. of the Roy. Soc. **64**. 409.
- 7) Phys. Zeitschr. **5**. 363.
- 8) Phys. Zeitschr. **6**. 53.
- 9) Phys. Zeitschr. **7**. 69.
- 10) Phil. Mag. 1892. 42.
- 11) Annalen der Physik. **17**. 375.

- 12) Phil. Mag. **5**, 680—85.  
 13) Phil. Mag. **5**, 699.  
 14) Auszug: Chem. Centralbl. 1905/II. 380.  
 15) Phil. Mag. **9**, 531.

Budapest, den 26. Juli 1907.

(Eingegangen am 15. September 1907.)

### Zur Hypothese der geschichteten Struktur der Bogenflamme.

Von H. Kayser.

L. Puccianti, welchem die Spektroskopie eine große Zahl interessanter Untersuchungen verdankt, hat kürzlich eine Arbeit<sup>1)</sup> veröffentlicht, in welcher er Widersprüche zwischen Angaben von Lenard und Li Fo Ki aufklären will. Da des letzteren Versuche in meinem Laboratorium ausgeführt wurden, und ich die Resultate veröffentlichte<sup>2)</sup>, erlaube ich mir, einige Bemerkungen dazu zu machen.

Lenard hatte angegeben, wenn man eine mit Natriumdampf gespeiste Flamme oder Bogen in einem Spektroskop ohne Spalt betrachte, so daß man an Stelle der Na-Linien die Bilder der Lichtquelle erhält, so zeigten diese Bilder folgendes: 1. Jedes Bild stelle eine Hohlflamme dar, daher seien die Ränder heller, die Mitte dunkler. 2. Die Hohlflammen der Hauptserie seien am größten, die der ersten Nebenserie kleiner, die der zweiten Nebenserie noch kleiner. Daraus sei der Schluß zu ziehen, daß verschiedene ineinander steckende Schichten vorhanden seien, die nur je eine Serie aussenden, die äußerste Schicht die Hauptserie, die nach innen folgende die erste Nebenserie, die folgende die zweite.

Bei Wiederholung der Versuche konnte ich 1. Hohlflammen überhaupt nicht sehen, 2. zeigten sich die Flammenbilder von verschiedener Größe. Aber durchaus nicht alle Bilder derselben Serie haben die gleiche Größe, sondern die Größe nimmt mit der Ordnungszahl ab. Nach Lenard müßte man also konsequent nicht drei verschiedene Schichten annehmen, sondern so viele, als Linien vorhanden sind. — Da mit der Ordnungszahl die Intensität in jeder

<sup>1)</sup> L. Puccianti, Nuovo Cimento (**5**) **14**, 1907, 14.

<sup>2)</sup> H. Kayser, Ztschr. f. wiss. Photogr. **5**, 1907, 181—183.

Serie abnimmt, da Runge und ich die Namen Hauptserie, erste und zweite Nebenserie gewählt haben, um die abnehmende Intensität zu bezeichnen, sieht man leicht, daß sich die Größe der Bilder nach der Intensität ordnet. Ich bin daher von der Annahme ausgegangen, daß die Intensität allein die Größe des Bildes bedingt. Da der Bogen im Kern am heißesten ist und den dichtesten Dampf enthält, muß die Intensität jeder Linie (die vom ganzen Bogen emittiert wird) von innen nach außen abnehmen. Je größer die absolute Intensität jeder Linie ist, desto weiter nach außen wird sie sichtbar oder bei gegebener Expositionszeit photographierbar sein.

Zur Entscheidung der Frage, welche Annahme richtig ist, kann man an zwei Wege denken: 1. Man untersucht, ob die Bilder wirklich hohlen Flammenschichten entsprechen; 2. man untersucht, ob die Bilder in den verschiedenen Linien eine bestimmte unveränderliche Größe besitzen.

Ich halte die erste Methode für ganz unsicher. Der Bogen bildet bekanntlich gern eine Zunge, welche von der positiven Kohle ausgehend bald an der einen, bald an der anderen Seite der negativen Kohle leckt, fortwährend Gestalt und Ort ändert. Wenn bei der Aufnahme die Zunge teils rechts, teils links vom Beobachter aus gewesen ist, so kann ein Bild mit (im Positiv) helleren Rändern, dunklerer Mitte entstehen, ohne daß eine Hohlflamme vorhanden war. Aber auch, wenn die Flamme dem Beobachter zu- oder von ihm abgewendet war, kann wohl durch Absorption und anomale Dispersion ein intensiverer Rand entstehen. Andererseits könnten sehr dichter Dampf und Überexposition wirklich vorhandene Hohlflammen unkenntlich machen.

Ich habe daher Herrn Li Fo Ki den zweiten Weg einschlagen lassen: Durch einen Anastigmat von Görz wurde ein Bild des Bogens auf dem weitgeöffneten Spalt des Spektrographen entworfen und das Spektrum in 0,01 Sek. photographiert, wobei die Intensität durch die Irisblende des Anastigmats geändert wurde. Li Fo Ki fand, daß alle Bilder mit der Blendenöffnung wuchsen, und sich der wirklichen Größe der Flamme näherten. Bei etwa dreifacher Blendenöffnung war das Bild in der Linie  $n = 4$  der ersten Nebenserie größer geworden, als bei einfacher Blendenöffnung das Bild der Hauptserie ( $D$ -Linien) war. Damit ist nach meiner Meinung einwandfrei bewiesen, daß das Bild  $n = 4$  nicht von einer Schicht ausgesandt wird, die von der Schicht eingeschlossen ist, welche die  $D$ -Linien emittiert.

Puccianti hat im wesentlichen den ersten Weg eingeschlagen, hat nach einer etwas anderen, übrigens sehr zweckmäßigen Methode gearbeitet, und schließt, Lenard habe recht, es handle sich um Hohlflammen. Unser abweichendes Resultat will er durch Fehlerquellen der Methode erklären. Hierin kann ich ihm nun nicht recht geben. Er meint erstlich, die größere Blende könne die Bilder unschärfer gemacht haben. Ich vermute hier ein Mißverständnis: Puccianti hat wahrscheinlich die Blende bei der Linse angenommen, die das Bild auf der Platte entwirft. Dann wäre der Einwurf vielleicht gerechtfertigt. Aber daß das etwa 4 qmm große Bild in der Mitte des Gesichtsfeldes eines Anastigmaten durch größere Blende nicht unschärfer wird, ist bekannt. Selbst wenn aber eine Verzeichnung hervorgerufen wurde, müßte sie bei unserer Anordnung alle Flammenbilder gleichmäßig betreffen. Weiter meint Puccianti, der Dampf sei zu dicht gewesen, wovor schon Lenard warne. Unser Dampf war in der Tat dicht, um in 0,01 Sek. photographieren zu können. Allein die Dichte des Dampfes kann nur in Betracht kommen, wenn man erkennen will, ob das Flammenbild hohl sei, nicht wenn man nur die Größe des Bildes beurteilen will. Endlich sagt Puccianti, Überexposition könne die Bilder gefälscht haben. Auch das kann ich nicht anerkennen; dadurch würden wahrscheinlich die intensiveren Bilder bevorzugt worden sein, die schwächeren würden gerade weniger gewachsen sein, die Wirkung würde also unserem Resultat entgegen gearbeitet haben.

Somit sehe ich nicht, daß irgend einer der Einwände Pucciantis das Resultat von Li Fo Ki entkräftet, daß alle Bilder, einerlei, welcher Serie sie angehören und welches Glied der Serie sie bilden, mit wachsender Intensität wachsen und derselben Grenze zustreben, der wirklichen Größe der Flamme. Damit ist aber bewiesen, daß jeder Teil des Bogens alle Linien emittiert, daß also die Hypothese von Lenard unrichtig ist. Bei jeder einzelnen Aufnahme ist die Größe jedes Bildes proportional der Intensität der Linie; vielleicht würde man darauf eine Methode zur Messung der Intensitäten gründen können, falls man für alle Wellenlängen gleichmäßig empfindliche Platten hätte.

Was nun Pucciantis eigene schöne Aufnahmen betrifft, so scheinen sie auf den ersten Anblick für Lenards Annahme zu sprechen; eine genauere Betrachtung zeigt anderes. Man sieht im allgemeinen in den *D*-Linien zwei Flammenzungen: Sind sie zufällig nahezu gleich hoch, und rechts und links vom Beobachter, so er-

halt man ein Bild, das den Eindruck eines hohlen Kelchs macht. Das ist namentlich in den Figuren 3 und 4 der Fall. Aber man vergleiche damit z. B. 14 oder 16, wo die Flammzungen offenbar andere Lage hatten und von dem Eindruck einer Hohlflamme keine Rede ist.

Was ferner die Größe der Bilder bei Puccianti betrifft, so sind natürlich im allgemeinen die der Hauptserie am größten, dann folgt die erste, dann die zweite Nebenserie. Aber es zeigen sich bei der verschiedenen Stromstärke, Spannung und Bogenlänge merkwürdige Schwankungen der relativen Größe (nach meiner Ansicht also Intensität), der weiter nachzugehen sich vielleicht lohnen würde. Die Figuren 7 und 13 sind unter gleichen Bedingungen gewonnen, die erste ist Momentaufnahme, die zweite hat 1 Sek. Expositionszeit. Auf 7 ist die Hauptserie ganz kräftig, von der ersten Nebenserie ist das erste Glied,  $n = 4$ , zu sehen, von  $n = 5$  und  $n = 6$  nur kleiner werdende Spuren; die zweite Nebenserie fehlt ganz. Vergleicht man damit 13, so ist hier  $n = 4$  gewaltig gewachsen, es hat fast genau die Größe der Hauptserie erreicht, und ebenso verhält sich  $n = 5$ . — In der Figur 12 sind sogar die Flammenbilder der ersten Nebenserie größer, als die der Hauptserie, gleichzeitig auch heller. — Auch in der Figur 11 sind die Bilder der ersten Nebenserie an der Basis heller, als die der Hauptserie, und gleichzeitig sind sie hier breiter.

Mir scheint somit, daß man auch aus den Aufnahmen von Puccianti den Schluß ziehen muß, daß der Eindruck einer Hohlflamme nicht im Sinne Lenards gedeutet werden darf, daß ferner die Größe des Bildes nur von der Intensität abhängt, der Bogen also nicht in Schichten zerfällt, die verschieden emittieren, sondern einheitlicher Natur ist.

Bonn, Dezember 1907.

(Eingegangen am 14. Dezember 1907.)

## Referate.

### Bücherbesprechungen.

**Emil Baur.** Kurzer Abriß der Spektroskopie und Kolorimetrie. Bd. V des „Handbuchs der angewandten physikalischen Chemie“, herausgegeben von G. Bredig. 122 S. mit 29 Abbildungen im Text. Leipzig, J. A. Barth, 1907.

Bredigs großes Sammelwerk will dem Chemiker, der die physikalische Chemie nicht als Spezialstudium getrieben hat, sie aber als Hilfsmittel braucht, die Möglichkeit geben, sich über die Grundlehren und besonders über die experimentellen Methoden und Anwendungen bequem orientieren zu können. Daß ein derartiges Handbuch bei der enormen Fülle des Materials und seiner großen Zersplitterung in physikalischen, chemischen, mineralogischen, medizinischen usw. Zeitschriften einem dringenden Bedürfnis abhilft, kann keinem Zweifel unterliegen; und daß ein Band sich ausschließlich mit den im Unterricht leider meist arg vernachlässigten spektroskopischen und kolorimetrischen Methoden befaßt, ist ganz besonders dankenswert.

Der Verf., der durch eigene einschlägige Arbeiten gründliche Vertrautheit mit der Materie bewiesen hat, bringt in dem die Emission behandelnden Teil nicht nur — wie die meisten spektralanalytischen Leitfäden — die Spektroskopie leuchtender Gase, sondern auch die Lehre von der Strahlung fester Körper und deren Anwendungen zu Temperaturmessungen. Sehr ausführlich wird ferner die Absorption des Lichtes, speziell die Spektrophotometrie und Kolorimetrie behandelt. Die Darstellungen der theoretischen Grundlagen — die öfter relativ schwierige Probleme, wie die Ableitung des Stefanschen Gesetzes, bringen — sind klar, die Beschreibungen der Apparate und die Erläuterungen der Methoden bzw. Anwendungen stets anschaulich und exakt gehalten. Möge das schöne Buch die verdiente Verbreitung finden und zu der schon oft geforderten gerechteren Würdigung spektroskopischer und kolorimetrischer Arbeiten im physikalischen und chemischen Unterricht beitragen.

Karl Schaum.

#### Mitteilungen aus der Technik.

Société Lumière, Lyon. Preisverzeichnis über Platten, Films, Papiere, Präparate.

F. Hellige & Co., Freiburg i. Br. Säurefeste Küvetten.

A. Hilger, London. Prospekt über ein Wellenlängen-Spektroskop.

A. Krüß, Hamburg. Verzeichnis von Glasphotogrammen.

#### Ausstellungen.

Internationale Ausstellung zu Dresden, Mai bis Oktober 1909. Gruppen: I. Entwicklung, Wissenschaft und Spezialanwendungen der Photographie. II. Gewerbliche und industrielle Photographie. III. Amateurphotographie. IV. Photographische Industrie. Gruppe I enthält folgende Abteilungen: Geschichte der Photographie, Unterrichtswesen, Literatur, wissenschaftliche Methoden, die Photographie im Dienste der Länder- und Völkerkunde, Farbenphotographie. Geschäftsstelle: Hotel Stadt Berlin, Dresden-A., Neumarkt 1.

Illustrierter Katalog der 52. Ausstellung der Royal Photographic Society of Great Britain, London 1907.

Für die Redaktion verantwortlich: Prof. K. SCHAUM in Marburg a. L.



# Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie

VL Band.

1908.

Heft 3.

## Das Bogenspektrum des Cer.

Von Artur Bakowski.

Die vorliegende Arbeit verfolgt, ähnlich wie eine Reihe anderer im physikalischen Institut der Universität Bonn ausgeführter Untersuchungen, den Zweck, genaue Wellenlängentabellen der Bogenspektren der seltenen Erden zu erhalten, und zwar handelt es sich dieses Mal um das Spektrum des Cer. Herr Prof. Kayser, auf dessen Anregung hin ich diese Arbeit unternommen habe, war so gütig, mir 5 Cer-Präparate aus 3 verschiedenen Quellen zur Verfügung zu stellen, so daß ich imstande war, die Zugehörigkeit der gemessenen Linien zum Ce-Spektrum sicher festzustellen. Zu meinen Untersuchungen dienten mir ein Ceroxalat von Dr. Drossbach in Freiburg i. Sa., 2 nach verschiedenen Methoden gereinigte Präparate Ceroxyd von Prof. Muthmann in München, und endlich 2 von Dr. R. J. Meyer in Berlin stammende Ceroxyd-Präparate, die aus Cernitrat resp. Cerammoniumnitrat hergestellt waren. Für die Reinheit der verwandten Materialien spricht der Umstand, daß ihre Spektren vollkommen identisch waren.

Zur Herstellung der Aufnahmen diente ein großes Rowlandsches Konkavgitter<sup>1)</sup> von 16000 Linien pro inch und 6,6 m Krümmungsradius, und zwar wurden Schlessnersche Gelatine-Emulsionsplatten, einfache und orthochromatische, benutzt. Als Vergleichsspektrum diente das des Eisens, indem die Kohlenstäbe, zwischen denen das Ce-Spektrum erzeugt wurde, durch Eisenelektroden ersetzt wurden. Zur Ausmessung der so erhaltenen Platten bediente ich mich der Methode von Prof. Kayser<sup>2)</sup>, die im hiesigen Institute ausschließlich Verwendung findet.

Als Normalen benutzte ich bis 4469,566 die von Prof. Kayser<sup>3)</sup> angegebenen, während für die längeren Wellenlängen die Messungen von Rowland<sup>4)</sup> verwandt wurden. Um bei einer späteren Verbesserung der verwandten Normalen auch meine Messungen korrigieren zu können, gebe ich im folgenden die von mir gemessenen

Normalen mit ihren Abweichungen von denen von Kayser und Rowland wieder. Die mit einem R versehenen Wellenlängen sind dem Sonnenatlas von Rowland entnommen, alle anderen stammen aus der Tabelle von Kayser. s bezeichnet die Anfangsnormale

2562,219	s	3214,109	+ 3	3720,082	+ 1	4315,252	+ 3
67,098	+ 3	16,053	+ 4	24,527	s	52,910	0
2635,897	+ 2	22,185	- 1	38,452 R	+ 2	58,689	0
44,086	- 1	25,903	+ 2	60,196 R	0	69,957	- 3
79,151	- 3	39,561	+ 3	65,688	+ 1	91,137	s
2708,660	+ 3	44,308	s	67,338	+ 1	4427,491	- 1
57,418	- 5	48,333	- 1	90,240	+ 2	30,799	+ 2
72,205	s	57,724	0	98,661	- 3	42,525	- 3
78,326	+ 1	71,128	+ 1	3806,847	s	66,733	+ 4
2804,629	- 7	92,711	0	26,027	+ 1	69,566	s
07,081	+ 7	98,261	+ 2	43,407	- 3	69,545 R	s
13,388	+ 3	3306,479	s	50,112	+ 2	94,737 R	+ 1
32,540	+ 3	23,876	+ 5	56,514	+ 1	4517,706 R	- 4
38,232	- 1	40,707	- 5	65,673	- 8	31,332 R	- 5
48,828	0	48,053	+ 3	73,901	+ 3	48,021 R	+ 3
69,419	- 1	55,356	- 1	86,423	+ 3	56,306 R	s
77,413	+ 1	70,919	- 2	93,538	s	92,839 R	+ 1
99,531	s	80,242	s	3925,894	- 4	98,203 R	0
2901,505	- 9	99,463	+ 5	35,962	+ 4	4603,136 R	- 10
07,628	+ 2	3424,431	- 1	56,823	0	19,461 R	+ 7
09,631	- 1	28,340	+ 1	66,213	+ 6	37,685 R	s
12,271	+ 2	50,484	s	73,807 R	- 11	43,644 R	+ 1
18,144	0	71,413	0	84,112	s	54,705 R	- 5
23,495	+ 14	83,158	+ 1	86,327	+ 3	67,524 R	+ 2
41,457	+ 5	97,986	+ 3	4030,952 R	- 5	68,229 R	+ 2
76,253	s	06,650	0	44,773	+ 3	4707,455 R	+ 2
90,514	- 4	21,415	0	62,609	- 4	36,963 R	s
3016,306	- 1	26,198	- 2	68,138	s	54,227 R	- 2
31,752	+ 1	29,961	- 1	84,666	0	62,567 R	+ 0
68,286	s	30,531	+ 2	96,134	+ 1	83,598 R	+ 15
98,293	- 4	36,694	s	98,339	0	4823,697 R	0
3100,778	0	53,898	0	4118,709	0	59,928 R	s
16,746	+ 1	65,540	- 5	44,036	- 3	71,515 R	- 3
20,544 R	- 5	76,905	+ 1	54,662	s	78,389 R	+ 18
25,767	+ 3	89,251	+ 2	75,795	+ 4	90,948 R	0
44,096	0	3606,834	+ 2	87,220	+ 1	91,682 R	+ 1
57,156	+ 1	17,944	0	99,260	- 4	38,998 R	- 1
65,984 R	+ 3	22,158	0	4210,519	+ 2	57,482 R	- 2
75,556	s	40,541	s	33,771	s	84,033 R	- 5
85,010	+ 5	51,613	+ 2	45,428	- 5	5002,041 R	+ 3
91,774	+ 4	77,768	- 4	71,336	- 3	06,306 R	s
99,638	0	87,607	+ 2	82,568	- 1		
3210,337 R	0	3708,064 R	+ 4	94,301	s		

Die vollständigste Messung des Bogenspektrums von Ce ist die von Exner und Haschek.<sup>5)</sup> Außerdem hat Bertram<sup>6)</sup> einige der stärkeren Ce-Linien als Verunreinigung im Bogenspektrum des Nd und Pr gefunden, und auch Rowland identifiziert einige Linien des Sonnenspektrums mit denen des Cer. Beim Vergleichen der von mir gemessenen Wellenlängen mit denen von Rowland habe

ich jedoch gefunden, daß außer den von Rowland ausdrücklich als Ce-Linien angeführten noch eine Menge anderer Linien des Sonnenspektrums mit meinen Cerlinien zusammenfallen, und zwar hauptsächlich solche, für welche Rowland außer ihrer geringen Intensität noch angibt „N“ oder „d“, d. h. unscharf resp. zusammengesetzt. Um die Übersicht zu erleichtern, stelle ich meinen Messungen die ihnen wahrscheinlich entsprechenden des Sonnenspektrums gegenüber, indem ich die Intensitätsangaben und Bemerkungen von Rowland hinzufüge. Ein angehängtes R bedeutet, daß Rowland diese Linien ausdrücklich als dem Ce gehörend auführt. Ich begnüge mich mit einer Intensitätsskala von 1—6, indem ich die schwächste Linie mit 1, die stärkste mit 6 bezeichne. Ein hinzugefügtes B, E oder R bedeutet, daß diese Linien auch von Bertram, Exner und Haschek oder Rowland als zum Ce gehörend, gemessen worden sind.

1	λ	Bem. Rowland	Bem.	1	λ	Bem. Rowland	Bem.
3	2576,191			1	2813,031		
5	2615,494			3	14,915		
2	35,261			3	15,070		
3	51,115	E		3	17,611		
4	53,845			2	24,155		
2	66,551			1	24,380		
2	72,070			1	24,793		
2	72,776			2	25,026		
1	88,109			4	33,179		
2	96,137			3	33,405		
2	2706,998			2	35,753		
1	15,368			1	38,054		
2	49,439			2	39,481		
3	50,265			1	41,634		
3	50,616			2	41,840		
2	60,183			2	42,642		
2	61,535			1	42,991		
2	62,348			1	44,860		
2	62,997			1	45,595		
2	80,108			2	47,626		
2	82,089			2	49,155		
3	84,379			2	51,263		
2	85,448			1	51,916		
3	88,232			5	52,219		
3	91,537			3	54,803	E	
4	94,916			3	55,011	E	
5	95,613			2	55,561		
4	98,370			2	55,823		
4	1801,190			1	56,540		
1	02,115			1	57,070		
5	02,803			3	58,147		
1	11,979			1	59,635		

I	λ	Bem.	Rowland	Bem.	I	λ	Bem.	Rowland	Bem.
2	2859,936				1	2926,036			
2	61,481				1	29,166			
2	61,743				1	30,893			
3	62,917				1	32,395			
1	65,549				2	33,173			
1	65,652				2	34,462			
2	66,944				1	36,288			
2	68,369				1	36,588			
1	70,763				2	37,013			
2	71,203				2	39,443			
1	71,755				2	39,642			
4	74,283	E			2	40,909			
2	80,753				2	41,474			
2	81,266				1	43,783			
5	81,705	N			2	44,058			
3	82,742				2	44,480			
2	85,431				2	46,192			
2	86,592				1	46,474			
2	88,845				4	47,777			
2	90,333				3	48,518			
5	91,495				3	49,326			
2	92,267				2	50,403			
1	92,776				2	51,407			
2	93,458				3	55,725			
2	94,216				3	56,052	E		
2	94,369				2	56,819	E		
2	94,965				2	57,483			
1	95,788	E			2	59,232			
1	96,564				2	60,569			
3	96,871				2	63,452			
1	97,655				3	64,641			
2	98,492				3	64,899	E		
1	99,105				3	65,089			
2	2902,799	E			1	65,959			
1	04,580				5	66,985			
3	06,578				2	67,226			
3	08,528	E			1	68,480			
1	08,941	E			2	68,875			
4	10,482				2	70,219			
1	12,293				2	70,437			
2	13,009				4	70,663			
1	13,646				3	72,710			
1	14,144				3	73,233			
2	15,695				4	73,376			
2	16,798				3	73,584			
3	18,768	d			5	74,700	E		
3	19,161				5	77,013	E	2977,021	oo Nd?
2	19,980				4	77,587	E		
1	20,601				3	80,525			
1	21,524				3	81,572			
1	22,197				3	82,026			
2	22,472				5	83,687			
2	22,690				5	84,366			
2	23,559				2	84,663			
2	24,136				4	85,969			
2	24,758				2	86,789			
2	25,295				1	87,747			

1	$\lambda$	Bem.	Rowland	Bem.	1	$\lambda$	Bem.	Rowland	Bem.
2	2989,415				1	3034,229			
2	89,688				1	35,127			
5	90,983	E			1	35,997			
2	91,812				1	36,357			
2	92,011				2	37,165			
2	92,341				5	37,521			
1	92,490				5	37,847	E		
1	92,717				4	38,061			
6	94,551				1	38,386			
1	95,386				3	39,660		3039,660	o
6	96,597				1	40,373			
4	97,068		2997,067	ooo	2	41,755			
2	97,595		97,602	ooo	2	41,879			
1	98,162				1	43,244		3043,239	o
3	98,896				3	44,527			
2	99,190				4	45,490			
4	3000,195				1	46,263			
5	01,063				4	46,841			
4	02,258	E			6	47,723			
5	02,573				2	48,608			
5	02,869	E			2	50,433			
5	03,697	E			2	50,715			
2	05,409		3005,407	Fe?, - 3	5	50,955			
1	07,437			Der Strich	1	51,282			
5	08,242			hinter d. angegeb.	5	52,090	E	3052,091	ooo N
6	08,892	E		Element deutet	1	52,803			
1	09,811			eine unbekannte Kom-	1	53,112			
1	10,261			ponente an.	1	53,375			
1	10,606				1	53,772			
3	11,995				3	54,453			
3	12,139		3012,146	Ni, - 5 d?	6	55,358	E		
2	12,599				1	56,454			
2	13,295				6	56,881	E		
2	14,385				3	57,548			
2	15,461		3015,467	ooo	3	57,793			
6	17,305	E			1	58,218			
2	19,119				2	58,668			
5	20,766	N, d			5	59,204			
5	21,194				2	59,863			
3	21,847		3022,861	-, Mn 1	1	60,568			
2	22,400				1	61,327			
3	22,914				1	62,740			
3	23,605				6	63,110	E		
2	24,049	N, d			3	64,130			
2	24,687				1	64,748			
1	25,257				1	65,177			
1	25,539				1	65,520			
4	25,973				1	65,908		3065,923	ooo
3	26,754				3	66,491			
3	27,741				3	67,388			
1	28,393				2	68,029			
3	29,080				4	68,797	E		
4	30,432				4	69,771	E		
4	31,214				2	70,876			
2	32,462				4	71,236	E		
3	32,854				4	71,740	E		
3	33,207				2	72,504			

1	λ	Bem.	Rowland	Bem.	1	λ	Bem.	Rowland	Bem.
2	3072,676				6	3110,386	E		
4	73,013	E			3	10,818			
3	73,457				6	11,291	E	3111,285	oo
2	74,118				2	11,927			
2	74,434				3	12,149			
2	75,865				1	12,883			
2	76,373				1	13,054			
3	77,458	E			1	13,684			
4	77,745				3	14,170			
2	79,016				1	15,234			
1	79,571				1	15,624			
4	79,761	E			2	17,069			
4	80,051	E			1	17,919			
3	80,741				4	18,532			
5	81,583				1	18,938			
5	82,418	d			2	19,655			
1	83,168				1	21,233			
6	83,769	E	3083,727	oo	1	21,979			
2	84,149				3	22,769			
6	84,565	E	3084,562	o	2	23,103			
2	85,559				2	23,463			
2	85,867				4	23,671			
2	86,982				2	24,072			
2	87,286				3	24,213			
2	87,509				1	24,966			
1	88,433				2	25,412			
5	90,480	E	3090,480	1	1	25,856			
4	90,645				1	26,332			
2	90,826				2	27,230			
2	91,005				6	27,637	E	3127,604	o
3	91,413	E			3	27,854			
2	91,815				2	28,111			
2	92,031				1	28,532			
6	92,817				2	28,862			
3	93,212				2	29,147			
2	93,439				3	29,439			
1	93,734				2	30,075			
1	94,046				4	30,465	EN,d		
2	95,123				6	30,999	E		
3	95,697				4	31,375			
3	95,990	d			1	32,166			
5	95,616				5	32,705	E		
3	96,999				5	33,445	E		
3	97,184				2	33,996		3134,080	oo Nd?
2	99,309				5	34,229			
5	3101,681				5	35,288		3135,295	ooo
3	01,996				2	35,508			
3	02,420				2	35,685			
4	02,682				1	35,962			
6	03,467	E	3103,454	1	1	36,356			
5	04,114				5	36,830	E		
2	05,342				2	36,997			
1	06,918				5	37,724	E		
6	07,575	E	3107,564	o	4	38,413			
4	09,063	E	3109,057	1	1	39,356			
2	09,486				3	40,790			
1	09,883				3	41,258			

I	$\lambda$	Bem.	Rowland	Bem.	I	$\lambda$	Bem.	Rowland	Bem.
5	3142,416	E			2	3182,307			
2	42,644				1	82,767		3182,762	o N
6	44,708	E			1	83,216			
6	45,386	E			6	83,606	E	3183,631	ooo
3	46,286				3	84,090			
6	46,519	E			4	84,320	E	3184,321	o
3	47,958				2	84,742			
5	48,579	E			3	85,518			
4	48,778				6	86,230	E	3186,215	o Nd?
2	49,367				3	87,773	E		
3	49,546	E			2	87,962			
3	50,056				6	88,892	E		
1	50,680				1	89,255			
5	51,234	E	3151,212	oooo	5	89,746	E	3189,746	oooo
1	52,384				6	90,455	E		
1	53,607				1	90,950			
5	54,633	E	3154,635	1	2	91,312			
6	55,869	E			4	93,433			
2	56,665				2	94,217			
2	56,896				6	94,923	E		
2	57,495				6	95,691			
1	57,843				3	96,043	E		
2	58,564				5	99,381	E		
2	58,953				6	3200,356			
1	59,473				3	00,603		3200,581	Ni, Fe, 5 Nd?
3	60,478				3	01,218	E		
3	61,171				2	01,518			
2	62,984				6	01,793	E	3201,834	ooo N
1	63,132				1	02,368			
3	63,476				2	02,476			
6	64,275	E			3	03,005	E		
6	66,376	E			6	03,497			
5	66,730	E			1	04,258			
4	67,366				1	04,445			
4	67,472	E			2	05,025			
3	68,040				2	05,494			
2	68,769				5	06,059	E		
6	69,282	E	3169,304	o	3	06,608	E		
3	70,163				3	07,013	E		
6	71,746	E B			1	07,400			
4	72,440	E			3	07,725	E		
3	72,967		3172,963	ooo	2	10,188			
3	73,173				5	11,056	E	3211,056	Co?, - ooo
3	73,744				2	11,433			
1	73,903				1	11,724			
3	74,198		3174,166	oo	3	12,126			
2	75,097				2	12,570	E		
1	75,913		3175,931	oooo	3	13,165			
5	77,001	E	3177,041	oooo	2	14,352			
4	77,341	E			2	15,192			
1	78,320				1	15,699			
3	78,600				1	16,021			
4	78,860	E	3178,897	ooo d	1	16,329			
6	79,519				6	16,758	E		
4	80,930	E			2	17,228			
2	81,704				2	17,627			
3	82,040				5	18,474	E		

1	λ	Bem.	Rowland	Bem.	1	λ	Bem.	Rowland	Bem.
6	3219,025	E B			4	3256,817	E		
2	20,504				1	57,244			
2	20,832				2	57,945			
3	20,979	E			2	58,174			
6	21,257	E	3221,249	000	4	58,998	E	3259,034	0000 N
4	22,509	E			2	59,209			
4	23,430	E			4	59,919	E		
4	24,016	E			1	60,420			
1	24,953				6	61,094	E	3261,079	0000 N
1	25,132				2	61,377			
5	25,770	E			1	61,757			
3	26,146	E			2	62,271			
6	27,203	E			1	62,959			
2	28,122				2	63,213			
4	29,229	E			6	63,581	E	3263,587	0000
5	29,462	E	3229,468	0000	6	64,012	E		
2	29,696				6	64,911			
3	30,169				3	65,563	E		
2	30,364				2	65,698			
5	30,694		3230,708	00	2	65,966			
6	31,328	E	3231,338	0000	2	66,780			
2	32,120				2	67,280			
3	32,401	E			2	67,367			
2	33,033				2	69,266			
4	33,545	E	3233,554	0000 N	2	69,555			
2	33,887		3233,879	00	3	70,280	E	3270,265	—, Co. 1 N
6	34,272	E			2	70,830			
5	34,998	E			4	71,301	E		
5	35,786	E			4	71,685	E		
6	36,840	E			3	72,086	E		
2	38,098				6	72,391	E		
1	40,368				2	72,875	E		
1	40,556				2	73,655			
2	41,343				6	74,076			
2	41,649				6	74,992	E		
6	42,666				1	75,673			
6	43,487	E			5	76,384	E	3276,386	00
2	45,063				2	78,091			
5	45,267	E	3245,257	00 N	2	78,367			
4	45,651	E			5	79,142	E		
6	46,790	E	3246,803	0000	2	79,477			
1	47,326				6	79,967	E	3279,973	V 1
6	47,641				2	80,394			
3	48,557				4	80,619	E	3280,623	0000 N
5	49,283	E			2	80,833			
4	49,545	E			2	81,063			
1	49,958				3	81,231	E	3281,250	0 N
3	51,398				4	81,888			
2	52,025				2	82,121			
6	52,613	E			4	83,502	E		
1	53,076				4	83,822	E	3283,812	0000
2	53,483				3	84,349	E		
6	54,138	E			2	84,553			
2	54,415				3	84,748			
2	54,995				6	85,351	E	3285,324	1
2	55,341				3	86,164	E	3286,164	2
2	56,364				3	86,524	E		



I	$\lambda$	Bem.	Rowland	Bem.	I	$\lambda$	Bem.	Rowland	Bem.
2	3286,926				5	3319,087	E		
2	87,538	E			3	20,017			
2	88,032				3	20,545	E		
2	88,288	E			2	20,910			
3	88,917	E			2	21,062	E		
6	89,484				1	21,377			
4	90,470	E	3290,475	0000	2	22,767			
4	90,721	E			4	23,361	E		
3	91,147				1	24,072			
1	92,233				1	24,561			
2	93,076				2	24,894			
4	93,735	E			3	25,106			
1	94,751				5	25,459	E	3325,462	000
3	95,093	E			3	26,204	E	3326,212	0000
6	95,416	E			2	27,079			
5	96,327	E			3	27,358	E		
6	97,015	E			2	27,759	E		
1	97,211				6	28,000	EN,d	3328,016	Di? 2
3	98,486	E			5	29,134	E		
1	99,312				1	29,813			
4	3300,126	E			4	30,607	E,d		
6	00,296	E	3300,297	00 N	4	31,365	E	3331,384	00 N
2	01,095				4	31,924	E		
2	01,368				2	32,599	E		
2	02,056				3	32,832		3332,850	0000
2	02,605				4	33,156	E	3333,160	000
2	03,055				4	33,790	E		
3	03,367	E			3	34,029	E	3334,046	000
2	03,904				2	34,404	E		
6	04,975	E			5	34,576	F		
2	05,182				2	35,009			
2	05,713				3	35,825			
1	06,195				3	36,497	E		
1	06,321				2	36,684	E	3336,079	00
5	06,739	E	3306,726	1	2	36,873			
5	07,335	E			2	37,384			
6	08,141	E			2	37,944			
2	08,994				4	39,646	E		
4	09,385	E			3	39,935	E		
2	09,938				2	40,165		3340,173	000 N
2	10,745				3	40,441			
4	10,992	E	3310,996	0	4	41,014	E	3341,027	1
4	11,613	E			6	41,994	E		
5	12,330	E			2	42,668			
5	12,553		3312,563	00	6	43,989	E		
1	12,824				2	44,478			
4	13,425	E	3313,432	0000 N	6	44,877	F		
2	13,644				2	45,569	E		
5	14,147	E			4	46,176			
6	14,833	E			5	46,652	E		
3	15,229	E			2	47,600			
2	15,783				2	48,296	E		
3	16,490		3316,467	00	5	49,537			
1	17,118				2	50,104	E		
1	17,593				2	50,409			
6	17,919	E			2	50,616			
2	18,527				1	50,820	E		

I	λ	Bem.	Rowland	Bem.	I	λ	Bem.	Rowland	Bem.
2	3351,223				2	3381,202		3381,202	0000
3	51,658	E	3351,658	Co-Fe 2	5	81,614	E	3381,632	000
5	52,420	E			2	82,436			
5	53,091	E			2	82,638			
4	53,452	E			2	82,823			
4	54,073	E	3354,057	000 N	2	83,012		3383,036	00
3	54,652		3354,670	00	3	83,527	E		
5	55,147	E			6	83,800	E		
5	56,550	E			3	84,034			
2	56,893				1	84,887			
6	57,346	E			6	85,168		3385,167	o
2	58,015				2	85,450	E	3385,468	0000
3	58,597	E			2	85,673			
2	58,761				2	85,864			
4	59,703				3	86,205			
6	60,676	E			2	86,987			
2	61,371				1	87,474			
2	61,667				5	87,905	E		
5	61,899	E	3361,906	i	2	88,543			
4	62,123				2	88,691			
2	62,383				2	88,990		3388,994	00
4	63,614				2	89,318			
2	63,670				2	89,555			
4	64,211	E	3364,232	0000	2	89,749	E	3389,747	0000 N
5	64,466	E			2	89,918			
1	64,740				5	90,635	E	3390,654	000
4	64,946	E			2	90,926		3390,916	00
2	65,458				3	91,167			
2	65,959	E			2	91,709	E		
6	66,677	E	3366,687	0000	6	92,122			
1	67,467				2	92,927		3392,926	Ti O
2	67,666		3367,687	o	5	93,120			
2	67,912				5	93,703	E		
4	68,157				5	94,047	E		
2	68,509	E	3368,496	000	5	94,264	E		
4	68,820	E			3	95,156	E		
2	69,194		3369,190	o	4	96,270			
3	69,704				3	96,854	E		
3	70,167		3370,173	00	4	97,186		3397,197	0000
1	70,718				2	97,631			
5	71,300	E	3371,296	00	2	98,453		3398,441	00
2	71,981				2	98,848	E	3398,839	000
6	72,885				4	99,074	E	3399,059	o
5	73,596	E			3	3400,382	E	3400,366	0000
5	73,864	E	3373,872	0000	1	01,970		3401,992	000
4	74,309	E			2	03,126		3403,145	0000 N
1	74,967		3374,981	000	1	03,324		3403,725	000 N
3	75,268	E			4	03,729	E	3403,725	000 N
2	75,643				3	04,257	E		
4	75,912	E			2	04,551			
3	76,638				5	05,038	E		
6	77,229	E			5	06,108	E	3406,111	000 N
2	77,909		3377,943	0000 N	2	06,344	E		
2	78,298		3378,320	00	2	06,504		3406,491	0000
1	78,944				3	07,362			
5	79,317	E			6	07,928		3407,937	Di? o
5	80,687				2	08,931			

I	λ	Bem.	Rowland	Bem.	I	λ	Bem.	Rowland	Bem.
2	3409,553		3409,530	000 N	6	3440,770			
3	10,342				3	41,122			
2	11,565				6	41,360	E	3441,391	o Nd?
1	11,689		3411,700	0000	2	41,623			
2	11,963				6	42,541	E		
3	12,467	E			4	43,103	E		
2	13,451				2	43,674	E	3443,691	0000
1	13,594				2	43,850			
2	13,927		3413,935	0000	2	44,043			
2	14,306				1	44,344			
2	14,435				2	44,944			
6	14,901				1	45,265			
1	15,204				5	45,739			
3	15,744	E			5	46,416	E		
3	16,692	E			4	46,872	E	3446,857	000
5	16,992	E	3417,001	00	2	47,156		3447,154	00 N
6	17,580	E			2	47,424			
1	17,778				2	48,449	E		
5	18,006	E	3418,002	2	5	48,942		3448,926	o
4	19,064	E			2	50,072			
1	19,772				2	50,370		3450,373	0000 N
5	20,310	E			2	51,085			
2	20,674				4	51,734	E		
2	21,695				3	52,747		3452,762	000
1	22,133				2	53,036		3453,039	Ni 6 d?
6	22,843	E			2	53,192	d		
4	23,992	E			3	53,817			
4	25,214		3425,196	000	1	54,181			
4	25,484	E			4	54,470	d	3454,455	00
3	26,085	E	3426,102	000	3	54,622	E	3454,602	0000 N
6	26,341	E	3426,349	0000	1	55,072		3455,058	0000
4	26,731	E			6	56,166	d	3456,148	00
3	27,239				2	56,500			
2	27,445				4	56,914	E d	3456,944	000 N
2	27,745		3427,746	0000 N	3	57,333			
2	28,551	E	3428,561	1	1	57,705			
2	28,834				5	58,605			
1	29,308		3429,282	0000 N	2	58,982			
2	30,008	E			4	59,976	E		
6	30,435	E	3430,428	00	4	60,295	E	3460,294	0000
3	30,988	E			5	61,113		3461,111	00
2	31,165				4	61,484	E		
2	31,327		3431,320	0000	5	61,782			
4	31,633				2	61,926	E	3461,930	o N
2	31,871				5	62,341		3462,347	000
5	33,223	E			2	62,901		3462,867	00 N
4	33,709	E			5	63,350	E	3463,323	0000 N
3	33,827	E			5	63,899	E		
3	34,522		3434,512	000	6	64,308	E		
3	35,367	E			5	64,514			
1	35,804				3	64,995	E	3464,970	0000
3	36,453	E	3436,472	0000 N	3	65,119	E	3465,167	0000
1	37,147				2	65,549		3465,573	0000 N
3	37,458	E			4	65,999	E		
2	37,963	E			2	66,195		3466,187	00 N
2	38,212		3438,236	000	3	66,936			
6	39,983	E			4	67,084	E		

I	λ	Bem.	Rowland	Bem.	I	λ	Bem.	Rowland	Bem.
3	3467,900	E			1	3497,011			
3	68,013				1	97,265			
5	68,236	E			2	97,466	E	3497,421	0000 N
2	68,527				2	98,824	E		
4	69,010	E			6	99,245			
2	69,125	E	3469,114	0	5	3500,131	E	3500,131	000
4	69,536	E	3469,532	0	5	00,813	E	3500,830	0000 N
4	70,529	E	3470,536	00	2	00,976			
4	71,861		3471,856	000	6	01,589	E		
4	72,148	E	3472,190	00 N	4	01,942	E		
5	72,673				3	02,764	E		
2	73,264				2	03,014	E		
2	73,934		3473,950	0000	3	03,213	E		
6	74,337	E			1	03,750			
3	74,991	E	3474,904	1	3	04,133			
5	75,798	E			3	04,661			
1	76,705				2	05,317			
6	76,986	E			2	05,592			
2	77,201				5	06,390	E		
4	77,567	E			3	06,918	E		
2	78,113	E	3478,123	000	3	07,514	E		
3	79,153	E			6	08,086	E	3508,090	00
2	79,566				5	08,599	E		
5	79,733	E	3479,703	0000 N	5	08,844	E	3508,847	0000 N
5	80,479	E	3480,442	0000	3	09,396	E		
4	81,224	E			3	09,863	E	3509,870	1
4	81,280	E			2	10,066	E		
5	82,264	E			4	10,446	E		
6	82,493	E			4	10,820	E	3510,824	1
2	82,942	E			2	11,725	E		
2	83,642				2	12,721			
2	83,898				5	13,976			
2	84,160		3484,172	0000 N	5	15,887	E		
5	84,867	E			4	17,520	E		
6	85,195	E B			6	18,174	E	3518,200	0000
4	85,875		3485,845	00 N	4	18,503	E		
4	85,994		34		5	19,214	E	3519,239	11? 0000 Nid?
3	86,408				3	19,877	E		
1	86,628				6	20,658	E		
3	86,966	E	3486,962	0000	6	22,021	E		
3	87,291		3487,289	0000	6	24,163	E	3524,130	000
6	88,687	E	3488,702	0000 N	6	26,826	E		
3	89,800				6	27,975	E		
6	90,259	E			4	28,184	E		
5	90,706				4	28,727	E	3528,715	0000 N
1	91,514				4	29,178	E	3530	
1	91,833	E			5	30,154	E	3530,136	0000
3	92,388		3492,368	000 N	4	30,763	E		
1	92,655	E	3492,678	000 N	5	31,091	E		
5	93,085				6	31,849	E	3531,851	1
5	93,236	E	3493,228	000 N	4	32,749	E	3532,777	00
5	93,859	E			4	33,020	E	3533,041	0000
4	94,632	E	3494,654	0	6	34,196	E	3534,206	0000
4	95,136	E			4	36,168		3536,165	00
4	95,613	E			3	38,671	E		
6	96,211				3	39,231	E B		
4	96,444	E			2	40,134			

I	$\lambda$	Bem.	Rowland	Bem.	I	$\lambda$	Bem.	Rowland	Bem.
2	3540,498				3	3588,280	E		
5	41,797	E	3541,790	0000	6	88,587	E		
2	42,057	E			2	89,125			
1	43,451	E			2	89,558			
4	43,662	E	3543,637	0000	3	90,506			
3	45,078				6	90,741	E		
5	46,345	E	3546,348	1	3	93,288	E		
4	47,165	E	3547,168	Ti o	2	93,698			
1	49,987				3	94,224	E	3594,245	000
5	51,802	E	3551,800	1	3	94,752			
2	52,224	E			1	95,361			
3	52,858	E			5	96,266	E		
3	54,803	E			3	96,875	E		
6	55,158		3555,185	o N	1	97,362	E		
2	56,273		3556,291	000	5	98,337	E	3598,324	0000 N
2	56,512	E	3556,515	0000	4	3600,121	E	3600,112	1
3	57,064				5	00,727	E	3600,733	0000
2	57,648				1	01,442		3601,426	0000
3	58,859	E			3	01,912	E	3601,930	0000
2	59,496	E			3	03,507			
6	60,970	E B	3560,942	0000	3	03,602		3603,579	0000
2	61,697	E			1	03,897			
4	62,253	E			6	04,358	E		
2	62,783				2	04,845		3604,843	1
1	63,595				2	05,066		3605,073	000
5	63,873				2	05,924			
1	64,526		3564,537	0000	2	06,282	E	3606,272	0000
1	64,857				6	07,775	E	3607,764	0000
3	65,578				6	09,835	E B		
2	66,221	E	3566,227	000	2	10,312			
2	66,631		3566,624	o	5	11,067	E	3611,083	0000 N
2	66,939				5	11,482	E		
3	68,275	E	3568,281	0000	3	11,870	E	3611,862	Co, - 2
4	69,472	E			4	12,493	E		
1	70,002	E			1	12,999			
3	71,136	E	3571,126	o	6	13,852	E	3613,857	o
3	71,418				3	14,074		3614,090	0000
2	72,573	E			1	15,224		3615,222	0000
5	72,909				3	15,794	E		
2	73,221				5	16,348	E	3616,357	1
5	73,872	E			5	18,730		3618,753	1 N
5	74,838				3	20,092	E	3620,076	1
2	75,077				2	20,462			
2	75,440				4	21,309	E		
5	76,387	E	3576,393	0000	6	22,313	E	3622,297	o
6	77,609	E N	3577,605	1	4	22,548	E		
3	78,904	E B			6	23,989	E B		
4	80,729	E			5	24,292	E		
3	80,940	E			1	24,792			
1	82,277				2	25,271			
2	82,758				2	25,520	E	3625,506	0000 N
2	83,255		3583,244	0000	1	25,910		3625,893	000
3	83,811	E			2	27,137			
4	84,491	E			5	28,401	E	3628,419	000 N
2	84,985				2	28,759	E		
3	86,929	E			1	29,963	E		
6	87,792	E			1	30,318	E		

I	λ	Bem.	Rowland	Bem.	I	λ	Bem.	Rowland	Bem.
4	3630,576	E			6	3660,270	E		
2	30,929		3630,918	3	4	60,873	E B		
6	31,339	E			6	61,879	E	3661,875	0000
2	31,975				6	62,043	E		
6	32,237	E			3	62,620	E	3662,608	0000
6	32,444		3632,438	00	2	63,149	E	3663,155	0000 N
2	32,924				3	63,841	E	3663,835	0000 N
3	33,551	E			3	64,885	E		
1	34,581				3	65,173	E	3665,165	00 N
2	35,939				2	65,665			
2	36,025		3636,034	0000	1	66,180	E		
2	36,493				3	66,490			
1	36,654				2	67,434			
2	37,603	E	3637,583	0000	3	67,689			
3	38,198	E	3638,196	0000	2	68,124	E B		
5	38,439	E			6	68,490	N	3668,491	0000 N
2	38,632	E	3638,610	0000	1	68,856	E		
2	39,724				4	70,653			
1	40,027				3	70,799		3670,786	0000 N
3	40,834	E			4	72,083	E	3672,083	0000
3	41,714	E			4	72,304	E		
3	41,876				5	72,923	E	3672,939	0000
1	42,789	E			4	73,778	E		
2	42,980	E			4	74,262	E		
3	43,605	E	3643,615	0000	2	75,504			
1	44,452	E	3644,455	0000 N	5	76,293	E	3676,291	0000
3	44,676				2	77,327		3677,308	0000
2	45,389	E			2	78,372		3678,370	1 Nd?
3	45,607	E			4	79,296	E		
4	46,804	E			5	79,556	E	3679,575	0000
4	47,108	E B			5	80,227	E		
5	47,898	E			3	81,000	E		
5	48,092				5	81,509	E	3681,501	0000
5	48,721	N			5	82,223	E		
1	48,977				2	82,802			
1	49,870	E			2	84,374		3684,360	0000
2	50,284	E			2	86,201			
3	51,022	E	3651,027	0000 N	1	86,410			
2	51,806				2	87,157			
4	52,251	E	3652,247	0000	5	87,940	E		
4	52,417	E	3652,400	00	3	88,809	E	3688,819	0000
6	53,252	E	3653,260	0000	3	89,292	E		
1	53,604				2	89,652			
6	53,812	E B	3653,799	0000	2	89,817		3689,839	0000
1	54,230		3654,266	0000 N	1	90,284			
1	54,747				1	91,041			
5	55,075	E			1	92,341			
2	55,500		3655,495	1	4	93,573	E		
6	56,086	B N	3656,080	0000 N	3	93,832			
3	56,746				6	95,045	E	3695,041	0000
1	56,895				3	96,089	E		
2	57,825				3	96,254	E		
2	58,237				1	96,637			
2	58,388				1	96,798			
3	58,936				5	97,801	E		
1	59,372	E B	3659,373	0000 N	4	98,265	E		
6	60,111	E	3660,109	0000 N	4	98,501	E		

I	$\lambda$	Bem.	Rowland	Bem.	I	$\lambda$	Bem.	Rowland	Bem.
5	3698,774		E		2	3734,215			
2	99,316				3	35,016			
6	3700,056	E	3700,062	ooo	2	36,583			
3	01,285				2	37,299			
1	01,885				4	37,680			
1	01,850				5	37,891			
1	01,977				3	39,849	E		
1	02,380				3	40,264	E		
2	02,719				3	41,153	E		
5	02,928	E			1	41,352			
1	04,046				3	41,554	E		
2	04,797				3	41,869	E		
5	05,129	E B			3	44,203	E		
3	07,173				1	44,830			
3	07,519	E			2	45,716			
2	07,813	E			5	46,529	EN, d		
6	09,433				6	48,213	EN, d		
2	09,732				2	49,649			
6	10,063	E B			5	50,220	E		
3	10,813	E			5	51,149	E	3751,136	ooo
1	11,119				5	51,587	E	3751,592	oo N
2	11,915		3711,923	ooo N	4	52,492	E		
1	12,232		3712,229	oo	3	53,908	E		
1	12,867		3712,856	ooo	2	54,630			
1	13,274				6	55,568	E B		
2	13,592				6	55,865	E	3755,863	oo
2	13,778				4	57,366	E		
3	14,120	E	3714,109	ooo N	4	58,008	E		
4	14,909	E			3	58,366			
3	15,267	E			2	59,293	E		
4	15,593	E			2	59,895	E		
6	16,504	EN	3716,517	oo	3	60,542	E	3760,531	C ? oo N
3	17,055	E	3717,084	ooo N	4	60,843	E	3760,844	
3	17,615	E			1	62,443		3762,448	C, - 1
6	18,318	EN			6	63,117	E		
6	18,505	EN			3	63,741	E d		
1	19,245				6	64,268	E B	3764,251	1
5	19,925	d	3719,905	oooo N	5	65,179	E B	3765,194	oo
4	22,271	E	3722,280	oo	4	66,029	E		
5	22,441	E			3	66,665	E		
5	22,905	E	3722,899	o	2	68,135	E		
2	23,787	E			5	68,917	E		
4	24,799	E			4	69,180	E		
6	25,829	E B	3725,806	oo	4	70,067	E		
2	26,613				5	70,899	E		
5	27,120	E B			6	72,632			
2	27,477				3	72,791	E		
2	27,803				3	73,361	E		
6	28,163	E d	3728,183	1	3	73,562	E		
6	28,576	EBN, d			5	76,737	E		
2	29,137	E			5	77,892	E		
4	30,077	E			6	81,759	E	3781,754	C, - 1
4	30,490	E			6	82,666	E		
1	31,379				4	83,162	E		
4	32,035	E			5	83,697	E		
4	32,730	E B d			4	86,765	EBN		
5	33,682	E			4	87,710	E	3787,713	oo

I	λ	Bem.	Rowland	Bem.	I	λ	Bem.	Rowland	Bem.
6	3788,880	E			2	3863,543			
6	92,466	E			2	63,715			
4	94,824	E			2	63,895			
5	95,379	E			2	65,294			
3	96,722	E			2	66,125		3866,122	C? 3 N d?
3	99,186	E			5	66,960	E	3866,960	C, - 2
5	3800,480	E			2	67,761		3867,758	C, - V 1
6	01,662	EN	3801,679	-, C o N d?	5	68,285	E		
6	03,235	E	3803,228	C 1	4	68,854			
6	08,293	EN,d			2	69,530		3869,533	C, - 1
6	09,388	E			3	69,750			
5	12,383	E	3812,389	oo	4	71,019	E	3871,018	C 1
3	13,741				5	71,544			
3	15,151	E			2	72,290			
6	15,068	E			2	72,892			
6	17,631	E			2	73,262			
5	19,194	E	3819,197	C 1 N d?	2	73,395			
4	21,047	E			2	74,482		3874,491	ooo N d?
5	21,424	E			5	74,830	E		
4	21,868	E	3821,866	C 1 N	6	75,190	E B		
6	24,066	EN,d			5	76,280	E		
3	27,400				6	77,130	E	3877,121	C 4 N d?
3	27,528				6	78,515	E B		
4	28,024				4	80,558			
4	30,187	E			5	81,526	E	3881,825	C 1
3	30,727				4	82,035	E		
6	31,245	E			6	82,604	E		
3	32,908	E			2	84,120			
6	34,718	E			4	84,361	E	3884,361	oo
5	36,278	E			2	84,732			
4	37,370	E			2	84,903			
6	38,608	EN,d	3838,675	o N	2	85,375	E		
4	39,648				3	85,923	E		
3	40,628				1	86,436			
3	41,899				4	86,677			
3	42,192		3842,191	Co 3	1	87,387			
4	43,155				5	88,541	E		
4	43,923	E			4	89,162	E		
2	44,399		3844,378	C 4 d?	3	89,469	E		
3	45,447				3	89,630	E		
4	45,642				6	90,151	E		
5	46,684		3846,666	oo	2	90,658	E		
5	48,263		3848,249	oo	5	90,905	E		
6	48,749	E B	3848,745	oo	5	91,136	E		
4	49,713	E			2	91,940	E		
4	50,290		3850,300	C 1 N d?	1	92,211			
3	51,493				1	92,660			
4	52,264	E			1	93,185			
6	53,311	B	3853,333	-, C 1 d?	5	93,398	E		
6	55,265	d	3855,259	C? oo	3	94,019	E		
6	55,440	E	3855,450	V 2	3	94,457	E		
5	57,175	E B			6	95,270	E	3895,224 R	Ce 1
4	57,396	E			3	95,622	E		
5	57,784	EN			1	95,962			
3	60,087				3	96,803			
4	60,552	E			6	96,953	E B	3896,917 R	o N
5	62,623	E	3862,627	C?, - 2	3	97,590	E		



I	λ	Bem.	Rowland	Bem.	I	λ	Bem.	Rowland	Bem.
3	3898,422	E B	3896,414	oo	4	3929,276	E		
6	98,828	E			4	30,120	E		
3	99,098	E			6	30,960	E		
3	99,546	E			5	31,244	E		
1	3900,359	E	3900,361	o	5	31,517	E		
4	00,430				5	31,975	E		
3	01,464	E	3901,474	oo N d	2	32,287	E		
2	01,812	E			3	32,952			
3	02,646				6	33,139	E N		
5	03,031				2	33,872			
4	03,488	E			3	34,228			
6	04,100	E			2	34,907	E		
3	04,492	E B			2	35,392	E		
3	04,735	E			3	35,686			
1	05,453	E			3	36,081	E		
1	06,069				3	37,302	E		
3	06,251				3	37,783	E		
5	06,608				6	37,963	E	3937,972	Mn, — oo N
6	07,074	E d	3907,099	i	2	38,225	E B		
4	07,436	E	3907,433	ooo	3	38,943			
6	08,250	E d			3	39,682	E		
5	08,549	E	3908,546	o	6	39,803	E		
3	08,821				1	40,495	E B	3940,499	o Nd ?
4	09,196	E	3909,211	ooo	3	40,816	E	3940,812	o
5	09,467	E B			6	41,123	E		
1	09,904	E			1	41,748		3941,753	oo
5	10,082	E	3910,079	Co-Ca 3 N d ?	6	42,312	E		
5	10,855	E			6	42,892	E B		
6	11,457	E	3911,444	ooo	4	43,286	E		
1	12,341	E	3912,341	V ? o	3	43,644	E	3943,622	o N
5	12,574	E	3912,561	o	6	44,028	E		
3	13,297		3913,282	ooo N	3	44,246			
4	13,302				4	45,073	E		
6	14,336		3914,320	o	2	46,347		3946,340	o
5	15,108	E	3915,094	o N	4	46,864	E		
6	15,669	E			2	47,265			
5	16,301	E			2	47,406			
4	17,063	E			6	48,119	E	3948,117	ooo
4	17,416	E	3917,400	o	1	49,011			
5	17,793	E			1	49,288			
6	18,420	E			5	49,549	E	3949,544	oo
6	19,955	E	3919,956	Cr o	3	49,966	E	3949,959	o
1	20,924				5	50,576	E		
1	21,221				3	50,969	E		
6	21,883	E			2	51,581		3951,578	oo
4	23,034				4	51,774	E	3951,765	V o Nd ?
6	23,060				4	52,263	E	3952,235	oo
1	23,639		3923,641	o	6	52,748	E B N	3952,754 R	Ce-Fe 4
1	24,400				5	53,807	E		
5	24,797	E d	3924,791	o	5	54,105	E	3954,104	ooo
3	26,291				5	55,521	E	3955,524	oo
3	26,414				4	56,058	E		
4	27,155	E			4	56,213	E		
3	27,539	E			6	56,440	E B	3956,476 R	Ce, Co-Ti 4
5	27,723	E			4	57,057	E		
2	28,463				2	57,296	E		
2	28,995				5	58,123	E		



I	$\lambda$	Bem.	Rowland	Bem.	I	$\lambda$	Bem.	Rowland	Bem.
6	3958,406	E B			5	4001,207	E	3940,197	000
5	59,018	E	3959,006	000	5	01,702	E		
5	59,761	E			5	01,886	E	4001,878	000
4	59,965	E	3959,972	Ce, - 1	4	02,986	E		
6	60,520	E			4	03,113	E		
2	61,054	E B	3961,051	00	4	03,329	E		
5	61,807				6	03,934	EBd		
1	62,120				3	04,763	E		
1	63,049				1	05,404			
4	63,522	E			5	05,796	E d	4005,816	2 N
4	64,333	E	3964,326	1	5	07,746	E N		
6	64,634	E	3964,663 R	Ce Fe 3	1	08,615			
1	66,071		3966,069	2	3	08,822	E	4008,821	00
6	67,182	E d	3967,194	o Nd?	2	09,248	E		
4	67,662	E			3	09,446		4009,423	o
4	68,622				3	11,719	E		
3	69,418				3	12,618	B		
4	70,200	E			6	15,053	E B	4015,086 R	Ce o Nd?
4	70,506	E			5	16,035	E	4016,027	00
5	70,797	E	3970,803	o	1	17,265		4017,244	3
6	71,849	E	3971,863	00	3	17,764			
3	72,037				1	18,376			
6	72,220	E			5	19,212	EN,d	4019,201	Ni-Ce 1
2	73,200	E			3	19,449	E d	4019,450	Co o
2	74,168	E	3974,164	000	3	19,639	E		
3	74,360	E			5	20,065	E		
2	74,698				2	20,708	E		
6	75,225	E	3975,197	00 Nd?	5	22,442	E		
1	76,229	E	3976,230	2	3	23,539	E	4023,533	Co, - 3
1	76,416		3976,416	00	6	24,657	EBN		
3	76,953				5	25,307	E	4025,286	Ti, - 3
2	77,272				1	26,048	E		
3	77,701	E	3977,716	00 N	2	27,215	E		
5	77,962	E			4	27,850	E		
6	78,806	E	3978,809 R	Co - Cr, Ce 3	2	28,030			
4	80,105	E			2	28,161			
2	80,441		3988,441	00	6	28,580	E B	4028,497	Ti, - 4
6	81,047	E			1	29,424	E	4029,445	000
3	82,049	E			1	29,920	E		
3	82,364	E			3	30,329	E		
6	83,060	E			5	30,511	E		
6	83,453	E			2	31,492	E	4031,492	o
6	84,852	E B			3	32,714			
3	86,545	E			3	33,945	E	4033,946	00
5	89,600	E			5	37,552	E		
4	90,254	E B			4	38,833			
3	90,839	E			3	39,426		4039,444	o N
2	91,480	E			6	40,059	E		
6	92,536	E	3992,538 R	1	3	40,985	EBN	4040,937 R	Ce, Nd, Co, 1 d?
5	93,061	E B			2	41,425	E		
6	93,988	E			6	42,290	E N	4042,297	000
3	94,726	E			1	42,791	E B		
2	95,591	E			3	43,624	E		
3	96,635	E			4	45,390	E	4045,371 R	Ce, Mn 1 N
3	97,641	E			1	46,084			
4	97,876	E			6	46,495	E	4046,490	00 N
3	99,448	E	3999,463	000	3	47,438	E d	4047,461 R	Ce-Te 2

I	$\lambda$	Bem.	Rowland	Bem.	I	$\lambda$	Bem.	Rowland	Bem.
2	4048,532	E d	4048,549	oo N	4	4089,126	E		
3	49,194	E			3	89,898	F		
2	49,341				4	90,620	E		
2	49,518				4	91,091	E		
1	49,948	E			3	92,239	E	4092,248	oo
3	50,982	E	4050,963	ooo	6	92,869	E d		
5	51,581	E			6	94,114	E d		
5	52,161	E			1	95,967	E	4095,968	ooo
1	53,227				5	99,148	E		
6	53,652	E B d	4053,639	oo	1	99,535			
6	55,140	E d			3	99,909	E		
2	55,997	E	4056,007	ooo	6	101,946	E d		
1	56,483				4	02,525	E		
4	57,047	E	4057,055	oo N	4	04,589	E		
4	58,406	E d			6	05,149			
3	58,903	E d			4	06,298	E	4106,294	ooo
1	59,476				4	07,047	E		
5	60,614	E			6	07,588	E B d	4107,649 R	Ce - Fe - Zr s
2	61,565	E			3	07,951	E		
5	62,369	E	4062,385	oo	3	08,409	E		
6	63,076	E			2	08,884	E		
3	64,057	E			3	09,704	E		
3	65,048	E			3	09,958			
3	65,293	E			6	10,547	E	4110,547	oo
5	66,637	E d			4	10,994	E		
5	67,421	E			6	11,553	E	4111,509 R	Ce? 1
4	68,581	E			3	12,075	E		
6	68,972	E	4068,999	ooo	1	13,698			
3	70,234	E			5	13,890	E		
3	70,996	E			3	14,304	E		
4	71,225	E			6	15,537	E B	4115,533	oo N
6	72,001	E			5	17,180	E		
5	73,064	E B	4073,052	Ce oo Nd?	5	17,424	E B	4117,414	oo
6	73,613	E B d	4073,637	Ce o	5	17,740	E	4117,741	oo
5	73,876	E			6	18,294	E		
2	74,269				5	19,164	E		
1	74,789	E			6	19,993	E B		
6	75,934	E B	4075,857 4075,995	Ce o Ce oo	6	20,974	E B		
5	76,378	E	4076,375 R	Fe, Ce 1	2	21,755	E		
1	77,013	E			6	23,390	E	4123,384	La 12
6	77,614	E			5	23,648	E	4123,646	Ce, V - Mn 1
6	78,469	E			6	24,021	E	4124,030 R	Ce? oo
3	79,123	E			6	24,945	E	4124,938	o
2	79,434	E			1	25,594	E		
5	79,824	E			3	25,938	E		
5	80,584	E	4080,588	oo	3	26,810	E	4126,798	oo
6	81,373	E	4081,385 R	Zr, Ce o	6	27,512	E B	4127,529 R	Ce oo
6	83,370	E	4083,376 R	Mn, Ce o	5	27,898	E		
3	83,626	E			4	28,212	E B		
3	83,778	E			4	28,509	E		
6	85,381	E	4085,408 R	-, Ce 1	4	29,328	E	4129,337 R	Ce, - 3
4	86,584	E			6	30,859	E	3130,847	ooo
6	87,486	E	4087,482	ooo	6	31,251	E B		
3	87,725	E			2	32,014			
2	88,737	E			4	32,473	E		
5	89,004	E B	4089,000	oo	3	32,778	E		
					6	34,012	E B N	4133,965 R	Ce o

I	$\lambda$	Bem.	Rowland	Bem.	I	$\lambda$	Bem.	Rowland	Bem.
1	4135,261				6	4185,506	E	4185,523	oo N
6	35,583	E B			6	86,760	E B	4186,778 R	Ce—Zr 2 N
3	36,046	E			6	87,490	E	4187,496	C oo
3	37,053	E	4137,033	ooo	2	89,366	E		
3	37,606	E			3	89,816	E		
6	37,788	E B	4137,809 R	Fe, Ce 1	5	90,780	E		
5	38,253	E	4138,288	oo N	2	91,204		4191,240	oo N
5	38,492	E	4138,515	o N	2	91,523			
3	39,581	E			6	93,250	E	4193,274	oo Nd?
2	39,959	E			5	93,448	E	4193,433	oo
2	40,663	E			6	94,036	E	4194,035	C oo
3	40,891	E			5	95,085	E		
1	42,192		4142,180	oo N	1	95,452			
6	42,550	E B	4142,562 R	Ce oo	3	96,000		4195,987	oo N
4	42,961	E			6	96,499	E		
5	44,649	E	4144,674 R	Ce? o Nd	3	97,695	E	4197,699	La 2
6	45,138	E B	4145,152 R	Ce o	4	97,849			
6	46,382	E			5	98,176	E		
4	48,309	E	4148,330	oo	4	98,606			
5	49,044	E			6	98,838	E B		
1	50,106	EBN	4150,056 R	Ce oo	5	201,423	E	4201,427	oo
6	51,055	E B	4150,964 R	Ce oo N	6	93,001	E B		
6	52,168	E N	4152,242 R	Ce? 1	2	93,674	E		
6	53,073		4153,071	oo N	3	94,918	E	4204,916	2
2	53,273	E	4153,283	ooo	2	95,329	E		
5	54,062				1	95,970	E		
3	55,378	E			2	96,065		4206,059	oo
4	55,783	E			2	96,996			
6	59,181	E B			1	98,391			
4	60,305	E			1	98,607		4208,609	oo
5	61,322	E			6	99,578	E B		
1	61,963		4161,961	Sr 1	3	10,174	E		
2	62,095		4162,110	ooo N	4	13,207	E		
3	62,423				6	14,206	E	4214,198	oo
5	62,785	E			1	14,853			
1	63,025				1	17,406		4217,420	1
6	63,681	E			6	17,753	E		
1	64,132				2	19,539			
6	65,760	E B	4165,750 R	Ce, — 2	2	19,867			
2	66,353		4166,356	oo	1	20,340		4220,330	oo
5	66,813	E	4166,823	oo Nd?	1	20,716			
6	67,038	E B	4167,013	oo Nd?	2	20,936			
2	67,741		4167,737	1 Nd?	3	21,717			
5	67,959	E			1	21,910			
6	70,054	E	4171,213	Ti, — 4	1	22,742	E B		
2	71,201				6	24,053	E	4224,060	oo
3	71,552				5	24,728	E		
5	72,316	E	4172,296 R	Fe — Ce 2	3	25,899			
2	74,095		4174,095	Fe 3	2	26,895			
4	74,632	E	4174,647	ooo	3	27,558			
4	75,400	E	4175,383	ooo	3	27,899	E B		
4	76,248	E	4176,222	ooo	6	28,450	E	4228,475	oo N
5	76,880	E			3	28,994			
2	79,253				1	30,298			
3	79,463	E			3	30,713			
6	81,253	E	4181,243	oo	1	31,914	E		
2	82,385		4182,376	oo d?	6	32,204	E	4232,201	ooo N

I	λ	Bem.	Rowland	Bem.	I	λ	Bem.	Rowland	Bem.
4	4232,723	E			1	4268,007			
4	33,350	E			3	68,472	E		
2	34,116				5	69,425	E		
5	34,361	E			6	70,347	E		
3	34,879	E	4234,895	ooo N	6	70,884	E	4270,880	oo N
5	36,167				5	73,605	E		
3	36,495				5	75,731	E		
2	37,349				1	77,856			
2	37,953		4237,946	ooo	3	78,423			
2	38,696				6	79,017	E		
1	39,185		4239,203	oooo	5	80,303	F		
6	39,820				5	81,143	E		
3	40,050	E			5	81,316	E		
1	41,561				1	82,082			
5	41,799				3	83,722		4283,705	ooo
6	42,151	E	4242,167	ooo	6	85,526	E	4285,525	1
1	42,873	E			1	87,079			
2	43,455				1	87,299			
1	43,888	E			1	87,771			
1	44,719		4244,717	oooo	6	88,813	E		
2	45,075		4245,104	oooo	5	89,619			
1	45,698		4245,671	oooo	6	90,154	E B		
6	46,107	E B			2	90,761			
3	46,541	E			1	91,030		4291,035	1
6	46,872	E B			1	91,704			
3	47,608		4247,591	Fe 4	5	92,743	E	4292,739	ooo
3	48,262				5	92,922	E	4292,940	oooo
6	48,829	E B			2	93,052		4293,035	oooo
1	49,638		4249,648	1 N	3	94,885	E		
1	49,824				2	95,024		4295,015	oooo
3	50,839				5	96,202	E		
2	50,983				3	96,515	E		
1	51,534				6	96,801	E B		
3	51,764				3	99,236			
3	52,023	E	4252,043	ooo	6	99,487	E		
6	53,513	E	4253,522	oo	6	4300,451	E B		
2	54,902				3	01,000			
2	55,069				4	02,791			
3	55,538				4	04,427	E	4204,415	1
6	55,945	E B			4	04,861	E		
3	56,173		4256,177	oo	5	05,273	E		
5	56,318	E			2	05,751		4305,772	ooo
4	57,292	E	4257,294	oo N	6	06,845	E B	4306,858	2
2	58,573				6	09,887	E	4309,876	1
2	58,875		4258,885	1 N	1	10,532			
2	59,233				5	10,854	E	4310,862	2 N
4	59,926	E	4259,917	o N	5	11,732	E		
1	60,402				2	13,255			
1	60,709				1	13,748			
3	61,339	E			1	14,622			
5	63,600	E			2	15,091			
3	64,115		4264,128	1	3	15,561			
5	64,544	E			2	15,830			
2	65,870				5	17,484	E	4317,484	Zr o N
2	66,088				3	18,153			
1	66,242		4266,233	ooo	2	18,796			
3	67,394	E			2	19,232		4319,252	ooo N

I	λ	Bem.	Rowland	Bem.	I	λ	Bem.	Rowland	Bem.
6	4320,870	EB			1	4370,834		4370,815	oo
3	21,412		4321,395	oo	3	72,581	E		
2	22,954				3	73,401			
5	24,951	E			6	73,990	E		
3	26,983	E			3	75,357		4375,358	o Nd?
1	30,098				6	76,000	E		
6	30,601	E	4330,609	o	1	77,038			
5	31,919	E	4331,944	oo N	1	78,719			
6	32,863	E			4	80,238	E		
1	33,926		4333,925	La 1 N	1	81,355			
2	35,034	E			3	81,970	E		
2	35,657				6	82,334	E	4382,325	oo
6	36,425	E	4336,433	oo	3	83,756			
2	37,575				2	83,852		4383,879	ooo N
6	37,946	E	4337,945	Sr? oo	3	86,536	E		
6	39,480	E			6	87,005	EB	4387,007	Ti? 1
3	40,726	E			5	88,188	E		
3	42,322	E			5	90,448	E		
3	42,632	E			6	91,804	EB		
1	42,876				5	93,357	E		
2	44,041		4344,015	oooo	4	94,974	E		
2	44,469		4344,451	Ti, - 2	3	96,767	E	4396,790	oo N
1	45,098				2	97,454			
5	45,635				1	98,038			
5	46,136	E			6	98,963	E		
3	46,608	E			6	99,365	E	4399,379	oo
3	47,777				2	4400,337		4400,343	Zr oNd?
3	47,877				4	00,714	E	4400,738	V 1
2	48,370				3	01,040	E		
2	48,498		4348,497	1 N	1	02,172			
1	48,760				1	03,228		4403,241	oo
6	49,956	EB	4349,967	oo	3	03,473			
2	50,668				1	03,744			
1	53,294				2	05,476		4405,472	ooo
3	53,545	E			3	05,641	E		
2	53,666		4353,678	oo N	5	07,439	E	4407,432	o N
2	54,029				3	09,043	E		
1	54,589		4354,597	oo	6	10,876	E		
1	55,030				2	11,869		4411,882	oo N
2	55,610				4	12,191	E		
2	56,938				4	13,374	E		
1	57,135				3	13,983	E		
3	58,085				6	17,076	E		
4	59,249	E	4359,236	ooo	6	18,086			
3	60,352	E			3	18,612		4418,590	oo
3	60,606	E			5	23,548	E		
2	61,540				1	24,486			
5	61,829	E	4361,828	ooo	6	27,245	E		
1	63,573				6	28,093	E	4428,083	oo N
2	64,299				6	28,605	E		
6	64,807	E	4364,827 R	Ce oo	6	29,412	E		
2	65,696		4365,694	o	3	30,167	E		
4	67,182	E			2	32,900	E	4432,904	oo N
2	67,497		4367,495	oo	2	33,088		4433,089	ooo N
4	67,735	E			2	33,892			
4	68,411	E			1	36,374			
4	69,422	E	4369,428	oo	3	37,790	E		

I	$\lambda$	Bem.	Rowland	Bem.	I	$\lambda$	Bem.	Rowland	Bem.
3	4439,412	E			1	4518,201	E	4518,198	Ti 3
5	41,058	E			5	19,774	E		
1	41,790				1	20,597			
5	43,918	E			2	22,254			
6	44,554	E			1	22,649			
6	44,861	EB	4444,862	oo	6	23,244	E	4523,250	o
2	46,329				1	24,770			
6	49,480	EB	4449,507	oo	1	25,024			
6	50,880	EB			1	26,531			
2	52,722				6	27,509	E		
2	53,344		4453,328	oo	2	28,123			
3	55,162				6	28,634	E	4528,647	o N
3	55,226	E	4455,815	ooo N	2	30,081			
2	57,941	E	4457,940	V oo N	1	30,999			
6	60,343	EB			1	31,475			
6	61,297	E			1	31,808			
6	63,570	EB	4463,569	Ti - Ni o	4	32,669	E		
3	64,339				2	34,393			
4	64,858	E			2	36,841		4536,853	oooo
2	65,602				4	37,068	E	4537,075	ooo
2	67,694	E			4	38,051	E		
6	71,376	EB			4	39,252	E	4539,262	oo
3	71,779				6	39,894	E		
6	72,867	E			6	45,128	E	4545,142	oo N
4	74,866	E			2	46,044			
2	77,364				1	49,059	E	4549,069	ooo
6	79,536	E			3	49,805		4549,808	Ti - Cobd?
3	83,528		4483,513	oooo	4	50,468	E		
6	84,043	EB			6	51,466	E	4551,458	ooo
5	84,990	E	4484,993	ooo	3	54,720		4554,707	ooo
4	85,662	E			3	55,601			
6	87,063	EB	4487,076	o	2	55,773			
2	88,981				3	56,359			
1	89,697				3	57,209			
1	91,481				4	57,578			
2	93,118		4493,132	ooo	2	58,224			
2	93,397		4493,391	ooo	6	58,776	E		
5	94,397	E			2	59,087		4550,106	oooo
5	95,559	E			2	59,374			
5	96,401	E	4496,409	oo	1	59,745		4559,728	oooo
6	98,011	E	4498,030	ooo	6	60,454	E	4560,457	oo
1	99,932				3	60,753		4560,740	ooo
4	4500,512	E	4500,537	oo	6	61,140	E	4561,145	oo
2	01,885				1	61,471			
1	02,001				2	61,719			
1	06,045				6	62,546	E	4562,541	o
1	06,585	E			2	63,213			
1	07,931		4507,919	oo	4	63,528			
4	08,256	E	4508,250	oo	2	64,044			
2	08,904				3	64,929			
5	09,340	E			4	65,424	E		
2	10,341		4510,344	oooo	6	66,025	E	4566,031	ooo
3	11,094				2	67,324		4567,345	oooo
4	11,819	E			3	67,579		4567,584	oo N
1	14,630				1	68,180			
6	16,036	E	4516,037	oo N	1	68,718			
2	16,466				1	69,298			

I	λ	Bem.	Rowland	Bem.	I	λ	Bem.	Rowland	Bem.
5	4569,837				4	4605,654		4605,640	oo
1	70,247				6	06,593	E		
2	70,809		4570,781	ooo Nd?	1	07,263		4607,274	oo N
2	71,637		4571,618	o	1	07,460			
2	72,162				2	07,901			
6	72,476	E			2	08,122			
5	72,953	E			3	08,661			
1	73,267				4	08,932			
1	73,613				1	09,533		4609,540	ooo
1	74,068				1	09,827		4609,833	ooo N
1	74,268				2	10,486			
1	74,954				2	10,638			
1	75,273		4575,286	oo	5	11,730			
1	75,954		4575,964	o	2	12,113			
5	76,646				5	13,212			
1	76,954		4576,957	ooo	2	13,711			
1	77,831				1	14,160			
1	78,226		4578,220	oo Nd?	2	14,386		4614,388	Fe? 1
1	78,633				2	15,112		4615,114	oooo N
5	78,962	E			3	15,358	E		
5	79,433	E			3	16,234			
2	81,256				1	16,567			
2	82,203				1	18,218			
1	82,673	E	4582,683	oo N	1	18,756			
6	82,972				3	19,101			
1	83,254				1	20,224			
2	84,327				1	20,718			
3	86,376				2	21,895			
1	86,907		4586,896	ooo N	3	23,634			
1	88,600				2	24,371			
5	89,333				3	24,530			
5	89,541				6	25,075	E	4625,074	oo N
3	89,954				2	25,480		4625,489	oo N
2	90,329				1	26,471			
1	90,661		4590,664	ooo N	2	27,566			
1	90,876				6	28,333	E	4628,335	o
5	91,297	E	4591,290	oo	3	30,973			
2	91,738				5	32,466	E		
1	92,070				4	36,885			
1	92,399		4592,393	oo	2	38,203			
3	93,080				1	38,499			
6	94,124	E	4594,113	o	2	38,893		4638,879	oo N
1	95,243				1	39,297			
1	95,790				1	40,365			
2	96,302				2	40,594			
3	97,097		4597,080	Co o N	4	41,174			
5	97,352				1	42,034			
2	97,969				3	42,425		4642,424	oo
4	99,208				1	42,767		4642,765	oo N
2	99,772				1	43,160			
1	4600,397		4600,383	oo N	2	43,317			
4	01,551		4601,557	oo	3	43,918		4643,912	oo N
1	02,695				6	44,365			
1	02,804				1	45,774			
1	03,580				2	45,958		4645,965	oo
4	04,394				1	47,076			
1	05,049				6	47,552			



I	λ	Bem.	Rowland	Bem.	I	λ	Bem.	Rowland	Bem.
2	4648,677				4	4685,380			
2	48,987				1	86,289		4686,296	0000
1	49,628				5	86,933		4686,924	00 N
2	50,044				1	87,356		4687,358	00
3	50,668				3	87,776			
1	50,971	4650,985		00	4	89,068			
1	51,623				4	89,652			
2	51,865				4	90,331			
2	52,500				4	90,641			
1	52,976				5	92,188			
1	53,590				2	94,509			
6	54,457				5	95,048		4695,042	Fe ? 1
1	55,381				2	95,296			
4	56,159				2	95,541			
1	56,797				2	96,672		4696,687	00
2	57,165	4657,154		1	2	96,931		4696,930	000
4	57,382	4657,380		Ti ? 2	2	97,303			
4	57,698				1	97,303			
3	58,523				2	97,655			
5	59,592				2	97,919			
4	60,112				1	99,068			
3	61,795				4	4700,776			
1	62,195				4	01,613			
5	63,410				4	02,167			
2	64,296				4	02,807			
4	65,449	4665,430		000	4	04,163			
1	66,232				2	05,733			
4	66,879				2	06,003			
1	67,521				2	06,634			
1	68,010				2	07,171			
1	68,542	4668,550		00 N	2	07,399			
1	68,707				5	08,100			
2	68,922				1	09,451			
6	69,683				4	10,165			
4	70,265				1	10,987			
5	70,886				1	11,480			
3	71,563				2	12,607			
1	71,861	4671,858		Mn o	1	13,322			
1	72,077	4672,087		000	1	13,730			
2	72,382	4672,370		000	6	14,200			
1	73,177				5	15,000			
2	73,544				5	18,060		4718,065	00
1	74,067				4	18,646			
1	75,060	4675,053		000	1	19,351			
1	75,419				2	19,685		4719,690	0
2	76,405	4676,409		00	1	21,180			
2	78,188	4678,170		000	1	21,996			
4	78,768				4	22,465		4722,464	000
3	79,079				2	22,916		4722,940	00
2	79,235	4679,249		000	4	23,491			
2	79,578	4679,594		000 N	2	24,460			
6	80,305				2	24,998			
4	80,606				6	25,253			
4	81,156				2	27,015			
2	82,075				2	27,362			
2	83,194				3	27,796			
6	84,778	4684,774 R		Ce o	2	28,884			
					2	29,442		4729,460	00

I	λ	Bem.	Rowland	Bem.	I	λ	Bem.	Rowland	Bem.
2	4729,809				6	4774,117			
5	30,274				2	74,985			
2	31,225				2	75,229			
3	32,533				3	75,628			
5	33,707				2	75,971			
3	34,034				2	76,417			
2	34,844		4734,847	0000	1	76,638			
3	35,505		4735,492	000	2	77,060			
2	36,871				2	77,390		4777,370	0000
2	37,121				3	80,428			
6	37,418				2	81,899			
4	39,294		4739,291	Mn 3	2	82,389			
5	39,679				2	83,549			
1	40,757				3	84,133			
1	41,274				2	84,948			
5	41,795				2	85,349			
1	42,208				2	86,710			
2	42,371				3	87,329			
2	43,428				2	88,411		4788,403	0000
2	43,630				2	88,573			
2	43,881				2	89,009			
1	44,273				2	89,411			
5	45,101				4	89,832			
6	47,318				2	91,873			
2	48,415				2	93,280			
2	49,389				3	93,480			
3	49,654				3	95,351			
2	50,372				3	95,739			
1	50,775				2	97,575			
2	50,970				1	98,633			
3	51,704				1	99,507			
3	52,432				4	4801,085			
2	52,732				2	04,145			
3	53,788				2	04,813		4804,833	000
5	55,692		4755,714	0000	3	06,090			
1	56,728				2	06,356			
2	57,592				2	06,678			
6	58,018		4758,042	000 Nd?	2	07,174		4807,179	Ni 2
2	58,680				1	07,857			
1	59,318				2	08,787			
4	60,072				1	09,234			
2	60,958		4760,935	000	1	10,561			
2	61,431		4761,439	000 N	1	10,956			
1	62,138				2	12,671			
1	63,031				2	14,704			
5	64,073				1	15,756			
1	64,637				1	17,390			
3	64,964				1	17,690			
2	65,450				1	17,823		4817,820	0000
1	65,871				2	18,481			
1	66,330				2	18,714			
2	67,731				2	20,207			
3	68,380				1	20,773			
5	68,958				2	22,278			
2	69,423				3	22,723			
2	69,929				3	25,935			
1	73,469		4773,471	0000	2	26,460			

I	λ	Bem.	Rowland	Bem.	I	λ	Bem.	Rowland	Bem.
2	4829,226				1	4888,433			
2	29,783				1	89,733			
3	29,978				2	90,513			
1	31,709				1	91,417			
1	33,269				2	92,026			
1	34,213				5	94,113			
2	35,447				1	94,911			
2	35,849				1	95,717			
4	36,877				2	96,130			
2	37,292				2	98,498			
1	37,647				3	4900,056			
1	38,571				1	00,385			
1	39,149				2	01,556			
1	39,820				1	01,805	4801,793	000 N	
3	40,976				1	03,874			
1	42,431				1	04,301			
1	42,968				2	04,890			
1	43,239				2	08,235			
2	44,433				2	10,078			
2	45,700				1	11,470			
3	46,765				4	15,091			
2	47,104				2	15,470			
5	48,065				2	15,817			
2	48,431	4848,438	2		1	19,819			
4	50,093				2	24,410			
3	50,387	4850,386	000		1	24,999			
2	50,838				2	28,256	4828,241	000	
2	51,061				2	30,855			
1	52,556				2	36,440			
2	52,822				2	39,287			
2	53,822				1	39,808			
1	55,189				5	43,614	4943,623	0000	
2	55,848				2	43,980			
1	57,540				5	44,780			
1	58,200				2	46,765	4946,778	00	
3	58,903				2	49,693			
2	59,675	4850,667	0000		1	54,213			
1	61,914				1	56,422			
2	62,706				1	58,598			
2	63,407				2	61,640			
1	63,843				1	62,955			
2	65,306				1	65,313			
2	66,554				1	66,535			
2	68,749				2	68,557	4968,569	00	
1	69,824				3	84,590			
1	71,033				2	88,840			
1	72,035				1	89,452			
2	72,418				1	91,161			
1	72,978				3	92,537			
4	74,144				2	94,607			
1	74,490				2	94,863			
1	77,642				2	98,600			
1	79,393				3	5002,039			
1	81,717				2	03,605			
5	82,627								

Die mittlere Genauigkeit meiner Messungen dürfte wohl 0,005 Å nicht überschreiten, wie sich aus den oben angegebenen Normalen ergibt. Außer dem Linienspektrum des Ce sind auch einzelne Banden zu bemerken, so z. B. bei 3801 und 3846, deren Linien aber so gedrängt liegen und von so geringer Intensität sind, daß ein Ausmessen mit der verwandten Dispersion aussichtslos erscheint.

Zum Schlusse möchte ich nicht verfehlen, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Kayser, für die Liebenswürdigkeit, mit der er mir die Anregung zu der vorliegenden Arbeit gab und mit der er mir während der Ausführung immer zur Seite gestanden hat, meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

### Anmerkungen.

- 1) H. Konen, Über die Kruppsche Gitteraufstellung. *Z. f. w. Ph.* **1.** 325 bis 342. 1903.
- 2) H. Kayser, *Handbuch der Spekt.* **1.** Kap. V § 567 und Kap. VI, § 630.
- 3) H. Kayser, Normalen aus dem Eisenspektrum. *Ann. d. Physik.* **3.** 4. Folge.
- 4) H. A. Rowland, A preliminary table of solar spektrum wave-lengths. Chicago 1896.
- 5) Exner und Haschek, Bogenspektren der Elemente, **1** und **2.** 1904.
- 6) Bertram, Die Bogenspektren von Ne und Pr. *Inaug.-Diss.* Bonn 1905.

## Optische Eigenschaften und Elektronentheorie.

### I. Teil.<sup>1)</sup>

Von H. Erfle.

(Nach der Inauguraldissertation vom Verfasser vereinfacht und auszugsweise mitgeteilt;<sup>2)</sup> dort ist auch die Literatur über Theorie und Beobachtungsmaterial vollständiger zitiert.)

Die Elektronentheorie erklärt bekanntlich die Dispersion und Absorption des Lichtes durch das Mitschwingen elektrischer Ladungen; speziell hat P. Drude<sup>3)</sup> den Schluß gezogen, daß die Eigenschwingungen im Ultraviolett hervorgebracht werden durch die negativen Elektronen mit konstantem Verhältnis von Ladung zur Masse  $e/m = 1,5 \cdot 10^7$ , daß dagegen die ultraroten Eigenschwingungen



der positiv geladenen Molekülmasse oder Atomen bzw. Atomgruppen mit positiver Ladung zuzuschreiben sind. Der von Drude aus der Dispersion des Wasserstoffgases berechnete Wert  $e/m = 1,5 \cdot 10^7$  stimmt der Größenordnung nach mit den aus dem Zeemanphänomen und aus Kathodenstrahlversuchen erhaltenen Zahlen für  $e/m$  überein (und mit denen aus Versuchen an  $\beta$ -Strahlen). Drude hat ferner gezeigt, daß es möglich ist, aus der Dispersion einen unteren Grenzwert  $\rho$  für die Gesamtzahl schwingungsfähiger Elektronen mit Eigenschwingungen im Ultraviolett pro Molekül zu berechnen, oder, wenn man eine Annahme über die Anzahl der Eigenschwingungen im Ultraviolett macht, die Zahl  $\rho_e$  der Elektronen mit der Eigenwellenlänge  $\lambda_e$  pro Molekül;<sup>4)</sup> auch gab Drude zwei Formeln an zur Vorausberechnung des den Einfluß der ultraroten Absorption auf den Brechungsindex darstellenden Koeffizienten  $k$  der Dispersionsformel — eine allgemeine Formel unter Annahme von mehreren ultraroten Eigenschwingungen und eine spezielle Formel für  $k$  unter Annahme einer ultraroten Eigenschwingung; die letztere lautet:

$$1) \quad k = 0,296 \cdot 10^8 \cdot d \cdot \frac{\rho_e^2 \cdot \lambda_e^3}{m^2} \quad .^5)$$

Für Flußspat, Sylvin, Steinsalz, Quarz, Schwefelkohlenstoff, Wasser ergab (1) Übereinstimmung mit dem aus Dispersionsmessungen bestimmten Koeffizienten  $k$  der Kettlerschen Dispersionsformel:

$$2) \quad n^2 = -k \lambda^2 + a^2 + \frac{D \lambda_e^3}{\lambda^2 - \lambda_e^2}.$$

Um (1) und die anderen Konsequenzen der Drudeschen Theorie zu prüfen, habe ich die Dispersion dreier Flüssigkeiten (Benzol,  $\alpha$  = Monobromnaphthalin und Methyljodid) im sichtbaren Spektrum nach der „Autokollimationsmethode“ (Abbe gemessen.<sup>6)</sup> Bei dieser wird der Einfallswinkel der Strahlen bestimmter Farbe an der dem Fernrohr zugekehrten Prismenfläche gemessen, der zugehörige Brechungswinkel ist gleich dem brechenden Winkel des Prismas; besonders einfach und genau ist bei der Abbeschen Autokollimationsmethode die Dispersionsmessung mittels der „Dispersionstrommel“; wie ich gezeigt habe,<sup>7)</sup> kommt es bei Berechnung des Grenzwertes  $\rho$  gerade auf eine genaue Dispersionsmessung an, weniger auf die absoluten Werte der Brechungsindizes. Der kleine prinzipielle Fehler der Abbeschen Methode, der daraus entsteht, daß in Wirklichkeit das Zusammenfallen des Spaltbildes mit dem Spalt nicht direkt beobachtet werden kann, weil der Spalt von dem Reflexionsprisma bedeckt ist, gibt bei dem von mir benutzten Zeißschen Spektrometer erst Korrekturen von 5—7 Einheiten der sechsten Dezimale des Brechungsindex. Zur Prüfung der Genauigkeit meiner Dispersions-

messungen habe ich auch das Pulfrichsche Kriterium über die Änderung der Neigungstangente mit abnehmender Wellenlänge verwendet. Nach Pulfrich<sup>9)</sup> gilt nämlich der Satz: „Für alle *durchsichtigen* festen Körper und Flüssigkeiten geht die anfängliche Abnahme der Neigungstangente vom roten zum blauen Ende des Spektrums durch ein Minimum in eine Zunahme über; liegt jedoch dieses Minimum im Ultrarot, dann nimmt die Neigungstangente vom roten zum blauen Ende kontinuierlich zu.“ Die Neigungstangente der Refraktionskurve  $n = f(1/\lambda^2)$  folgt aus

$$(3) \quad \text{tang } \alpha = \frac{n_2 - n_1}{\frac{1}{\lambda_2^2} - \frac{1}{\lambda_1^2}} = \frac{\delta n}{\delta \left( \frac{1}{\lambda^2} \right)}$$

Schon eine graphische Darstellung der Brechungsexponenten als Funktion von  $1/\lambda^2$  zeigte, daß für keine der drei untersuchten Substanzen die abgekürzte Formel  $n = A + B/\lambda^2$  gilt, da die erhaltenen Kurven konkav nach oben waren, also von der Geraden abwichen. Das wird bestätigt durch folgende Tabelle, bei der zur Rechnung nach (3)  $\lambda$  in  $\mu$  gemessen ist.

Tabelle 1.

$n$ für Benzol	$\lambda$ in $\mu$	$10^4 \cdot \text{tg } \alpha$	Mitte des Intervalls in $\mu$	$10^4 \cdot \text{tg } \alpha$	
				$\alpha$ -Monobrom- naphthalin	Methyl- jodid
1,49260	0,768523	82			
1,50238	0,589317	84			
1,50418	0,568565	90	0,630	157	91
1,51286	0,49655	94	0,543	174	97
1,51900	0,460237	101,5	0,479	193	103
1,53318	0,404582		0,437	223	109

Das Minimum der Neigungstangente der Refraktionskurve liegt also für die drei untersuchten Flüssigkeiten im Ultrarot.

Da also hiernach die einfache Cauchysche Formel auf diese Flüssigkeiten nicht angewandt werden darf, so bestimmte ich aus meinen Messungen die Konstanten der Kettlerschen Formel (2), welche eine Abkürzung der allgemeinen Ketteler-Helmholtzschen Dispersionsformel ist:

$$(4) \quad n^2 = b^2 + \sum_h \frac{M_h}{\lambda^2 - \lambda_h^2},$$

wo  $M_h = \mathfrak{R}_h \vartheta_h \lambda_h^2$ .

Ich will zunächst eine Erklärung der vorkommenden Bezeichnungen geben:

$\mathfrak{R}_h$  Zahl der Elektronen bez. positiv geladenen Atome (Atomgruppen) der Gattung  $h$  in 1 ccm.

$\vartheta_h$  „Beweglichkeit“ des Elektrons<sup>9)</sup> ( $\vartheta_h/4\pi$  gibt an, um wieviel ein

Elektron mit der Ladung 1 elektrostatische Einheit durch eine elektr. Kraft 1 [elektrostatisch gemessen] aus der Ruhelage herausgezogen wird).

- $r_h$  Reibungskoeffizient für die Elektronen der Gattung  $h$ .  
 $m_h$  Masse eines Elektrons der  $h$ ten Gattung in Gramm.<sup>10)</sup>  
 $e_h$  die elektromagnetisch gemessene Ladung eines Elektrons.<sup>11)</sup>  
 $\mathfrak{R}_h \vartheta_h = m_h$  Dielektrizitätskonstante der  $h$ ten Elektronengattung.  
 $\lambda_h$  Wellenlänge der Eigenschwingung dieser Elektronen.  
 $M_h$  Atomgewicht der schwingenden positiv geladenen Atomgruppe, d. h. deren Masse  $m_h = M_h \cdot H$ , wo  
 $H$  die absolute Masse eines Atoms Wasserstoff.  
 $M$  das Molekulargewicht der Substanz.  
 $d$  Dichte der Substanz für die Temperatur, bei welcher die Brechungsindizes gemessen sind.  
 $f_h$  Anzahl der Elektronen mit der Eigenwellenlänge  $\lambda_h$ , die pro Molekül vorhanden sind.  
 $f$  Zahl der lose an das Atom (bez. Molekül) gebundenen Elektronen.<sup>12)</sup>  
 $f$  unterer Grenzwert für die *Gesamtzahl* schwingungsfähiger Elektronen mit Eigenschwingungen im Ultraviolett pro Molekül.  
 $v$  Summe der im Molekül enthaltenen Valenzen.  
 $\epsilon = \delta^2 = 1 + \sum \mathfrak{R}_h \vartheta_h$  Dielektrizitätskonstante der Substanz für die betr. Temperatur.  
 $n$  Brechungsindex gegen das Vakuum.<sup>13)</sup>  
 $i$  Wellenlänge des Lichtes im Vakuum.<sup>13)</sup>

Die wichtigsten der von Drude abgeleiteten Beziehungen sind die folgenden:

$$(6) \quad \lambda_h^2 = \pi \cdot \frac{m_h \vartheta_h}{e_h^2},$$

$$(7) \quad \mathfrak{R}_h = \frac{f_h}{H} \cdot \frac{d}{M},$$

$$(8) \quad \pi \frac{M_h}{\lambda_h^4} = \pi \frac{\mathfrak{R}_h \vartheta_h}{\lambda_h^2} = \frac{e_h^2 \mathfrak{R}_h}{m_h} = f_h \cdot \frac{e_h}{m_h} \cdot \frac{e_h}{H} \cdot \frac{d}{M}.$$

Es sei  $e$  das elektromagnetisch gemessene Elementarquantum der Elektrizität; dann ist speziell für die ultravioletten Elektronen, da  $e/H$  aus der Elektrolyse bestimmt ist zu  $0,965 \cdot 10^4$ ,

$$(9) \quad f_v \cdot \frac{e}{m} = 3,26 \cdot 10^{-4} \frac{M}{d} \frac{M_e}{\lambda_v^4} = 3,26 \cdot 10^{-4} \frac{M}{d} \frac{D}{\lambda_v^3}.$$

Zur Berechnung von  $f$  dient die Formel:

$$(10) \quad f = \frac{m}{e} \cdot 3,26 \cdot 10^{-4} \frac{M}{d} \frac{r_1 r_2}{d_{12}},$$

worin

$$(11) \quad r = n^2 - 1 + k\lambda^2; \quad d_{12} = \frac{r_1 - r_2}{\lambda_1^2 - \lambda_2^2};$$

$$r_1 - r_2 = n_1^2 - n_2^2 + k(\lambda_1^2 - \lambda_2^2).$$

Auch an den drei von mir untersuchten Flüssigkeiten hat sich die von Drude aus seiner Theorie gezogene Folgerung bestätigt, daß  $p$  mit wachsender Wellenlänge wächst; und zwar wächst  $p$  um so rascher, je größer die größte Wellenlänge des ultravioletten Absorptionsgebietes ist. Die Größe  $p$  stellt nämlich die Summe der Elektronen im Molekül, welche durch ihre Beweglichkeit überhaupt Einfluß auf die Dispersion haben, mit um so größerer Annäherung dar, bei je größeren Wellenlängen  $\lambda$  die  $r_1, r_2, d_{12}$  gebildet werden, und je geringer die Unterschiede in den Eigenwellenlängen dieser Elektronen sind; aus diesem Grunde hat Drude noch die Grenze berechnet, der sich  $p$  für  $\lambda = \infty$  nähert.<sup>14)</sup>

Ich habe die Drudeschen Gleichungen in verschiedener Weise verwendet. Zunächst habe ich gezeigt,<sup>15)</sup> daß bei bekannter Eigenwellenlänge, Ladung, Masse und Dielektrizitätskonstanten  $\mathfrak{R}_v, \vartheta_v$  einer Elektronengattung auch die Zahl der Elektronen dieser Gattung im Kubikzentimeter,  $\mathfrak{N}_v$ , berechenbar ist mit Benutzung des elektrischen Elementarquantums; außerdem habe ich dort gezeigt, daß die absoluten Werte der Koeffizienten  $r_h$  und  $\vartheta_h$  in (5) berechnet werden können. Man erhält nämlich  $\vartheta_v$  aus (6) mit  $\frac{e}{m} = 1,5 \cdot 10^7$  und  $e = 1,13 \cdot 10^{-20}$ , sodann  $\mathfrak{N}_v$  aus den Konstanten  $D = \mathfrak{R}_v \vartheta_v$  in (2). Die Loschmidtsche Zahl  $N$  (Zahl der Moleküle im Kubikzentimeter eines Gases bei 0° Temperatur und 760 mm Druck) ergibt sich aus  $\mathfrak{N}_v$ , wenn man noch für  $p_v$  eine bestimmte Zahl annimmt;  $p_v = 1$  würde einen oberen Grenzwert für  $N$  ergeben. Dieser Wert für  $N$  folgt bei Gasen, welche bei 0° und 760 mm untersucht sind, direkt aus  $N = \frac{\mathfrak{N}_v}{p_v}$ , während bei Benutzung der Dispersionskonstanten fester und flüssiger Körper zunächst  $H$  aus (7) und  $N$  aus  $\frac{8,985 \cdot 10^{-5}}{2H}$  folgt; man erhält so folgende Grenzwerte<sup>16)</sup> für  $N$  (in Klammern ist der Name der Substanz, deren Dispersionskonstanten benutzt wurden, und der angenommene Wert  $p_v$  angegeben):

$$3,8 \cdot 10^{19} \text{ (H}_2\text{, gasförmig, } p_v = 2\text{); } 2,3 \cdot 10^{19} \text{ (N}_2\text{, gasförmig, } p_v = 6\text{);}$$

$$4,0 \cdot 10^{19} \text{ (H}_2\text{O, flüssig, } p_v = 1\text{); } 4,0 \cdot 10^{19} \text{ (CaF}_2\text{, fest, } p_v = 4\text{).}$$

Aus (9) bestimmte ich  $p_v \cdot e/m$  für Benzol zu  $5,95 \cdot 10^7$ , für  $\alpha$ -Monobromnaphthalin  $5,43 \cdot 10^7$  und bei Methyljodid  $5,15 \cdot 10^7$ . Diese drei Zahlen sind sehr wenig voneinander verschieden und zeigen den Einfluß der chemischen Konstitution fast gar nicht im



Gegensatz zu den Werten  $\rho \cdot e/m$ , für die ich nach (10) und (11) fand:<sup>17)</sup>  $C_6H_6$ :  $16,87 \cdot 10^7$ ;  $C_{10}H_7Br$ :  $22,82 \cdot 10^7$  und  $CH_3I$ :  $12,35 \cdot 10^7$ . Der Berechnung von  $\rho_v$  liegt die willkürliche Annahme<sup>18)</sup> zugrunde, daß nur *eine* ultraviolette Eigenschwingung vorhanden sei, während die Berechnung von  $\rho$  nach (10) und (11) von einer solchen Voraussetzung frei ist. Bei der weiteren Anwendung der Drudeschen Theorie auf chemische Fragen werden daher wohl nur die Werte  $\rho$  in Betracht kommen, zu deren Berechnung die Konstanten der Dispersionsformel und die Anzahl der Absorptionsgebiete im Ultraviolett nicht bekannt zu sein brauchen, sondern nur die Kenntnis der Brechungsindizes für zwei Wellenlängen nötig ist.<sup>19)</sup>

Zur Ermittlung der Größen  $r$  nach (11) soll der *Koeffizient*  $k$  bekannt sein; zum Zwecke der Berechnung von  $\rho$  im blauen Ende des sichtbaren Spektrums kann  $k$  näherungsweise gleich Null gesetzt werden. Was die Bestimmung von  $k$  aus Valenzsumme, Molekulargewicht und Dichte aus der speziellen Formel (1) betrifft, so habe ich gezeigt, daß für Benzol und  $\alpha$ -Monobromnaphthalin (1) viel größere Werte als die Beobachtung ergibt, während (1) für Methyljodid zutreffen scheint.<sup>20)</sup> Nach Drude versagt (1) überdies für die Alkohole, sowie für die Gase und Dämpfe, so daß wohl überhaupt die Gültigkeit von (1) eine sehr beschränkte ist; die andere von Drude gegebene (allgemeine) Formel für  $k$  läßt sich immer in Übereinstimmung mit der Beobachtung bringen,<sup>21)</sup> dasselbe gilt von der von Drude gegebenen Formel<sup>22)</sup> für einen oberen Grenzwert der ultraroten Eigenwellenlängen eines Stoffes:

$$\lambda_r \leq \frac{M}{v_r} \cdot 1,84 \cdot 10^{-4} \sqrt{\frac{\epsilon - n^2}{d}}, \text{ bzw. } \lambda_r \leq \frac{M}{v_r} \cdot 1,84 \cdot 10^{-4} \sqrt{\frac{\epsilon - a^2}{d}}.$$

Die Differenz

$$(12) \quad \epsilon - a^2 = \sum \vartheta_r^2,$$

ist gleich der Summe der Dielektrizitätskonstanten der Ionen, deren Eigenschwingungen im Ultrarot liegen. Wie aus (4), (2) und (12) folgt, ist

$$(13) \quad \lambda_r \leq \sqrt{\frac{\epsilon - a^2}{k}};$$

d. h. (13) gibt einen *oberen* Grenzwert für die *ultraroten Eigenwellenlängen*. Ich fand (13) für Benzol in Übereinstimmung mit Beobachtungen von Julius, Rubens und Aschkinass, für Methyljodid in Übereinstimmung mit Beobachtungen von Iklé; für Bromnaphthalin scheinen keine Absorptionsmessungen im Ultrarot vorzuliegen.

Die Konstante  $\lambda_v$  in (2) ergibt die *ultraviolette Eigenwellenlänge*.<sup>23)</sup> Für Benzol berechnete ich aus meinen Messungen  $\lambda_v =$

179  $\mu\mu$ , aus den Messungen von H. Th. Simon  $\lambda_c = 182,3 \mu\mu$ ; nach J. Pauer hat das Absorptionsspektrum des Benzols im Ultraviolett Maxima bei 262, 255, 249, 243,5 und 238,5  $\mu\mu$ ; dies ist also in Übereinstimmung mit der Theorie.<sup>24)</sup> Für Bromnaphthalin ergab sich aus meinen Dispersionsmessungen  $\lambda_c = 236,4 \mu\mu$ , übereinstimmend mit dem von F. F. Martens bei 228 und 232  $\mu\mu$  beobachteten Reflexionsmaximum. Für Methyljodid habe ich  $\lambda_c = 174,7 \mu\mu$  berechnet; Absorptionsmessungen im Ultraviolett sind nicht vorhanden.

Nach Drude ist die *Abhängigkeit des Grenzwertes  $\rho$  von der Wellenlänge  $\lambda$*  ein Zeichen dafür, daß die untersuchte Substanz mehr als eine Eigenschwingung im Ultraviolett besitzt; ich fand mit Benutzung dieses Kriteriums, daß Benzol,  $\alpha$ -Monobromnaphthalin, Methyljodid und wohl die meisten organischen Verbindungen mehr als eine Eigenschwingung im Ultraviolett besitzen.

Ich komme nun zu meinen *allgemeinen Folgerungen aus der Elektronentheorie des Lichtes*. Aus der Elektronentheorie<sup>25)</sup> in der von Drude und auch von W. Voigt gegebenen Form folgt das allgemeine Formelpaar für die Dispersion und Absorption:<sup>26)</sup>

$$(14) \quad n^2(1 - \kappa^2) = 1 + \sum_h \frac{\mathfrak{R}_h \vartheta_h (\lambda^2 - \lambda_h^2) \lambda^2}{(\lambda^2 - \lambda_h^2)^2 + \mathcal{G}_h^2 \lambda^2}$$

und

$$(15) \quad 2n^2 \kappa = \sum_h \frac{\mathfrak{R}_h \vartheta_h \mathcal{G}_h \lambda^3}{(\lambda^2 - \lambda_h^2)^2 + \mathcal{G}_h^2 \lambda^2},$$

wobei

$$(16) \quad \mathcal{G}_h = \frac{c}{2} r_h \vartheta_h,$$

$$(17) \quad c = 3 \cdot 10^{10} \frac{\text{cm}}{\text{sec}}$$

die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum ist.

Bei Gültigkeit der Dispersionsformeln (14) und (15) folgt für die Wellenlänge  $\lambda = 0$  der Brechungsindex  $n = 1$  und der Absorptionsindex  $\kappa = 0$ ;<sup>27)</sup> dieses Resultat gilt für alle Medien, wobei beliebig viele Absorptionsgebiete im ganzen Spektrum ( $\lambda = 0$  bis  $\lambda = \infty$ ) vorhanden sein dürfen. F. F. Martens<sup>28)</sup> hat schon früher den Brechungsindex für die Wellenlänge  $\lambda = 0$ ,  $n_0$ , berechnet, indem er von der Formel ausging:

$$(18) \quad n^2 = 1 + \sum \frac{m_h \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_h^2}$$

(18) ist identisch mit (4); auch aus (18) folgt  $n_0 = 1$ , Martens jedoch berechnete  $n_0$  aus

$$(19) \quad n^2 = m + \frac{m' \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda'^2} - k \lambda^2,$$

welche Formel mit (2) identisch ist:

$$(20) \quad m' = D = \mathfrak{R}_v \vartheta_v = \frac{M_v}{\lambda_v^3}, \quad \lambda' = \lambda_v, \quad m = 1 + \mathfrak{R}_0 \vartheta_0 = a^2 - D.$$

Die Formel (19) erhält Martens, indem er den Einfluß der kleinen ultravioletten Eigenwellenlängen  $\lambda''$  durch  $m''$  darstellt, wo  $m''$  das erste Glied der Reihe für  $m''(\lambda^2/\lambda^2 - \lambda''^2)$  ist;  $m = 1 + m''$ . Am Schlusse seiner Arbeit berechnet Martens aus (19) die Brechungsexponenten für die Wellenlänge 0 und findet dann natürlich  $n_0 = \sqrt{m}$ , also für verschiedene Substanzen verschiedene Werte; dieses Resultat ist aber nicht richtig, da die Reihenentwicklung von  $\lambda^2/\lambda^2 - \lambda''^2$  nur für  $\lambda''/\lambda < 1$  gilt.

Ist für eine Elektronengattung  $g_h$  bekannt, dann kann aus (16) und (6) auch der *Reibungskoeffizient*  $r_h$  dieser Elektronen berechnet werden, der für die Lehre von der Strahlung von Interesse ist.<sup>29)</sup> Es ist nämlich<sup>30)</sup> nach (16) und (6):

$$(21) \quad r_h = \frac{2g_h}{c \vartheta_h} = \frac{2g_h \cdot \pi \cdot m_h}{c \cdot e_h^2 \cdot \lambda_h^2}.$$

Ich finde hieraus für  $r_h$  im festen Cyanin die Größenordnung  $10^{+6}$  [ $\text{cm}^{-3} \text{sec}^{+1}$ ]; Drude hatte diesen Weg der Berechnung von  $r_h$  aus den Konstanten der Dispersionsformel noch nicht beschritten,<sup>31)</sup> da für Gase die Konstanten von (14) und (15) noch nicht bestimmt sind. Es ist ganz plausibel, daß für feste Körper und Flüssigkeiten  $r_h$  größer ist als für Gase (10—20 nach Drude).

Ich komme jetzt zu meinen *Folgerungen für die Änderung der Größen  $\lambda_h$ , der Elektronenbeweglichkeiten  $\vartheta_h$  und des Koeffizienten  $k$  mit der Temperatur*. Drude bemerkt<sup>32)</sup> im Anschluß an seine Formel (35): „Es müßte, da die Ionen- bzw. Elektronenzahl proportional zur Dichte ist,  $n^2 - 1$  proportional zur Dichte sein.“ Dieser Folgerung kann ich mich nicht anschließen, vielmehr fordert die Elektronentheorie *nicht* die Konstanz von  $n^2 - 1/d$ , denn dann müßten ja die Beweglichkeiten  $\vartheta_h$  und die Eigenwellenlängen  $\lambda_h$  von der Temperatur und vom Druck unabhängig sein; und „es gibt doch nichts Veränderlicheres als ein Absorptionsspektrum“.<sup>33)</sup> Aus (18) bzw. (4) und aus (6) und (7) folgere ich:

$$(22) \quad \frac{n^2 - 1}{d} = \frac{1}{H \cdot M} \sum_h \frac{\rho_h}{\vartheta_h - \pi \frac{m_h}{e_h^2 \lambda^2}}.$$

$H$ , die absolute Masse eines Wasserstoffatoms, ist unveränderlich, ebenso  $m_v = m$ ,<sup>34)</sup>  $e_v = e$  für ein Elektron; außerdem ist für die gleiche Substanz  $M$  und auch wohl  $\rho_h$ <sup>35)</sup> von Temperatur und Druck unabhängig. Die einzige Veränderliche (außer der Wellenlänge  $\lambda$ ) in dem Ausdruck für  $\frac{n^2 - 1}{d}$  wäre hiernach  $\vartheta_h$ . Da nun aber nach

(6)  $\lambda_h^2$  proportional ist mit  $\vartheta_h$ , so folgt aus (22), daß  $\vartheta_h$  und  $\lambda_h$  im Mittel gleichzeitig mit  $\frac{n^2-1}{d}$  zu- oder abnehmen. Über die Veränderlichkeit von  $n^2 - 1/d$  mit der Temperatur liegen sehr viele Beobachtungen vor;<sup>36)</sup> doch wurden hieraus nie bestimmte Schlüsse über die Änderung der  $\lambda_h$  gezogen. Nur C. Pulfrich (und anschließend hieran J. O. Reed) wies zum ersten Male darauf hin, daß die Inkonzanz von

$$\frac{n^2-1}{d}, \quad \frac{n-1}{d}, \quad \frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{1}{d}$$

verursacht ist durch Änderung des Absorptionsvermögens bzw. der Absorptionswirkung mit der Temperatur. Außerdem hat W. Voigt<sup>37)</sup> die Veränderung der optischen Eigenschaften ponderabler Körper durch mechanische und thermische Deformation behandelt auf Grund der Elektronentheorie; er benutzt ebenfalls die Dispersionsformeln (14) und (15), nur in anderer Bezeichnung; in meiner Dissertation<sup>38)</sup> habe ich die von Voigt gezogenen Schlüsse kurz zusammengestellt, da Voigt am Schlusse seiner Abhandlung keine Zusammenfassung der von ihm gefundenen wichtigen Resultate gibt. Allerdings lassen sich, wie ich in meiner Dissertation gezeigt habe, mehrere der von W. Voigt gefundenen Resultate einfacher entwickeln,<sup>39)</sup> ohne Einführung von neuen Parametern an die an Koeffizienten schon ziemlich reiche Dispersionstheorie. Ich lasse einen Auszug aus Tabelle 1 meiner Dissertation folgen, und zwar die von mir nach Beobachtungen von Landolt bzw. Wüllner berechneten Werte des Quotienten  $n^2 - 1/d$  für Wasser und Schwefelkohlenstoff:

Tabelle 2.

Wasser				Schwefelkohlenstoff		
	$H_\alpha$	$H_\beta$	$H_\gamma$		$H_\beta$	$H_\gamma$
15°	0,77381	0,78989	0,79874	10°	1,3754	1,4349
20°	0,77322	0,78929	0,79803	20°	1,3702	1,4294
30°	0,77251	0,78828	0,79688			

Ich fand so, daß  $n^2 - 1/d$  für 12 und wohl für *alle* durchsichtigen Flüssigkeiten abnimmt<sup>40)</sup> mit steigender Temperatur, in dem Intervall von 10° bis 30°, oft auch in größeren Intervallen. Hieraus folgt dann, daß *in diesem Temperaturintervall die Beweglichkeit der Elektronen in durchsichtigen Flüssigkeiten im Mittel abnimmt mit steigender Temperatur (bei konstantem Druck)*, d. h. die quasi-elastischen Kräfte nehmen zu.<sup>41)</sup> Gleichzeitig folgt aus diesem Verhalten der Flüssigkeiten, daß *in diesem Temperaturintervall<sup>42)</sup> eine Temperatursteigerung (unter konstantem Druck) Verschiebung der*

Absorptionsstreifen  $\lambda_h$  im Ultraviolett (und Ultrarot) nach der Seite der kleinen Wellenlängen bewirkt. Es ist jedoch nicht ausgeschlossen, daß auch bei einigen<sup>43)</sup> Elektronengattungen die Beweglichkeit zunimmt. Meine Schlüsse sind nur gezogen für die Eigenschwingungen der negativen Elektronen im Ultraviolett, eventuell für die positiv geladenen Atomgruppen mit Eigenschwingungen im Ultrarot. Aus (22) kann also kein Schluß auf die Veränderung der Eigenwellenlängen im sichtbaren Spektrum mit der Temperatur gezogen werden, da (22) im sichtbaren Spektrum nicht mehr gilt, wenn intensive Absorption in demselben auftritt, dann muß eben (14) und (15) angewandt werden. Dagegen gilt auch dann noch Formel (6), solange die Reibungskoeffizienten der Elektronengattungen im sichtbaren Spektrum klein sind. Nach Drude<sup>44)</sup> ist es sehr wahrscheinlich, daß auch die Absorptionsstreifen im sichtbaren Spektrum durch die Eigenschwingungen der negativen Elektronen entstehen. Eine naheliegende Annahme ist die, daß sich die negativen Elektronen mit Eigenschwingungen im sichtbaren Spektrum bezüglich der Änderung der quasielastischen Kräfte und damit auch bezüglich der Verschiebung der Absorptionsstreifen mit der Temperatur qualitativ gerade so verhalten wie die negativen Elektronen mit Eigenschwingungen im Ultraviolett. Zeigen einige Flüssigkeiten das entgegengesetzte Verhalten, nämlich bei Temperatursteigerung Verschiebung der Absorptionsstreifen im sichtbaren Spektrum nach der Seite der längeren Wellen, so widerspricht dies nicht der Dispersionstheorie; zwei Umstände können das Verhalten solcher Flüssigkeiten erklären: Entweder trifft die im vorhergehenden Satze enthaltene willkürliche Annahme nicht zu, oder es muß auch die Veränderlichkeit der Reibungskoeffizienten  $r_h$  mit der Temperatur berücksichtigt werden.

Bei festen Körpern ist bei Betrachtung der Änderung von  $n^2 - 1/d$  die Reduktion auf das Vakuum notwendig. Zur Betrachtung der Änderung von  $n^2 - 1/d$  für feste Körper mit der Temperatur wählte ich die sehr genauen Versuche von Pulfrich<sup>45)</sup> und fand, daß die festen Körper sich bezüglich der Änderung von  $\frac{n^2 - 1}{d}$  mit der Temperatur gerade umgekehrt verhalten wie die Flüssigkeiten.<sup>46)</sup> *Bei den festen Körpern bewirkt eine Temperaturerhöhung unter konstantem Druck im Mittel eine Zunahme der Elektronenbeweglichkeit und eine Verschiebung der Absorptionsstreifen im Ultraviolett (und Ultrarot) nach größeren Wellenlängen.*

Für den Koeffizienten  $k$  der Formel (2) folgt aus dem Vergleich von (2) mit (4):

$$(24) \quad k = \sum \frac{\mathfrak{R}_r \vartheta_r}{\lambda_r^3} = \sum \frac{e_r^2 \rho_r}{n m_r H \cdot M} \cdot d = \frac{0,296 \cdot 10^8}{M_1 d} \sum \frac{v_r^2 \rho_r}{M_r}, \quad (47)$$

woraus folgt, daß  $k$  bei Dichteänderungen sich derart ändert, daß immer Proportionalität zwischen  $k$  und der Dichte  $d$  besteht:  $\delta k/k = \delta d/d$ ; bei festen Körpern kann also  $k$  praktisch als von der Temperatur unabhängig angesehen werden, während man für Flüssigkeiten bei größeren Temperaturdifferenzen die Veränderlichkeit von  $k$  berücksichtigen muß.

Die hier mitgeteilten Schlüsse über die Verschiebung<sup>48)</sup> der Absorptionsstreifen mit der Temperatur stimmen mit den von C. Pulfrich sowie F. F. Martens und F. J. Micheli gezogenen Schlüssen überein und dienen zu deren Ergänzung.<sup>49)</sup> Auch werden diese Folgerungen aus der Dispersionstheorie durch die Absorptionsmessungen von J. Koenigsberger<sup>50)</sup> an festen Körpern bestätigt. Koenigsberger hat angegeben, daß die Absorptionsbanden der Flüssigkeiten<sup>51)</sup> und Gase dasselbe Verhalten zeigen wie die der festen Körper. Auch dies widerspricht nach meinen früheren Erörterungen nicht der Theorie; insbesondere dann, wenn die untersuchten Flüssigkeiten *Lösungen* von Farbstoffen waren, so daß die Absorption durch den in einer durchsichtigen Flüssigkeit gelösten Farbstoff, also einen bei der betreffenden Temperatur ursprünglich festen Körper, bedingt ist. Von Interesse wären quantitative Absorptionsmessungen an durchsichtigen Substanzen im Ultraviolett zur Ermittlung der Änderung von  $\lambda_v$  mit der Temperatur; dadurch wäre dann eine direkte Prüfung der Theorie möglich. Jedenfalls ist der aus (22) für die Änderung der Werte  $\lambda_v$  gezogene Schluß von größerer Sicherheit als die direkte Berechnung von  $\lambda_v$  aus (2), bei der doch immer eine Annahme über die Anzahl der ultravioletten Absorptionsgebiete gemacht wird.

### Anmerkungen.

1) Dieser I. Teil wird vornehmlich die Interessen des Physikers berücksichtigen; im II. Teil wird besonders der Zusammenhang zwischen der auf die Dispersion angewandten Elektronentheorie und der chemischen Konstitution des Moleküls behandelt werden.

2) Mit einigen Zusätzen.

3) P. Drude, *Optische Eigenschaften und Elektronentheorie*, *Ann. d. Phys.* **14**, I. Teil 677—725, II. Teil 936—961. 1904; vgl. auch diese Zeitschr. **3**, Heft 1, 1905.

4) Der Index  $r$  soll sich auf ultrarote, der Index  $v$  auf ultraviolette Eigenschwingungen beziehen.

5)  $d$  Dichte,  $v$  Summe der Valenzen im Molekül,  $M$  Molekulargewicht.

6) Diss. p. 40—46; als Lichtquelle elektrische Bogenlampe, deren ausgehöhlte positive Kohlen mit Metallsalzen gefüllt wurden.

7) Diss. p. 77, 78.

8) C. Pulfrich, *Wied. Ann.* **45**, 647—651, 665. 1892; nach dem Vorgang von Sellmeyer, *Pogg. Ann.* **143**, 272. 1871.

9) Die Bezeichnung von  $\mathcal{G}_\lambda$  als „Beweglichkeit“ rührt her von Drude (z. B.

Auszug aus der Abhandlung: Opt. Eigensch. u. Elektronentheorie in dieser Zeitschr. 3. Heft 1. 1905) Bei den Messungen an ionisierten Gasen versteht man unter „Ionenbeweglichkeit“ die Ionengeschwindigkeit für das Potentialgefälle 1.

10) Die Größen  $m_h$ ,  $\vartheta_h$ ,  $r_h$  sind wesentliche Konstanten in der Bewegungsgleichung eines Elektrons der  $h$ ten Gattung, die ich der Vollständigkeit halber hier anführen will (P. Drude, Lehrb. d. Optik, p. 364, 2. Aufl., 1906):

$$(5) \quad m_h \frac{\partial^2 \xi_h}{\partial t^2} = e_h' N - 4\pi \frac{e_h'^2}{\vartheta_h} \xi_h - r_h e_h'^2 \frac{\partial \xi_h}{\partial t}.$$

Das zweite Glied auf der rechten Gleichungsseite bezeichnet eine quasielastische Kraft, das dritte Glied eine Reibungskraft.

$e_h'$  ist die elektrostatistisch gemessene Ladung eines Elektrons.

$N$  die elektrostatistisch gemessene mittlere elektrische Feldstärke im Äther zwischen den Ionen.

11)  $e_h$  wird an Stelle von  $e_h'/c$  eingeführt beim Übergang von

$$\frac{T_h^2}{4\pi^2} = \frac{m_h \vartheta_h}{4\pi e_h'^2} \quad \text{zu} \quad \lambda_h^2 = c^2 \cdot T_h^2 = \pi \frac{m_h \vartheta_h}{e_h^2}$$

( $T_h$  ist die Eigenschwingungsdauer; Gl. für  $\lambda_h^2$  Drude, l. c. p. 680 unten).

12) P. Drude, l. c. p. 719.

13) In den meisten Fällen genügt es, an Stelle dieser mit dem Brechungsindex gegen Luft und mit den in Luft gemessenen Wellenlängen zu rechnen.

14) Dies ist möglich, wenn die Konstanten der Dispersionsformel (2) oder (4) bekannt sind.

15) Ann. d. Phys. 23. 594—598. 1907.

16) Die direkte Bestimmung von  $H$  aus  $\frac{c}{H}$  und  $c$  liefert für  $N$  bekanntlich den exakten Wert  $3,84 \cdot 10^{19}$ ; diese Berechnung von  $N$  aus der Elektrolyse ist natürlich einfacher als die Berechnung eines Grenzwertes für  $N$  aus den Dispersionskonstanten. — Anmerkung bei der Korrektur: Vgl. auch H. Erfle, Ann. d. Phys. (4) 24. 709, 710. 1907.

17) Unter Benutzung des Intervalls  $H_T H_B$ .

18) Dies zeigt der Vergleich von (2) und (4).

19) Näheres in dem folgenden II. Teil der Arbeit. Die Gleichungen (9) und (10) folgen auch aus der Lorentz'schen Theorie der Dispersion; hiervon kann man sich überzeugen durch Benutzung der von Drude, Ann. d. Phys. (4) 14. 1904 gegebenen Formeln: p. 680 (4), p. 681 (6), p. 683 (7) und p. 695—696.

20) Auch für Schwefelkohlenstoff ergibt (1) zu große Abweichung von der Beobachtung.

21) Soweit sich dies bis jetzt entscheiden läßt.

22) Vgl. meine Diss. p. 55, 59, 60;  $e_r = v_r \cdot e$ .

23) Eigentlich nur einen unteren Grenzwert für die größte ultraviolette Eigenwellenlänge; Drude, l. c. p. 698 oben.

24) Doch ist dazu zu bemerken, daß die Absorptionsbeobachtungen von Pauer sich nicht bis zur Wellenlänge  $179 \mu\mu$  erstreckten, daß also noch nicht beobachtet ist, ob bei  $179 \mu\mu$  starke Absorption vorhanden ist oder nicht.

25) Aus Formel (18) in Drudes Lehrbuch der Optik, 2. Aufl., 1906, p. 368.

26) Literaturangaben zur Dispersionstheorie in der Diss. p. 14; die in Kayser's Handbuch der Spektroskopie, I. Bd., Leipzig, p. 330, 1900, angegebenen Dispersionsformeln entsprechen der älteren Kettlerschen Theorie (Wied. Ann. 12. 364. 1881. und 30. 300. 1887) und stimmen mit den Formeln (14) und (15) nicht streng überein.

27) Vgl. meine Diss. p. 15.

28) F. F. Martens, Ann. d. Phys. 6. 611—613, 639. 1901. Näheres in meiner Diss. p. 15—17.

29) P. Drude leitet in seinem Lehrbuch der Optik, 2. Aufl., p. 523—527. 1906 auf verschiedenen Wegen Grenzwerte für  $r_h$  in Gasen ab und findet den Wert 10—20.

30) Vgl. meinen Aufsatz in den Ann. d. Phys. **23**, 595, Anm. 1.

31) Man kann jedoch aus dem von Drude (Zur Ionenlehre der Metalle, Physik. Ztschr. **1**, 161—165, 1900) angegebenen  $v_1 = 5,6 \cdot 10^{10}$  auch  $r_h$  berechnen, da ja dem von Drude benutzten Gliede  $\frac{1}{v_1} \frac{\partial \xi}{\partial t}$  das Glied  $r_h e_h'^2 \frac{\partial \xi_h}{\partial t}$  in (5) entspricht; aus diesem Werte  $v_1$  berechne ich mit  $e_h' = 3,4 \cdot 10^{-10}$   $r_h = \text{ca. } 10^{+8}$ , was mit dem oben von mir auf andere Weise erhaltenen Resultat der Größenordnung nach übereinstimmt.

32) Drudes Lehrbuch der Optik, 2. Aufl., p. 380. 1906; der Formel (35) bei Drude entspricht hier die Formel (4) bzw. (18).

33) Vgl. Kaysers Spektroskopie, III. Bd., p. 73, Leipzig 1905.

34)  $m$  ist unveränderlich, solange die Elektronengeschwindigkeit klein ist, relativ zur Lichtgeschwindigkeit.

35) Solange nicht Dissoziationen in Betracht kommen.

36) Vgl. meine Diss. p. 26, 27.

37) W. Voigt, Ann. d. Phys. **6**, 459—505, 1901; vgl. auch F. Pockels, Ann. d. Phys. **7**, 768—770, 1902 und R. A. Houston, Ann. d. Phys. **21**, 535 bis 573, 1906.

38) p. 36—40.

39) Aus (22) und den auf (22) folgenden Bemerkungen.

40) Und zwar um so mehr, je kleiner die Wellenlänge ist, entsprechend (22) und (23):

$$(23) \quad \frac{n'^2 - 1}{d'} - \frac{n^2 - 1}{d} = H \cdot M \sum \left( \frac{f_h (\vartheta_h' - \vartheta_h)}{\vartheta_h - n \frac{m_h}{e_h'^2 \lambda^2}} \right)^2 \vartheta_h^2$$

41) Gleichung (5).

42) Bei hohen Temperaturen kann eventuell der umgekehrte Fall eintreten.

43) Etwa bei den ultraroten (Atomgruppen mit positiver Ladung).

44) P. Drude, Ann. d. Phys. **14**, 724, 725, 958, 1904.

45) C. Pulfrich, Wied. Ann. **45**, 609—665, 1892.

46) Auch hier gilt ähnliches wie Anm. 40.

47) Dies ist die auf p. 101 erwähnte allgemeine Formel für  $k$ ;  $e_r = v_r \cdot e$ .

48) Über die theoretische Abhängigkeit der *Breite* der Absorptionsstreifen von der Dichte vgl. Drudes Lehrbuch der Optik, 2. Aufl., p. 382, 1906, und Winkelmanns Handbuch der Physik, 2. Aufl., VI. Bd., p. 1327, Anm. 5, 1906, sowie die Abhandlungen von M. Planck, Berl. Ber. 470, 1902; 480, 1903; 740, 1904; 382, 1905. — *Anmerkung bei der Korrektur*: In einem in den Verhandl. d. dtsch. physikal. Gesellsch. (1908) erscheinenden Aufsätze „Zur anomalen Dispersion der Metaldämpfe“ habe ich die Dispersion und Absorption in einem Absorptionsstreifen eines gas- oder dampfförmigen Körpers behandelt nach der Drudeschen, Planckschen und Lorentz-schen Theorie.

49) Vgl. meine Diss. p. 32, 33.

50) J. Koenigsberger, Ann. d. Phys. **4**, 796—810, 1901.

51) J. Koenigsberger, l. c. p. 805 unten; die Flüssigkeiten waren wahrscheinlich Lösungen; vgl. Ann. d. Phys. **4**, 803, Anm. 2.

München, Physikal. Institut der techn. Hochschule,

Oktober 1907.

(Eingegangen am 24. Oktober 1907.)

Für die Redaktion verantwortlich: Prof. K. Schaum in Marburg a. L.



# Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie

VI. Band.

1908.

Heft 4.

## Beiträge zur Kenntnis der ultraroten Emissionsspektren der Alkalien.

Von A. Bergmann.

Mit 3 Figuren im Text und 1 Tafel.

### I. Einleitung.

Historisches. Untersuchungsmethoden im Ultrarot.

Die Existenz ultraroter Strahlen wurde im Jahre 1800 von W. Herschel mit dem Thermometer, im Jahre 1824 von Seebeck mit der Thermosäule im Sonnenspektrum nachgewiesen. Seitdem sind mannigfache Untersuchungen im ultraroten Sonnenspektrum angestellt worden. Es seien nur einige Forscher erwähnt, die nach verschiedenen Methoden Wellenlängen Fraunhoferscher Linien im Ultrarot bestimmt haben:

Sir J. F. W. Herschel,<sup>1)</sup> Fizeau und Foucault,<sup>2)</sup> Lamansky,<sup>3)</sup> Mouton,<sup>4)</sup> Abney,<sup>5)</sup> Langley,<sup>6)</sup> E. Becquerel,<sup>7)</sup> H. Becquerel,<sup>8)</sup> Draper,<sup>9)</sup> Lommel.<sup>10)</sup>

Viel weniger zahlreich sind die Arbeiten über die ultraroten Spektren der Metalle, speziell der Alkalimetalle, die für die vorliegende Untersuchung besonders interessieren. Hier sind nur zu nennen: Abney,<sup>11)</sup> H. Becquerel,<sup>12)</sup> Snow,<sup>13)</sup> Lewis<sup>14)</sup> und

1) J. F. W. Herschel, Phil. Trans. **I.** 52. 1840.

2) H. Fizeau et L. Foucault, Compt. rend. **25.** 447. 1847.

3) Lamansky, Pogg. Ann. **146.** 207. 1872. Auch: Phil. Mag. **43.** 282. 1872.

4) Mouton, Compt. rend. **89.** 298. 1879.

5) Abney, Phil. Trans. **II.** 653. 1880; 457. 1886.

6) Langley, Phil. Mag. (5.) **26.** 511. 1888.

7) E. Becquerel, Compt. rend. **77.** 302. 1873.

8) H. Becquerel, Compt. rend. **96.** 123. 1883; **99.** 417. 1884.

9) J. W. Draper, Phil. Mag. (5.) **11.** 157. 1881.

10) Lommel, Wied. Ann. **40.** 681. 687. 1890.

11) Abney, Phil. Mag. (5.) **7.** 316. 1879; Proc. Roy. Soc. **32.** 443. 1881.

12) H. Becquerel, Compt. rend. **97.** 71. 1883; **99.** 374. 1884; Ann. de chim. et de phys. **30.** 5. 1883.

13) B. W. Snow, Wied. Ann. **47.** 208. 1892.

14) E. P. Lewis, Astrophys. Journ. **2.** 1. 1895. Auch E. P. Lewis and E. S. Ferry, Astron. and Astrophys. **13.** 747. 1894.

H. Lehmann<sup>1)</sup>); über deren Arbeiten sollen unten einige Bemerkungen folgen.

In der Hauptsache sind es drei verschiedene Wirkungen der ultraroten Strahlen, die zu ihrem Nachweis gebraucht werden, nämlich:

1. die chemische Wirkung,
2. die Wärmewirkung,
3. die Fähigkeit, Phosphoreszenz zu vernichten.

Auf diese Eigenschaften gründen sich die folgenden Methoden, die zur Bestimmung von Wellenlängen im Ultrarot gedient haben:

1. Die direkte Photographie mit besonders präparierten Platten oder mit gewöhnlichen Trockenplatten, die mittels optischer Sensibilatoren für Ultrarot empfindlich gemacht sind.

2. Die Beobachtung des Wärmespektrums mit dem Bolometer oder Radiomikrometer.

3. Die phosphorographische Methode, allein oder kombiniert mit der photographischen.

Abney ist der erste und einzige Experimentator, der guten Erfolg bei der Herstellung von besonderen photographischen Platten für Ultrarot zu verzeichnen hatte. Seine Platten erlaubten ihm das Sonnenspektrum bis zur Wellenlänge  $2700\ \mu\mu$  zu photographieren. Abney hat auch gewöhnliche, für Ultrarot sensibilisierte Platten benutzt. Er konnte damit indes nur bis zur Wellenlänge  $860\ \mu\mu$  ins Ultrarot vordringen, und zwar bei der Untersuchung einiger Metallspektren.

Mit für Ultrarot sensibilisierten Platten arbeitete vor allem H. Lehmann. Seine Untersuchungen (mit gewöhnlichem Gitter) erstrecken sich auf die ultraroten Spektren der Alkalimetalle, der Erdalkalien und des Eisens und sind bis jetzt die umfangreichsten und eingehendsten, die über ultrarote Metallspektren vorliegen. Neuerdings sind die Messungen zum Teil von Hermann<sup>2)</sup> mit Konkavgittern wiederholt worden.

Die direkte Photographie ist sicherlich die objektivste und genaueste Methode für spektrale Messungen. Doch hat sie für den ultraroten Teil des Spektrums den großen Nachteil; daß sie oft stundenlange Belichtung erfordert, ferner, daß ihr Wirkungsbereich sich kaum bis zur Wellenlänge  $1000\ \mu\mu$  erstreckt.

1) H. Lehmann, Alkalien, *Drud. Ann.* **IV**/5. 633. 1901; Erdalkalien, **IV**/8. 643. 1902; Eisen, **IV**/9. 1330. 1902.

2) H. Hermann, Messung der Wellenlängen roter Linien in einigen Bogenspektren. *Inaug.-Diss.* Tübingen 1904.

Weiter kommt man mit dem Bolometer und dem Radiomikrometer durch Beobachtung des Wärmespektrums. Diese Meßmethoden besitzen indes, das sei vorweg bemerkt, den allgemeinen Nachteil, daß die Lage feiner Spektrallinien durch Bestimmung der Kulminationspunkte der Energiekurve ermittelt werden muß, wobei der mittlere Fehler gegenüber den photographischen Messungen recht beträchtlich ist.<sup>1)</sup>

Das Bolometer, das Langley konstruiert hat, ist zur Beobachtung von ultraroten Emissionsspektren nur von Snow sowie von Lewis und Ferry benutzt worden. Die Resultate der letzteren sind von keinem Belang. Snow untersuchte mit dem Bolometer die Spektren der Alkalimetalle bis zur Wellenlänge  $1800\ \mu\mu$  unter Verwendung eines kalibrierten Prismas. Er fand zahlreiche Linien. Die Ergebnisse seiner Messungen sind jedoch sehr ungenau, weil er infolge zu geringer Dispersion keine Doppellinien trennen konnte und außerdem wegen der mangelhaften Achromasie seiner Objektive die ultraroten Linien sehr breit und unscharf erhielt.<sup>2)</sup>

Das bolometrische Verfahren ist sehr umständlich, wenigstens bei Linienspektren. Man muß das ganze Spektrum durchmessen, um eventuell an einigen Stellen Erhebungen der Emissionskurve zu erhalten, die dann Spektrallinien darstellen. Die Messung wird dabei durch die Inkonzanz der Lichtquellen und durch die fortwährend vor sich gehende Wanderung des Galvanometernullpunktes erschwert.

Bei Verwendung des Radiomikrometers ist ebenfalls zur Aufindung von Linien eine Durchmessung des ganzen Spektrums erforderlich. Sein Vorzug gegenüber dem Bolometer besteht darin, daß es gegen äußere Einflüsse unempfindlich ist, sein Nachteil darin, daß es nicht wie das Bolometer frei durch das Spektrum hindurch bewegt werden kann, sondern feste Aufstellung verlangt, während Spalt und Lichtquelle bewegt werden müssen.

Mit dem Radiomikrometer erzielte Lewis infolge der größeren Empfindlichkeit desselben weit genauere Messungsergebnisse als mit dem Bolometer. Er hat allerdings nur die Wellenlängen von einigen wenigen Linien in Metallspektren, die mit einem Konkavgitter erzeugt wurden, ermittelt. Die längste von ihm gemessene Wellenlänge beträgt  $1150\ \mu\mu$  im Spektrum des Thalliums.

1) E. P. Lewis, l. c. 20.

2) B. W. Snow, l. c. 244. Auch Abney klagt über ungenügende Achromasie seiner Objektive im Ultrarot. Phil. Trans. II. 658. 1880.

Die phosphorographische Methode ist allein von E. und H. Becquerel angewendet worden. Als besonders hierzu geeignete Substanz fand E. Becquerel<sup>1)</sup> die grünphosphoreszierende *Sidotblende*, ein durch Eisen verunreinigtes Zinksulfid. Mit Hilfe dieses Phosphors hat er Fraunhofersche Linien im ultraroten Sonnenspektrum festgestellt. Später untersuchte sein Sohn H. Becquerel das Sonnenspektrum noch weiter, ferner eine Reihe von Emissionsspektren, darunter diejenigen des Kaliums und Natriums. In den Metallspektren fand er Linien bis etwa zur Wellenlänge  $1300\ \mu\mu$ .

Bei der geringen Lichtstärke des Verfahrens ist es nicht zu verwundern, daß seine okularen Messungen ziemlich ungenau ausfielen und von späteren Beobachtern nur zum Teil bestätigt werden konnten.

Viel zuverlässiger wurde die Methode dadurch, daß Draper<sup>2)</sup> sie mit der photographischen vereinigte. Er brachte die phosphoreszierende Platte, nachdem sie einige Zeit dem Spektrum ausgesetzt war, einfach in Kontakt mit einer photographischen Trockenplatte, die nach Entwicklung und Fixierung ein deutliches Spektrogramm zeigte, das in Muse ausgemessen werden konnte.

Dieses Verfahren war jedoch zunächst allein bei Anwendung von blau leuchtenden Körpern, wie die Balmaische *Leuchtfarbe*, zulässig, welche letztere aber nach Lommel<sup>3)</sup> nur bis  $950\ \mu\mu$  wirksam ist. Für die weiterreichende, grünleuchtende *Sidotblende* gab es damals noch nicht genügend empfindliche Platten, wie sie heute im Handel zu haben sind.

Zur Untersuchung von ultraroten Metallspektren ist die von Draper erfundene Methode gegenüber der reinen Photographie und den Beobachtungen mit Bolometer oder Radiomikrometer sehr einfach und bequem. Zwar erzielt man — das zeigt sich später — keine so große Genauigkeit, wie sie die photographische Methode ermöglicht. Doch kann man mit ihr weiter ins Ultrarot vordringen.

Denn nach der Arbeit von Dahms<sup>4)</sup> gelingt es, mit Hilfe des Zinksulfids das Spektrum bis zur Wellenlänge  $1300\ \mu\mu$  zu fixieren, nach den neuesten Beobachtungen von H. Lehmann<sup>5)</sup> sogar bis etwa  $2000\ \mu\mu$ .

1) E. Becquerel, Compt. rend. **63**. 142. 1866.

2) Draper, l. c. 160.

3) Lommel, Wied. Ann. **40**. 685. 1890.

4) A. Dahms, Beiträge zur Kenntnis von Erscheinungen der Phosphoreszenz. Habilitationsschrift. Leipzig 1903. Im Auszug: Drud. Ann. **13**. 425. 1904.

5) H. Lehmann, Spektrograph für Ultrarot. Zeitschrift für Instrumentenkunde. **XXVI**. 354.

Auf dem eben beschriebenen phosphorographischen Wege hat auch H. Lehmann zuerst in den prismatischen Spektren des Natriums, Kaliums, Rubidiums und Cäsiums Linien bis etwa zur Wellenlänge  $1700\ \mu\mu$  festgestellt.<sup>1)</sup> Allerdings erschienen die Linien außerordentlich unscharf, weil das benutzte optische System für Ultrarot nicht korrigiert war. Inzwischen ist von H. Lehmann ein Objektiv für einen Spektrographen berechnet worden, mit welchem eine scharfe Abbildung des ultraroten Spektrums bis etwa  $2000\ \mu\mu$  erzielt wird.<sup>2)</sup>

Der Zweck der vorliegenden Arbeit, die auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Dr. H. Lehmann im physikalischen Institut ausgeführt wurde, ist der, unter Verwendung dieser Objektive die ultraroten Emissionsspektren der Alkalimetalle phosphorographisch mittels des Zinksulfids genauer zu untersuchen und, da dies von theoretischem Interesse ist, Wellenlängenmessungen mit möglichst großer Genauigkeit auszuführen.

## II. Apparate und Hilfsmittel.

### 1. Der Spektrograph.

Der benutzte Spektrograph besteht aus Spaltrohr, dispergierendem Teil und Kamera. Er unterscheidet sich von den üblichen Spektrographen durch die besonderen Eigenschaften der verwendeten Linsen. Die Objektive des Kollimators und der Kamera sind vollständig gleich. Wie erwähnt, sind sie von H. Lehmann speziell zu dem Zwecke berechnet worden, genauere Messungen im ultraroten Spektralgebiete, etwa bis zur Wellenlänge  $2000\ \mu\mu$  zu ermöglichen. Die Konstruktionsdaten der Objektive sind von H. Lehmann<sup>3)</sup> ausführlich veröffentlicht worden, so daß ich mich hier kurz fassen kann. Nur einige wichtige Eigenschaften, die für die Untersuchung von besonderer Bedeutung sind, möchte ich hervorheben.

Die Objektive bestehen aus einer einfachen Kombination einer Kron- und Flintglaslinse, und zwar Kron voraus. (Fraunhofer-scher Typus des Fernrohrobjektivs). Die Öffnung beträgt  $40\ \text{mm}$ ,

1) Physikal. Zeitschrift **5**. 823. 1904.

2) H. Lehmann, Spektrograph für Ultrarot. Zeitschrift für Instrumentenkunde. **XXVI**. 357.

3) W. Ritz, Zur Theorie der Serienspektren. Drud. Ann. **IV**/12. 264. 1903

4) H. Lehmann, Über einen Spektrographen für Ultrarot. Zeitschrift für Instrumentenkunde. **XXVI**. 359. 1906.

die Brennweite ist zu 360 mm angenommen, so daß sich eine Helligkeit von  $\frac{1}{9}$  ergibt, was für Spektrographen eine mehr als mittlere Lichtstärke bedeutet. Für die phosphorographische Methode ist aber gerade eine besonders große Lichtstärke erforderlich, wenn das Verfahren von Erfolg begleitet sein soll. Die Objektive sind so korrigiert, daß bei scharfer Einstellung einer im sichtbaren Rot liegenden Linie, etwa der in den Spektren aller Alkalien auftretenden Lithiumlinie  $\lambda = 670,8 \mu\mu$ , die Linien in dem Intervalle 670—1500  $\mu\mu$  und darüber hinaus mit einer genügenden Schärfe erscheinen, so daß die Messungsgenauigkeit sämtlicher Linien eine gute genannt werden kann.

Zur Herstellung des Spektrographen wurde ein Abbesches Spektrometer des Instituts verwendet. Spaltröhre und Beobachtungsfernrohr wurden abgeschraubt und durch ein Kollimatorrohr und eine hölzerne Kamera mit den eben beschriebenen Objektiven ersetzt. Die Kasette der Kamera wurde so eingerichtet, daß die Phosphoreszenzplatten, über die an späterer Stelle zu berichten ist, leicht und schnell eingesetzt und herausgenommen werden konnten, was für das Verfahren unerlässlich ist.

Als dispergierende Mittel dienten zwei sehr stark brechende Prismen, allein oder in Verbindung mit einem Gitter. Die Prismenflächen sind von solcher Größe, daß die Prismen in der Minimumstellung für Rot das aus dem Kollimator austretende parallele Lichtbündel vollständig aufnehmen. Der brechende Winkel jedes Prismas beträgt  $60^\circ$ . Die Gläser stammen aus der Fabrik Schott & Genossen in Jena. Das eine Prisma ist der optischen Sammlung des Instituts entnommen; es besteht aus schwerstem gelben Flintglase. Das andere gleiche Prisma überließ mir freundlichst die Firma Carl Zeiß in Jena.

Die Prismen hatten einesteils den Zweck, die gewöhnlichen Linienspektren der Alkalien zu erzeugen, anderenteils dienten sie als Lichtfilter bei den Gitteraufnahmen.

Die Gitter sollten Normalspektren liefern, aus denen die Wellenlängen einiger ultraroter Linien bestimmt werden konnten.

Da die sonst üblichen Gitter mit kleiner Gitterkonstante, etwa solche, die 600 Striche pro 1 mm besitzen, hier vollständig unbrauchbar sind, weil nämlich ihre Gitterkonstante bereits kleiner ist als die zu beugenden Wellen, so mußten gröbere Gitter in Betracht gezogen werden. Zunächst versuchte ich zwei Gitter mit 90 bzw. 110 Strichen pro Millimeter. Beide erwiesen sich jedoch als ungeeignet,

da sie trotz der relativ kleinen Dispersion zu lichtschwach waren. Sodann arbeitete ich mit einem groben, aber lichtstarken Drahtgitter, Gitterkonstante 0,368960 mm, das mir Herr Prof. Straubel freundlichst zur Verfügung stellte. Mit diesem Gitter sind einige Wellenlängenmessungen ausgeführt worden, deren Resultate unten mitgeteilt werden.

Die Gitterdrähte sind ungefähr  $\frac{1}{6}$  mm dick und bestehen aus Silber. Sie sind so über einen Metallrahmen gewickelt, daß die Breite der Zwischenräume gleich der Drahtdicke ist. Die Breite des Gitters beläuft sich auf 40 mm, ebenso die Höhe, so daß die Gitterfläche das Kameraobjektiv, dessen Durchmesser ebenfalls 40 mm beträgt, vollständig bedeckte.

Zu den definitiven Wellenlängenmessungen wurde ein etwas feineres Gitter benutzt. Dasselbe stammt aus der Rasterfabrik Haas in Frankfurt am Main und wurde dem Institut freundlichst zur Verfügung gestellt. Das Gitter ist auf photographischem Wege angefertigt. Es wird deshalb in folgendem immer kurz als „photographisches Gitter“ bezeichnet. Die Gitterfläche beträgt  $4 \times 4$  qcm, infolgedessen konnte die ganze Lichtstärke des Kameraobjektivs ausgenutzt werden. Das Gitter ist weit lichtstärker als das Drahtgitter.

## 2. Die Phosphoreszenzplatten.

Aus einer 1 mm dicken Messingplatte vom Formate  $6 \times 9$  qcm, die gut in die Kamerakassette hineinpaßte, wurde in der Mitte ein Rechteck von etwa 1 cm Breite und 8 cm Länge parallel der Umgrenzung herausgesägt. Der so entstandene Rahmen wurde auf eine zweite Messingplatte von derselben Größe aufgelötet. Das ausgesägte Rechteck bildet dann eine Vertiefung auf einer Seite der Doppelplatte. Diese Vertiefung wurde mit dem äußerst fein zerriebenen Zinksulfid aufgefüllt, hierauf das Pulver mit einer ebenen Spiegelscheibe stark angepreßt. Es bildete danach eine relativ fest zusammenhängende Masse, die von der Messingplatte nicht leicht abbröckelte. Je gleichmäßiger das Pulver aufgefüllt und festgedrückt war, um so ebner und glatter war die Oberfläche. Auf eine solche kommt es nämlich unbedingt an. Denn ist die Plattenoberfläche uneben infolge ungleichmäßiger Verteilung des Pulvers, so werden die photographischen Platten beim Kontakt an den unebenen Stellen so beeinflußt, daß sie nach der Entwicklung ungleichmäßige Schwärzung und unscharfes Korn zeigen. An diesen Stellen sind dann die Spektrallinien selbst unscharf und solche Spektrogramme

zur Messung nicht geeignet. Eine sorgfältig hergestellte Platte spiegelte bei schiefer Betrachtung ganz gleichmäßig, und es konnten mit ihr eine ganze Reihe guter Aufnahmen, bis zu 20 Stück, erzielt werden, ohne daß sie jedesmal wieder erneuert zu werden brauchte, was immerhin ziemliche Zeit beansprucht.

### 3. Herstellung des Zinksulfids.

Die Herstellung des Zinksulfids erfolgte nach der bekannten, von Henry<sup>1)</sup> gegebenen Vorschrift:

Chemisch reines Zinkchlorid, in einer genügenden Menge von destilliertem Wasser gelöst, wurde mit Ammoniak im Überschuß versetzt, bis sich der entstandene Niederschlag wieder gelöst hatte. Aus dieser Lösung wurde durch nicht gereinigten Schwefelwasserstoff das Zink als Sulfid gefällt, die überstehende Lösung dekantiert und der Niederschlag getrocknet. Hierauf wurde die Substanz zu kleinen Portionen in einem Porzellantiegel bei mäßiger Weißglut über dem Gasgebläse so lange geglüht, bis keine Dämpfe mehr entwichen.

Es empfahl sich dabei, das Pulver in möglichst feinkörniger Form in den Tiegel zu bringen, weil dadurch ein ziemlich gleichmäßiges phosphoreszierendes, für die Zwecke der Untersuchung sehr geeignetes Präparat erhalten wurde.

Die so gewonnene Substanz war jedoch für die vorliegende Arbeit noch nicht feinkörnig genug. Sie wurde deshalb in einer Achatreischale weiter zerrieben, bis sie staubkörnig war. Dabei ließ die Stärke der Phosphoreszenz allerdings beträchtlich nach.

### 4. Die photographischen Platten.

Hauptsächlich wurden *Perortoplatten*, Marke Grünsiegel, von Perutz in München benutzt, von denen bekannt war, daß sie für das gelbgrüne Phosphoreszenzlicht des Zinksulfids ziemlich empfindlich sind. Ähnliche Platten englischen Fabrikats, die ich ebenfalls versuchte, besaßen ungefähr dieselbe Wirkung wie die Perutzplatten. Beide Plattensorten zeigten beim Kontakt mit der Phosphoreszenzplatte eine genügende Schwärzung, wenn das Leuchten des Zinksulfids nicht zu stark abgeklungen war. Ich fand, daß man spätestens 2–3 Minuten nach der Erregung den Kontakt herstellen mußte, sollte eine günstige Wirkung erzielt werden. Dadurch wird natürlich

1) Henry, Compt. rend. 115, 505. 1892.



die Expositionszeit der Phosphoreszenzplatte auch auf 2—3 Minuten beschränkt, was, wie wir später sehen werden, einen gewissen Nachteil mit sich bringt.

Kurz vor Beendigung dieser Arbeit versuchte ich noch auf Anregung des Herrn Dr. H. Lehmann grünempfindliche Kranzplatten, die er mir aus seinem Vorrat zur Verfügung stellte. Der Erfolg war überraschend. Die *Kranzplatte I* aus der Trockenplattenfabrik von Kranseder in München erwies sich als weit empfindlicher als die Perutzplatte. Sie gab bei 8 Minuten Expositionszeit der Phosphoreszenzplatte, nachdem also das Leuchten bereits stark abgeklungen war, noch dieselbe Schwärzung wie die Perutzplatte bei 2 Minuten langer Exposition, so daß mit ihr auch die schwachen ultraroten Linien sehr scharf erhalten werden konnten. Für künftige Untersuchungen mit dem phosphoreszierenden Zinksulfid ist jedenfalls die Kranzplatte der Perutzplatte entschieden vorzuziehen.

#### 5. Die Phosphoro-Photogramme.

Die Gewinnung der Phosphoro-Photogramme geschah in folgender Weise:

Die Phosphoreszenzplatten wurden zunächst zum Leuchten erregt. Dies konnte auf zweierlei Art erfolgen: Entweder 1—2 Minuten im Bogenlicht hinter einem Blaufilter, das aus einer gesättigten Lösung von Kupferammoniumsulfat bestand, oder 10—20 Sekunden im diffusen Tageslicht, aber nur an hellen Tagen.

Sodann wurden die Platten sofort dem Spektrum exponiert, und zwar bei Verwendung der Perutzplatten gewöhnlich 2 Minuten, bei Gebrauch der Kranzplatten bis zu 8 Minuten.

Nach der Belichtung wurden die Phosphoreszenzplatten so schnell wie möglich aus der Kamera herausgenommen und in Kontakt mit der photographischen Platte gebracht. Diese waren in schmale Streifen von 9 cm Länge und etwa 1,5 cm Breite geschnitten, so daß sie ein bequemes und sicheres Auflegen auf die Phosphoreszenzplatten ermöglichten und dieselben vollständig bedeckten. Nach Verlauf von etwa 2 Stunden wurden die Platten entwickelt. Benutzt wurde nur Rodinal, das mit der zwanzigfachen Menge destillierten Wassers verdünnt war. Die Spektrogramme zeigten dann die Spektrallinien hell auf dunklem Grunde.

Der Erfolg bei den Aufnahmen hängt wesentlich von den folgenden Umständen ab:

Erstens von dem Intensitätsverhältnis der Phosphoreszenzstrahlung und der auslöschenden Strahlen,

zweitens von der Dauer der Exposition der Phosphoreszenzplatte, die jedoch zeitlich beschränkt ist wegen des schnellen Abklingens der Phosphoreszenz,

drittens — dies ist besonders bemerkenswert — von der Empfindlichkeit der benutzten photographischen Trockenplatte,

viertens endlich von der Beschaffenheit des jeweilig erzielten Kontaktes der photographischen Platte mit dem Phosphoreszenzschirm.

Die Phosphorphotogramme wurden mit einem Abbeschen Komparator der Firma Carl Zeiß in Jena ausgemessen.

#### 6. Die Lichtquelle.

Das Bogenlicht wurde durch eine in einem hölzernen Gehäuse stehende Projektionslampe erzeugt.

Verwendet wurden Dochtkohlen von ca. 15 mm Durchmesser mit etwa 3 mm Dochtdicke von Siemens & Halske.

Der Docht wurde auf der Drehbank durch Ausbohren sorgfältig entfernt. In die Bohrung wurden dann die fein pulverisierten, wasserfreien Salze der zu untersuchenden Metalle eingefüllt und festgestampft. Nach je zwei Aufnahmen wurde frisches Salz in die Höhlung der Kohlen eingeführt.

Zur Erzeugung der Spektren der Alkalien wurden ausschließlich die Chloride verwendet, und zwar waren es die käuflichen Salze aus der Fabrik E. Merck in Darmstadt.

Daß in dem Spektrum des einen Elements immer auch Linien anderer Alkalien auftraten, störte weiter nicht. Die fremden Linien konnten infolge der geänderten Intensitätsverhältnisse auf verschiedenen Platten leicht erkannt und identifiziert werden.

Den Strom lieferte die Akkumulatorenbatterie des Instituts.

Gewöhnlich arbeitete ich mit 66 Volt Spannung und ungefähr 8—15 Ampère Stromstärke.

Für die Aufnahmen des Spektrums des Kohlebogens genügten 66 Volt Spannung nicht, es wurden dazu 95 Volt Spannung und entsprechend größere Stromstärke angewendet.

Der Dampfbogen wurde durch einen Kondensator in natürlicher Größe auf dem Spalte des Kollimators abgebildet, dabei wurden die Kohlen so gestellt, daß nur das Licht des Bogens in den Spalt eindringen konnte.

Bei allen Salzen, vor allem bei Lithiumchlorid und Natriumchlorid, zeigte der Lichtbogen mehr oder weniger die Neigung zu rotieren. Durch Regulierung der Bogenlänge und durch Verschieben der Lampe innerhalb des Holzgehäuses konnte indes das Bild des Bogens auf dem Spalte während einer Aufnahme festgehalten werden.

### III. Absolute Wellenlängenbestimmung.

#### I. Optische Anordnung.

Die Phosphoro-Photogramme, die zu den absoluten Wellenlängenmessungen nötig waren, wurden bei der in Fig. 1 gezeichneten optischen Anordnung erhalten:

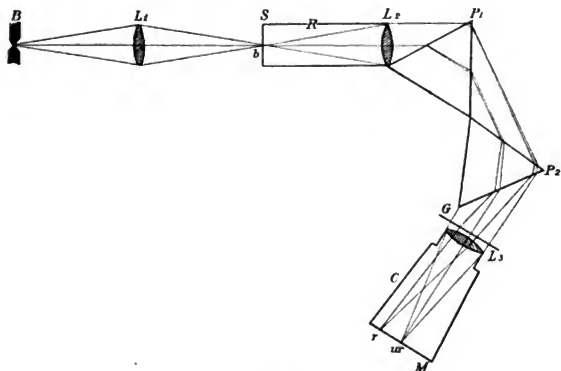


Fig. 1.

Das von dem Bogen  $B$  ausgehende Licht wurde durch den Kondensator  $L_1$  auf den Spalt  $S$  konzentriert. Der Spalt stand vertikal, seine Breite  $b$  (ebenso die Länge) konnte durch eine Mikrometerschraube geändert werden.

Das Spaltrohr  $R$ , das in der üblichen Weise genau auf Parallelstrahlen für Rot eingestellt war, wurde so justiert, daß der vom Kondensator kommende, durch den Spalt eintretende Lichtkegel die Objektivöffnung  $L_2$  vollständig und gleichmäßig beleuchtete. Das aus dem Kollimator austretende, parallele Lichtbündel durchsetzte die zwei Prismen  $P_1$  und  $P_2$  (in der Figur

der Deutlichkeit halber im Verhältnis zur Kamera und zum Kollimator zu groß gezeichnet). Die Prismen standen auf einer Holzplatte, die an die Stelle des Spektrometertischchens gesetzt war und durch drei Stellschrauben beliebig geneigt werden konnte. Die Prismen, mit der brechenden Kante senkrecht zur Strahlenrichtung, wurden nacheinander auf das Minimum der Ablenkung für Rot eingestellt. Das von den Prismen in parallele Lichtbündel verschiedener Wellenlänge aufgelöste Licht (in der Figur sind zwei rote und zwei ultrarote Strahlen eingezeichnet) fiel auf das Gitter  $G$ , das an einem möglichst genau plangedrehten Holzring befestigt und direkt an den Auszug des Kameraobjektivs angesteckt wurde.

Die Dispersionsrichtung des Gitters war vertikal, also zu derjenigen der Prismen gekreuzt, und zwar so, daß sie genau dem Spalt parallel ging und mit den von den Prismen kommenden Strahlenbündeln genau einen Winkel von  $90^\circ$  bildete. Das Kameraobjektiv  $L_3$  entwarf auf der Mattscheibe ein reelles Bild der durch die Prismen und das Gitter erzeugten Spektren.

Die Kamera wurde so gestellt, daß das Objektiv die ultraroten Lichtbündel möglichst vollständig aufnahm, daß also die Energie des Ultrarot fast ohne jeden Verlust zur Wirkung kam. In dieser Stellung erschien die  $D$ -Linie gerade noch am linken Rande.

Bei der beschriebenen Anordnung wirken die Prismen gleichsam als Filter<sup>1)</sup>. Sie geben allein ein horizontales, aus den Linien des Metalls bestehendes Spektrum. Das dazu gekreuzte Gitter erzeugt von jeder Linie Beugungsbilder in vertikaler Richtung nach oben und unten, die bei geeigneter Spalthöhe voneinander getrennt sind. Die zugehörigen Ordnungen sämtlicher Linien bilden dann ein nach der Dispersionskurve der beiden Prismen gekrümmtes Spektrum. (Vgl. Tafel Nr. 6.)

Wollte man das Gitter allein anwenden, so würden mit den Wellenlängen  $1340 \mu\mu$  erster Ordnung, die schwach auslöschen, die stark die Phosphoreszenz vernichtenden Wellen  $670 \mu\mu$  zweiter Ordnung zusammenfallen und diese würden dann die Wellen erster Ordnung ganz verdecken. Dies wäre auch durch Farbfilter kaum zu beseitigen.

Für die Aufnahmen wurde die Spalthöhe so reguliert, daß die ersten Ordnungen der  $D$ -Linie eben vom Hauptbild getrennt erschienen. Danach mußte bei Verwendung des Drahtgitters die Spalthöhe bis auf etwa  $0,6 \text{ mm}$  verkleinert werden, bei Gebrauch des

1) H. Becquerel verwendet dieselbe Trennmethode: *Compt. rend.* **99**, 417. 1884.

photographischen Gitters konnte wegen der größeren Dispersion desselben der Spalt ca. 2 mm lang gemacht werden. Die Spaltbreite betrug in beiden Fällen 0,2–0,4 mm.

Auf der Mattscheibe war jede Linie in einer großen Anzahl von Ordnungen zu sehen. Auf den Platten traten jedoch bei den zu messenden Linien im Ultrarot höchstens die ersten Ordnungen deutlich als kleine weiße Vierecke auf.

## 2. Die Meßmethode.

Wenn die Dispersionsrichtung des Gitters, wie bei der Versuchsanordnung, senkrecht zur Strahlenrichtung steht, so ergibt sich die Wellenlänge bekanntlich aus der Formel

$$m \lambda = c \sin \varphi_m,$$

worin  $c$  die Gitterkonstante,  $m$  die Ordnungszahl,  $\varphi_m$  der Ablenkungswinkel der  $m$ -ten Ordnung einer Linie vom Hauptbilde,  $\lambda$  die Wellenlänge dieser Linie bedeutet.

Für die Messung kam, wie oben erwähnt, nur die erste Ordnung in Betracht, infolge der Lichtschwäche der meisten ultraroten Linien. Bezeichnet auf der photographischen Platte  $p$  den Abstand einer Linie in erster Ordnung vom Hauptbilde,  $d$  die Entfernung des Hauptbildes vom Treffpunkt der optischen Achse mit der Platte (Mitte der Platte),  $F$  die Brennweite des Kameraobjektivs, so ist

$$\sin \varphi = \frac{p}{\sqrt{F^2 + d^2 + p^2}}.$$

Die obige Gleichung für  $\lambda$  nimmt dann die Form

$$\lambda = c \frac{p}{\sqrt{F^2 + p^2 + d^2}}$$

an. Für die in Frage kommenden Linien wird  $p^2$  und  $d^2$  gegen  $F^2$  sehr klein<sup>1)</sup>, man kann also mit großer Annäherung setzen:

$$\lambda = \frac{c p}{F}.$$

Zur Berechnung irgend einer Wellenlänge nach dieser Formel muß man die Gitterkonstante  $c$  des benutzten Gitters und die Brennweite  $F$  kennen. Diese wurden experimentell ermittelt (s. Dissertation p. 24–28). Es ergab sich für das Drahtgitter  $c = 0,368960$  mm, wobei der mittlere Fehler der einzelnen Messung  $\Delta c = \pm 0,000392$  mm beträgt. Die Gitterkonstante des photographischen Gitters bestimmte

<sup>1)</sup> Vgl. Dissertation, 28.

sich zu  $c = 0,124960$  mm. Als mittlerer Fehler der einzelnen Messung wurde  $\Delta c = \pm 0,0000187$  mm berechnet. Die Brennweite des Kameraobjektivs ermittelte ich auf photographischem Wege und erhielt  $F = 353,55$  mm mit einem mittleren Fehler von  $\Delta F = \pm 0,32$  mm. Den Abstand  $p$  ergab die Messung aus den Spektrogrammen.

### 3. Die absoluten Messungen.

Die Messungen erstreckten sich an den Aufnahmen mit dem Drahtgitter nur auf Linien des Rubidiums, da die noch nicht gemessenen ultraroten Linien der anderen Alkalien trotz vieler Aufnahmen unter variierten Bedingungen nicht mit genügender Schärfe erhalten werden konnten.

Das photographische Gitter lieferte weit lichtstärkere Spektren, infolgedessen gelangen neben relativ sehr scharfen Aufnahmen des Rubidiums auch einige genauer meßbare Platten von Cäsium, Kalium und Natrium.

Für die mit dem Drahtgitter gemessenen Linien ergibt sich unter Zugrundelegung der Formel  $\lambda = \frac{c \cdot p}{F}$  und der Werte

$$c = 0,368960 \text{ mm}, \quad F = 353,55 \text{ mm:}$$

Tabelle Nr. 1.

Element	Rubidium		
Abstand $p$ . . . . .	1,267	1,2901	1,314
Fehler $\Delta p$ . . . . .	$\pm 0,006$	$\pm 0,0026$	$\pm 0,006$
Wellenlänge $\lambda$ in $\mu\mu$ . .	1322,2	1346,3	1371,3

In derselben Weise sind die Messungen mit dem photographischem Gitter der Rechnung unterworfen. In die Formel  $\lambda = \frac{c \cdot p}{F}$  sind nur die Werte

$$c = 0,124960 \text{ mm},$$

$$F = 353,55 \text{ mm}$$

jetzt einzusetzen. Die Resultate sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

Tabelle Nr. 2.

Element	Natrium	Kalium		Rubidium			Cäsium
$p$ in mm . .	3,238	3,332	3,535	3,743	3,803	3,867	3,845
$\Delta p$ " . .	—	—	—	$\pm 0,0053$	$\pm 0,0014$	$\pm 0,0049$	—
$\lambda$ in $\mu\mu$ . .	1144,4	1177,6	1249,4	1322,9	1344,2	1366,8	1359,0

## 4. Fehlerberechnung.

In der zur Berechnung der Wellenlängen benutzten Formel

$$\lambda = \frac{c \cdot p}{F}$$

sind die Größen  $c$ ,  $p$ ,  $F$  experimentell bestimmt, wobei die mittleren Fehler

$$\Delta c, \Delta p, \Delta F$$

gefunden wurden. Man erhält dann den Fehler von  $\lambda$ , wenn man die obige Gleichung nach  $c$ ,  $p$ ,  $F$  differenziert, die Differentialquotienten mit den zugehörigen Fehlern multipliziert und aus der Summe der Quadrate der so erhaltenen Ausdrücke die Quadratwurzel auszieht.

Die Gleichung

$$\Delta \lambda = \pm \sqrt{\left(\Delta c \frac{\partial \lambda}{\partial c}\right)^2 + \left(\Delta p \frac{\partial \lambda}{\partial p}\right)^2 + \left(\Delta F \frac{\partial \lambda}{\partial F}\right)^2}$$

stellt also den mittleren Fehler  $\Delta \lambda$  von  $\lambda$  dar.

Führt man die Operationen aus, so ergibt sich nach einigen Umformungen

$$\Delta \lambda = \pm \lambda \sqrt{\left(\frac{\Delta c}{c}\right)^2 + \left(\frac{\Delta p}{p}\right)^2 + \left(\frac{\Delta F}{F}\right)^2}.$$

Danach erhält man für die mit dem Drahtgitter bestimmte Wellenlänge des Rubidiums  $\lambda_{11} = 1346,3 \mu\mu$  durch Einsetzen der Zahlenwerte

$$\Delta \lambda_{11} = \pm 1346,3 \cdot 10^{-5} \sqrt{11295 + 40616 + 8248}$$

oder

$$\Delta \lambda_{11} = \pm 3,30 \mu\mu.$$

Der Fehler des Abstandes  $p_{11}$  hat demnach weitaus den größten Einfluß auf den Fehler  $\Delta \lambda_{11}$  von  $\lambda_{11}$ .

Die Werte der Wellenlängen des Rubidiums

$$\lambda_1 = 1322,2 \mu\mu,$$

$$\lambda_{111} = 1371,3 \mu\mu$$

können nach der Rechnung etwa um den doppelten Betrag von  $\Delta \lambda_{11}$  falsch sein.

Die Messungen der drei Rubidiumlinien mit dem Drahtgitter bleiben später unberücksichtigt, weil die absoluten Bestimmungen mittels des photographischen Gitters weit genauer sind. Ich habe sie aber trotzdem hier angeführt, um zu zeigen, welche Genauigkeit

mit dem groben Drahtgitter erreicht wird, vor allem aber der Kontrolle halber.

Die mittleren Fehler für die mit photographischem Gitter ermittelten Wellenlängen des Rubidiums berechnen sich wie folgt:

$$\Delta \lambda_{\text{I}} = \pm 1322,9 \cdot 10^{-5} \sqrt{224 + 20224 + 8248} = \pm 2,24 \mu\mu.$$

$$\Delta \lambda_{\text{II}} = \pm 1344,2 \cdot 10^{-5} \sqrt{224 + 1383 + 8248} = \pm 1,33 \mu\mu,$$

$$\Delta \lambda_{\text{III}} = \pm 1366,8 \cdot 10^{-5} \sqrt{224 + 16145 + 8248} = \pm 2,14 \mu\mu.$$

Der Fehler der infolge ihrer Intensität am besten meßbaren Linie  $\lambda_{\text{II}} = 1344,2 \mu\mu$ , wird hiernach hauptsächlich durch die Ungenauigkeit der Brennweite  $F$  hervorgerufen, während in den Ausdrücken für die Fehler der beiden anderen Linien bereits wieder die Fehler der Abstände  $p$  überwiegen. In allen Fällen ist der Fehler der Gitterkonstante von verschwindendem Einfluß.

Bei der Cäsiumlinie

$$\lambda_{\text{Cs}} = 1359,0 \mu\mu$$

beträgt die größte Abweichung vom Mittel

$$\Delta \lambda = 2,2 \mu\mu.$$

Die Fehler der Natriumlinie und der zwei Kaliumdoppellinien

$$\lambda_{\text{Na}} = 1144,2 \mu\mu$$

$$\lambda_{\text{K}_1} = 1177,6 \text{ ,,}$$

$$\lambda_{\text{K}_{\text{II}}} = 1249,4 \text{ ,,}$$

können  $8 \mu\mu$  betragen. Die Werte sind später nicht berücksichtigt, weil die relative Messung dieser Linien im prismatischen Spektrum genauer ausfällt.

#### IV. Relative Wellenlängenbestimmung im Gitterspektrum.

Es schien wünschenswert, für die absoluten Messungen, über die eben berichtet wurde, eine Kontrolle zu haben. Diese konnte nur in relativen Messungen im Gitterspektrum bestehen, und zwar brauchte die Kontrolle nur für eine einzige Linie ausgeführt zu werden.

Es wurde dazu die Linie  $\lambda_{\text{II}}$  des Rubidiums gewählt, deren Wellenlänge am genauesten absolut meßbar war.

Auf den Platten erschienen die intensivsten Linien des Rubidium-



spektrums  $\lambda = 780,60 \mu\mu$ ,  $\lambda = 795,05 \mu\mu$  noch in zweiter und dritter Ordnung recht deutlich und relativ scharf. Da diese Linien sehr nahe gleiche Abstände vom Achsenpunkte besitzen wie die Linie  $\lambda_{11}$  erster Ordnung, so gelten die Gleichungen:

$$m \cdot 780,60 = \frac{c \rho_m}{F} \quad \text{für } m = 2, 3,$$

$$m \cdot 795,05 = \frac{c \rho'_m}{F} \quad \text{für } m = 2, 3.$$

Hierin sind die Abstände  $\rho_m$  und  $\rho'_m$  auf den Platten zu messen.

Für die Wellenlänge der Linie  $\lambda_{11}$  kann man daher aus den Gleichungen

$$\lambda_{11} = \frac{c \rho_{11}}{F},$$

$$m \cdot 780,60 = \frac{c \rho_m}{F},$$

$$m \cdot 795,05 = \frac{c \rho'_m}{F}$$

die Bestimmungsgleichungen ableiten:

$$\lambda_{11} = \frac{780,60 \cdot m \cdot \rho_{11}}{\rho_m} \quad m = 2, 3,$$

$$\lambda_{11} = \frac{795,05 \cdot m \cdot \rho_{11}}{\rho'_m} \quad m = 2, 3$$

oder wenn man durch  $m$  kürzt:

$$\lambda_{11} = \frac{780,60 \cdot \rho_{11}}{\rho} = \frac{780,60 \cdot 3,803}{\rho}, \quad (1)$$

$$\lambda_{11} = \frac{795,05 \cdot \rho_{11}}{\rho'} = \frac{795,05 \cdot 3,803}{\rho'}. \quad (2)$$

Auf den Platten wurden die Strecken zwischen den beiden zweiten bzw. dritten Ordnungen der Linien  $780,6 \mu\mu$  und  $795,05 \mu\mu$  gemessen; durch Division der so erhaltenen Beträge mit 4 bzw. 6 ergaben sich dann die in die Gleichungen (1) und (2) einzusetzenden Werte  $\rho$  und  $\rho'$ , die auf diese Weise nur mit dem 4. bzw. 6. Teil des direkten Messungsfehlers behaftet sind.

In der folgenden Tabelle sind die Messungen und Rechnungen zusammengestellt. Die für die Wellenlänge  $780,60 \mu\mu$  unter  $\rho_2$  und  $\rho_3$  angegebenen Zahlen gelten für die aus der Messung der zweiten bzw. dritten Ordnung erhaltenen Abstände (in Millimetern); die folgende Spalte enthält die nach Gleichung (1) berechneten Werte

für  $\lambda_{II}$  in  $\mu\mu$ . Die gleiche Bedeutung haben die für die Wellenlänge 795,05  $\mu\mu$  mitgeteilten Zahlen, zur Berechnung von  $\lambda_{II}$  ist aber Formel (2) benutzt.

Tabelle Nr. 3.

Platte	$\lambda = 780,60 \mu\mu$				$\lambda = 795,05 \mu\mu$			
	$P_s$	$\lambda_{II}$	$P_s$	$\lambda_{II}$	$P_s'$	$\lambda_{II}$	$P_s'$	$\lambda_{II}$
181	2,208	1344,5	2,210	1343,3	2,245	1346,8	2,252	1342,6
182	2,208	1344,5	2,211	1342,7	2,249	1344,4	2,248	1344,9
183	2,209	1343,9	2,210	1343,3	2,242	1348,6	2,244	1347,3
184	2,202	1348,2	2,215	1340,3	2,251	1343,3	2,253	1341,9
Mittelwert	—	1345,3	—	1342,4	—	1345,8	—	1344,3

Vereinigt man die in der letzten Zeile stehenden Mittelwerte weiter zu einem gemeinschaftlichen Mittel, indem man die einzelnen Werte proportional der Ordnung, aus der sie berechnet sind, berücksichtigt, so erhält man als Endwert

$$\lambda_{II} = 1344,2 \mu\mu.$$

Diese Zahl stimmt genau mit dem durch absolute Messung gewonnenen Resultate überein.

(Fortsetzung folgt im nächsten Heft.)

### Über die Abschwächung mit Persulfat und nach Farmer.

Von Joh. Pinnow.

Daß der Farmersche Abschwächer von verschiedenen stark geschwärzten Stellen der Platte trotz entgegenstehender Angaben<sup>1)</sup> gleiche Mengen Silber entfernt, welches Verhältnis man auch zwischen Ferricyankalium und Thiosulfat wähle, hat vor kurzem W. Scheffer<sup>2)</sup> in einer Abhandlung betont, die an der Veränderung des Plattenkorns den Einfluß der Abschwächer erläuterte. Es muß auch,

unbeschadet der Menge des als Bodenkörper zu betrachtenden Silbers, die Reaktionsgeschwindigkeit allenthalben die gleiche sein, da die Silberkonzentration konstant bleibt, wenn schneller neue Mengen Silber sich lösen, als sie in den Salzzustand übergehen, und die silberhaltigen Schichten, wenigstens soweit sie zunächst in Betracht kommen, dem Abschwächer gleich gut zugänglich sind. Daß letzteres zutrifft, haben die Arbeiten von K. Schaum<sup>3)</sup>, S. E. Sheppard und C. E. K. Mees<sup>4)</sup> bewiesen.

Ammonpersulfat soll dagegen abschwächen, proportional der Menge des vorhandenen Silbers. Lüpbo-Cramer wollte seinerzeit<sup>5)</sup> diese Erscheinung damit erklären, daß, je mehr Silber vorhanden sei, um so heftigere Reaktion und größere Temperatursteigerung eintrete, die Gelatine erweiche und neues Persulfat leichter zum Silber treten lasse. Das Unwahrscheinliche seiner damaligen Deutung des Vorganges scheint Lüpbo-Cramer neuerdings selber zu erkennen und vertritt die Anschauung,<sup>6)</sup> daß an die Stelle von Silber eine Verbindung von Bromsilber und Silber trete; er verschweigt indessen, woher das Brom kommen soll, zumal in der Menge, in der es zur Bildung von Silberbromür gebraucht wird. Vom Entwickeln kann Brom nicht in der Schicht geblieben sein, da es an die Gelatine getreten sein müßte, um nicht durch Fixieren und Waschen entfernt zu werden; diese Annahme leichter Aufnahmefähigkeit für Brom würde die Gelatine zu einem Entwickler stempeln. Neu hineingebracht wird jedenfalls kein Brom.

Von der Tatsache, daß trotz der Unhaltbarkeit auch der jüngsten Lüpbo-Cramerschen Theorie an die Stelle des Silbers zum Teil ein neuer Bodenkörper getreten ist, kann man sich leicht überzeugen, wenn man eine Platte streifenweise belichtet, nach der üblichen Behandlung abschwächt mit Persulfat, senkrecht zu den Trennungslinien der Felder in drei Streifen schneidet und einen Streifen fixiert, einen anderen entwickelt, während der dritte unverändert bleibt: Streifen I wird wenig heller, Streifen II wesentlich dunkler als III ausfallen. Es muß also eine entwickelbare Silberverbindung vorhanden sein. Die bekannte Fähigkeit der Silbersalze, mit den Spaltprodukten der Gelatine Doppelverbindungen einzugehen<sup>7)</sup>, und die Überlegung, daß mit der Erhöhung des Molekulargewichts beim Übergang vom Spaltprodukt zur Gelatine selbst die Löslichkeit in Wasser abnehmen möge, führen ungezwungen zu der Anschauung, daß hier eine Komplexverbindung von Silbersulfat, möglich auch Oxydulsulfat und Gelatine vorliegt. Daß ein neuer Bodenkörper

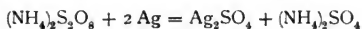
beim Abschwächen sich bildet, konnte man schon aus der Änderung der Farbe, die *bisweilen* mit der Einwirkung des Persulfats verbunden ist, schließen; die schwarze Bildsubstanz ging in eine braunschwarze über. Und einen recht frappanten Farbenschlag haben neuerdings K. Schaum und Schloemann<sup>\*)</sup> beobachtet, nämlich von Rot in Blauviolett, an Platten, die mit Adurol entwickelt waren. Auch die Beobachtung von J. J. Pigg<sup>\*)</sup> ist hierher zu rechnen, daß das Korn der mit Persulfat behandelten Platten durchscheinend geworden ist. Diese Bildung eines neuen Bodenkörpers tritt ein, mag die Platte mit Persulfat allein abgeschwächt oder dem Persulfat Salzsäure, Phosphorsäure oder selbst Salpetersäure zugesetzt sein; nur ist im letzten Falle der neue Bodenkörper am spärlichsten vertreten, soweit sich aus den Intensitätsänderungen beim Fixieren und Entwickeln nach bloßem Augenschein ein Schluß ziehen läßt.

Zum Nachweis der im neuen Bodenkörper enthaltenen Schwefelsäure wurde eine in üblicher Weise behandelte und möglichst weitgehend abgeschwächte Platte einige Male mit destilliertem Wasser abgespült und dann so lange unter zeitweiligem Schaukeln der Schale mit destilliertem Wasser gewaschen, das anfangs nach je 10, später nach je 20 Minuten erneuert wurde, bis das abgegossene Wasser mit Chlorbarium wohl nach einigen Sekunden Opaleszenz, aber auch nach 5 Minuten keine feinpulvrige Ausscheidung von Bariumsulfat gab. Als darauf 20 Minuten lang, die Platte in 0,5 prozentiger Kochsalzlösung bzw. 0,3 prozentiger Salzsäure gebadet wurde, gab die abgegossene Lösung schon nach 10 Sekunden mit Chlorbarium eine stärkere Ausscheidung von Bariumsulfat als sie die drei Waschwässer gegeben hatten, die dem letzten vorhergegangen waren. Die Schwefelsäure findet sich demnach in einer festeren Bindung in der Gelatineschicht, als sie durch ein leicht auswaschbares Alkalisulfat repräsentiert würde. Das Vorkommen von Silbersulfat, das in kaltem Wasser schwer löslich ist, noch besser das von einer Komplexverbindung des Silbersulfats mit Gelatine würde das Versuchsergebnis erklären. Wird das Auswaschen zu lange fortgesetzt, so kann es wohl vorkommen, das in der Kochsalzlösung bzw. Salzsäure die Reaktion mit Chlorbarium ausbleibt. In diesem Falle wird die Platte durch Entwickeln nicht oder kaum dunkler gefärbt; auch das Silbersulfat ist allein durch Wasser entfernt, ausgewaschen worden.

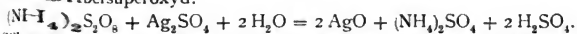
Auf den Mechanismus der Bildung des neuen Bodenkörpers wirt folgender Versuch einiges Licht. Von drei Streifen einer

strichweise immer stärker belichteten und in üblicher Weise behandelten Platte bade man einen in 1 prozentigem Silbernitrat (I), einen in 0,1 prozentigem Silbernitrat (II) und weiche einen in Wasser auf (III) und nach dem Abtropfen schwäche man mit 1 prozentigem Ammonpersulfat während der gleichen Zeit ab. Streifen II ist wenig stärker als III, I viel stärker als II abgewächt. Nicht immer wollte mir der Versuch in der anderen Form glücken, nämlich, daß ich auf der aufgeweichten Platte nach gutem Abtropfen Schriftzeichen mittels eines abgerundeten Glasstabes mit 3 bis 5 prozentiger Silbernitratlösung markierte und nach wenigen Minuten die Platte mit Persulfat behandelte. Jedenfalls beschleunigen Silbersalze die Abschwächung mit Persulfat. Für den Verlauf des Prozesses gibt es drei Möglichkeiten:

1. Aus dem Persulfat und Silber bildet sich eine geringe Menge Silbersulfat:



Silbersalz und Persulfat reagieren (vgl. Kempf<sup>10</sup>) unter Bildung von Silbersuperoxyd:

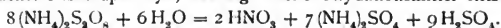


Silbersuperoxyd, Silber und Schwefelsäure geben neues Silbersulfat und das Spiel beginnt von neuem; nur muß der Prozeß ein beschleunigtes Tempo einschlagen, da die Menge des Silbersalzes sich bei jedem Umsatze verdoppelt. Das Silbersalz wirkt katalytisch.

2. Im Ammonpersulfat finden sich geringe Mengen Caroscher Säure, die sich nach Zugabe von Jodkalium, Stärkekleister und wenigen Tropfen Schwefelsäure zur stark verdünnten Lösung mit Thiosulfat titrieren lassen (v. Bayer und Villiger). Setzt man zur Lösung des Persulfat auf 50 ccm 1 ccm  $\frac{1}{10}$  norm.  $\text{AgNO}_3$ , bevor die Probe zur Bestimmung der Caroschen Säure gezogen wird, so läßt sich diese nach wenigen Minuten nicht mehr nachweisen. Wasserstoffsuperoxyd ist nicht an ihre Stelle getreten; denn weitaus weniger als die dem Thiosulfat entsprechende Menge Permanganat, 0,1 ccm  $\frac{1}{100}$  norm.  $\text{KMnO}_4$  statt 0,75 ccm  $\frac{1}{100}$  norm.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , rötet die Flüssigkeit deutlich. Der eigentümliche, etwas stechende Geruch, die Reaktionen mit Jodkaliumstärkepapiert und mit schwach angesäuertem und mit Lakmestinktur gefärbter 1% iger Jodkaliumlösung (Houzeau) im überstehenden Gasraume zeigen Ozon an. Die Abspaltung von Ozon oder ozonisiertem Sauerstoff aus Caroscher Säure wird durch Silbersalz außerordentlich beschleunigt. Hat sich daher aus Silber und Persulfat ein wenig Silbersalz gebildet, so kann dieses die Carosche

Säure katalysieren; das Ozon bildet mit dem Silber Silbersuperoxyd; dieses gibt wieder mit Silber und Schwefelsäure Silbersulfat, das die von neuem entstandene Carosche Säure katalysiert. Durch die Zunahme an freier Säure wird die Bildung der Caroschen Säure, durch die Zunahme des Silbersalzes ihre Zersetzung beschleunigt werden. Höchst wahrscheinlich konkurrieren beide Prozesse miteinander. Daß der zuletzt beschriebene in Betracht kommt, beweist das Auftreten von kleinen Glasbläschen auf der Schicht bei der Behandlung mit Persulfat, das ich stets nach dem Vorbade mit Silberlösung, häufig und schwächer ohne ein solches Vorbade beobachtet habe. Prozeß I sieht diese Bläschenausscheidung nicht vor.

3. Unter dem Einflusse von Silbersalzen oxydiert nach R. Kempf (l. c.) Überschwefelsäure das Ammoniak zu Salpetersäure, indem zunächst Silbersuperoxyd, das eigentliche Oxydationsmittel entsteht:



Überschwefelsäure selber wirkt auf Ammoniak nicht ein. Es könnte sich also Salpetersäure unter dem Einfluß des zunächst entstandenen Silbersalzes bilden und dann ihrerseits die Platte aufhellen. Allein diese Reaktion verläuft, wie nachstehende Versuche zeigen, so langsam, und selbst bei voller Ausnutzung der Überschwefelsäure entstehen so geringe Mengen Salpetersäure, daß diese, wie ein Vergleichsversuch zeigte, selbst in 4 Stunden nicht im geringsten auf die Platte einwirken. Die Abschwächung der Platte unter intermediärer Bildung von Salpetersäure scheidet demnach aus den ins Auge zu fassenden Möglichkeiten aus.

Die Lösung war in bezug auf Silber  $\frac{1}{500}$  normal; die Temperatur war Zimmertemperatur und wurde nicht reguliert.

Zeit in Minuten	10 ccm Lösung entsprechen	
	ccm $\frac{1}{10}$ norm. Thiosulfat	
0		7,93
285		6,74
470		6,27
1300		4,36
1890		3,56
2760		2,49

Nach analogen Erwägungen, wie sie für die Abschwächung nach Farmer gelten, sollte man erwarten, daß sich der neue Bodenkörper überall mit gleicher Geschwindigkeit bilde. Daß dies nicht zutrifft, lehrt die Fixierung und neue Entwicklung. Vielleicht

erklärt sich der stärkere Angriff der dunkleren Stellen der Platte dadurch, daß bei anfänglich gleich schneller Bildung des neuen Bodenkörpers dieser die geringere Anzahl bzw. die kleineren Silberkörner leichter umhüllt und vor neuem Angriff schützt, als die in den dichteren Stellen der Platte angereicherten und größeren Körner. Oder der Vorgang verläuft in zwei Etappen. Zunächst könnte sich Silberoxydsulfat bilden; dieser müßte, soweit es nicht in Silberoxydsulfat während der zweiten Phase verwandelt und zum Teil durch Waschen entfernt wird, proportional der Silbermenge sich bilden. Namhafte Mengen Silber gehen auch beim Abschwächen mit Persulfat in Lösung und sind wohl zumeist die Ursache der so häufig beklagten Fleckenbildung. Dem Durchschnittsamateur steht destilliertes Wasser nicht zur Verfügung. Das gelöste Silber scheidet mit den Chloriden des Leitungs- oder Brunnenwassers Chlorsilber aus, und wo sich eine solche Chlorsilberwolke niederschlägt, wird die Abschwächung beschleunigt, es entsteht ein Fleck. Für die Abschwächung mit Persulfat ist unbedingt destilliertes Wasser zu verwenden.

### Anmerkungen.

- 1) The Amateur Photographer **XL**, 1904. S. 195. The Brit. Journ. Phot. **195**. S. 625. Fr. Phot. Ztg. **1902**. 90.
- 2) Photogr. Rundschau **21**, 1907. 17.
- 3) Vgl. Phot. Rdsch. **1902**. 227.
- 4) Zeitsch. f. wiss. Phot. **3**, 1905. 359.
- 5) Phot. Wochenbl. **1901**. 99.
- 6) Photogr. Rdsch. **21**, 1907. 160. Phot. Corr. **1907**. 230.
- 7) Über Spaltprodukte der Gelatine, E. Fischer, P. A. Levene, R. H. Aders, Zeitschr. f. physiol. Chem. **35**, 1902. 70; M. Siegfried, Chem. Centralblatt. 1903. **II**. 579; Silberverbindungen einiger Spaltprodukte: Ersatz des Fixiernatrons durch Glykokoll im Farmerschen Abschwächer, B. Homolka, Phot. Corr. **1903**. 19. Silberverbindung des den Polypeptiden analog aufgebauten Glyzinaanhydrid, Handbuch d. organ. Chem. v. Beilstein (III. Aufl.) **I**. 1184; Verbindung von Lysininitrat mit Silbernitrat, ebenda, Bd. **3**. 893, Arginin, bzw. Arginininitrat mit Silbernitrat, Bd. **3**. 779.
- 8) Zeitschr. f. wiss. Phot. **5**, 1907. 120.
- 9) Brit. J. of Phot. **1903**. 706. Phot. Corr. **1903**. 576.
- 10) Ber. d. Deutsch. Chem. Ges. **38**, 1905. 3966.

(Eingegangen am 21. August 1907.)

## Optische Eigenschaften und Elektronentheorie.<sup>1)</sup>

### II. Teil:

#### Zusammenhang der optischen Eigenschaften mit der chemischen Konstitution.

Von H. Erfle.

Daß Brechungsindex und Dispersion einer Substanz mit der chemischen Konstitution zusammenhängen, ist schon durch zahlreiche Arbeiten über die sogenannte „Molekularrefraktion“ und „Molekulardispersion“ bewiesen worden; die wichtigsten dieser Arbeiten sind die von H. Landolt und von J. W. Brühl,<sup>2)</sup> in denen gezeigt wurde, daß es möglich ist, die Molekularrefraktion einer Verbindung zu berechnen als Summe der Atomrefraktionen ihrer Bestandteile; hierbei tritt eine Vergrößerung der Molekularrefraktion gegenüber der Summe der Atomrefraktionen („Refraktionsinkrement“) auf, wenn an Stelle der einfachen Bindung zwischen zwei Kohlenstoffatomen eine sogenannte doppelte oder eine dreifache Bindung tritt; überhaupt zeigt sich die Atomrefraktion insbesondere der mehrwertigen Elemente variabel, je nach der Art der Bindung im Molekül. Als Ausdruck für die Molekularrefraktion wird jetzt meist

$$(1) \quad \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{d} = \mathfrak{M}$$

oder

$$(2) \quad \frac{b^2 - 1}{b^2 + 2} \frac{M}{d} = \mathfrak{M}_\infty$$

benutzt, wobei  $n$  den Brechungsindex für die rote oder violette Wasserstofflinie (d. h. für die Wellenlänge  $\lambda = 656,304 \cdot 10^{-7}$  cm oder  $434,066 \cdot 10^{-7}$  cm) und  $b^2$  die Dielektrizitätskonstante bezeichnet. Der Landolt-Brühlschen Theorie der Molekularrefraktion liegt die Annahme zugrunde, daß die Ausdrücke (1) und (2) bei Änderung der Dichte der Substanz konstant bleiben; daß dies nicht der Fall ist, wurde durch viele Untersuchungen von E. Ketteler, R. Weegmann, Knops u. a. gezeigt, doch sind (1) und (2) nicht so sehr variabel, daß sie als Ausdruck für die Mole-



kularrrefraktion unbrauchbar wären. Tatsächlich ist ja dieser Zusammenhang zwischen Molekularrefraktion, Molekulardispersion und chemischer Konstitution insbesondere von J. W. Brühl sehr weit verfolgt worden.

Es ist nun von Interesse, daß auch die Drudeschen Untersuchungen<sup>3)</sup> über den Zusammenhang zwischen den optischen Eigenschaften und der Elektronentheorie eine Anwendung der Dispersionsmessungen auf chemische Fragen möglich gemacht haben, die von ganz anderen Gesichtspunkten ausgehend, ähnliche Schlüsse wie die Molekularrefraktionstheorie gestattet. Drude fand nämlich, daß es möglich ist, aus der Dispersion einer durchsichtigen Substanz einen unteren Grenzwert  $p$  für die Gesamtzahl schwingungsfähiger Elektronen pro Molekül dieser Substanz zu berechnen und daß es, ähnlich wie bei der Landolt-Brühlschen Molekularrefraktion möglich ist, für eine Verbindung den Grenzwert  $p$  bzw.  $p \cdot e/m$  additiv zusammenzusetzen aus den  $p \cdot e/m$  der einzelnen Atome bez. bestimmter Atomgruppen. ( $e/m$  ist das Verhältnis der elektromagnetisch gemessenen Ladung zur Masse eines Elektrons, für das Drude unter gewissen Annahmen aus der Dispersion des Wasserstoffgases den Wert  $1,5 \cdot 10^7$  berechnet hat in Übereinstimmung mit den aus Kathodenstrahlversuchen, Beobachtungen an den  $\beta$ -Strahlen radioaktiver Substanzen erhaltenen Zahlen für  $e/m$ .) Dabei zeigten die Benzolderivate ein besonderes Verhalten, indem bei diesen durch die eigentümliche Art der Bindung im Benzolkern die Beweglichkeit bei einigen der Elektronen stärker zurückgeht als bei anderen, d. h. die relative Verschiedenheit der Eigenwellenlängen der einzelnen Elektronengattungen größer wird. Außerdem stellt Drude den Satz auf: Bei den als Kationen möglichen Stoffen muß die berechnete Zahl  $p$  der Elektronen, welche durch ihre Beweglichkeit die Dispersion beeinflussen, gleich sein der Valenz oder kleiner sein; bei den Stoffen dagegen, welche als Anionen auftreten können, hängt die berechnete Zahl  $p$  der lose sitzenden Elektronen nicht mit der Valenz zusammen, sondern kann, wie bei den Halogenen, wesentlich größer sein als die Valenz. Außerdem gibt Drude noch eine elektrische Deutung der Abegg'schen Theorie<sup>4)</sup> der Valenz.

Es war nun mein Bestreben, zu untersuchen, welches Verhalten Substanzen, die eine sogenannte Doppelbindung enthalten, zeigen, ob außerdem die von Drude gefundene Additionsregel für  $p \cdot e/m$  auch gestattet,  $p \cdot e/m$  für andere Substanzen vorzuberechnen, die Drude noch nicht in den Kreis seiner Rechnungen gezogen

Tabelle I.

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI
Substanz	M	$\rho$	$\alpha$	$\rho \cdot \epsilon / m \cdot 10^{-1}$ aus der Tabelle von Druide (ohne $k''$ )	Beobachter	$\rho \cdot \epsilon / m \cdot 10^{-1}$ beobachtet, $k = 0$ gesetzt	$\rho \cdot \epsilon / m \cdot 10^{-1}$ berechnet aus Tabelle 2	$\rho$ für $\epsilon / m = 1,5 \cdot 10^7$	Beobachter	$\rho \cdot \epsilon / m \cdot 10^{-1}$ nach anderen Beobachtern ( $k = 0$ )
Isomylalkohol, $C_5H_{11}OH$	88,1	0,8123	34	32,6	pl.	32,84	33,96	21,9	Ld.	34,15 Br.
Trimethylcarbinol, $(CH_3)_3C \cdot OH$	74,1	0,864	28	—	—	28,17	28,31	18,8	Br.	—
Methylhexylcarbinol, $CH_3CHOHC_6H_{13}$	130,2	0,8193	52	—	—	50,6	50,91	33,7	Br.	—
Glycerin, $C_3H_5(OH)_3$	92,1	1,2590	26	28,4	Ld.	28,23	27,68	18,8	Ld.	—
Buttersäure, norm., $C_4H_7 \cdot COOH$	88,1	0,9594	28	27,0	Ld.	26,91	27,12	17,9	Ld.	26,46 Br.
Isobuttersäure, $C_4H_7 \cdot COOH$	88,1	0,9400	28	—	—	28,63	27,12	19,1	Br.	—
Isovaleriansäure, $C_5H_9 \cdot COOH$	102,1	0,9298	34	31,2	Ld.	32,13	32,77	21,4	Ld.	—
Milchsäure, $CH_3 \cdot CHOHC(OH)H$	90,1	1,2403	24	—	—	23,67	23,98	15,8	Ld.	—
Essigsäureanhydrid, $O_2CO \cdot CH_3$	102,1	1,0816	28	—	—	26,71	26,95	17,8	Ld.	—
Isoamylformiat, $HCOOC_5H_{11}$	116,1	0,875	40	—	—	39,56	39,44	26,4	Ld.	—
Äthylbutyrat, $C_3H_7COOC_2H_5$	116,1	0,8892	40	39,7	Ld.	39,49	39,44	26,3	Ld.	—
Amylvalerat, $C_5H_9COOC_2H_5$	172,2	0,8568	64	—	—	62,03	62,04	41,3	Ld.	—
Triäthyläther, $C_2H_5O$	276,2	1,1369	82	—	—	76,33	80,53	50,9	Br.	—
Trichloressigester, $Cl_3C \cdot COOC_2H_5$	191,4	1,3826	28	—	—	42,20	42,09	28,1	Br.	—
Methylhexylketon, $CH_3 \cdot CO \cdot C_6H_{13}$	128,2	0,8185	50	—	—	46,64	47,21	31,1	Br.	—
Isoamylaldehyd (Valeral), $C_5H_9 \cdot COH$	86,1	0,7999	32	—	—	30,63	30,26	20,4	Ld.	30,93 Ld.
Propionyl-Chlorid, $C_3H_7 \cdot COCl$	92,5	1,0646	20	—	—	22,55	23,61	15,0	Br.	—
Amylchlorid, $C_5H_{11}Cl$	106,6	0,872	32	—	—	36,6	36,10	24,4	J. M.	—
Äthylbromid, $C_2H_5Br$	109,0	1,460	14	—	—	18,33	18,82	12,2	Hg.	18,56 Wg.
Amylbromid, $C_5H_{11}Br$	151,1	1,2214	32	—	—	35,04	35,77	23,4	J. M.	39,2 Hg.
Butyljodid, norm., $C_4H_9J$	183,9	1,6166	26	—	—	26,26	27,93	17,5	Br.	—
Deklan, $C_{10}H_{22}$	142,2	0,728	62	—	—	62,0	59,7	41,3	Ld.	—

	7,01	30	22,72	15,3	I.A., J.	21,9 Br.	35,8 I.A., J.
Amylen, C <sub>5</sub> H <sub>10</sub>	70,1	0,666	—	23,22	15,3	Br.	—
Hexylen, C <sub>6</sub> H <sub>12</sub>	84,1	0,679	—	28,87	18,7	Br.	—
Kreosotensaures Äthyl, C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> ·COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	114,1	0,9188	—	31,21	18,0	Br.	—
Acetonsaures Äthyl, C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> ·O <sub>2</sub>	258,2	1,1064	—	60,79	37,5	Br.	—
Tribromäthylen, HBrC·CBr <sub>2</sub>	264,9	2,6876	Wg.	19,23	15,7	Wg.	—
Propargylalkohol, HC—C·CH <sub>2</sub> ·OH	56,0	0,9715	—	14,44	9,9	Br.	—
Gymol, C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> ·CH <sub>3</sub> ·C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	134,1	0,8619	—	33,19	22,9	I.A., J.	36,14 Br.
Benzylchlorid, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> Cl	126,5	1,1138	—	23,78	15,5	J. M.	—
Chloroäthyl, C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ·Cl·CH <sub>2</sub>	126,5	1,0841	—	24,13	16,1	J. M.	—
Brombenzol, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Br	157,0	1,5084	Br.	21,01	14,2	J. M.	21,87 Br.
Naphthalin, C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	128,1	0,9621	Nsh.	20,92*	13,9	Nsh.	—
Methyl-α-Naphthol, C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> ·CH <sub>3</sub> ·OH	158,1	1,0964	—	21,46	14,3	Nsh.	—
Styrol, C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ·HC·CH <sub>3</sub>	104,1	0,9074	—	17,51	11,7	Br.	—
Siliciumbromid, SiBr <sub>4</sub>	348,2	2,7722	—	32,39	21,6	A.	—
Siliciumtetraäthyl, Si(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub>	144,6	0,7682	—	51,74	34,5	A.	51,54 A.
Siliciumchlorid, SiCl <sub>4</sub>	170,2	1,4756	—	30,97	20,6	A.	—
Tetramethylsilikat, Si(OCH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	152,5	1,0280	—	44,83	29,9	A.	—
Tetrapropylsilikat, Si(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub>	264,7	0,9158	—	91,23	60,8	A.	—
Hexapropylsilikat, Si <sub>2</sub> O(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>6</sub>	427,2	0,9769	—	135,8	90,5	A.	—
Diamant, C	12,0	3,52	Schr.	4,09	2,7	W.	—
Diamant, C	12,0	3,52	—	3,94	2,6	Mr.	4,11 für λ = ∞
Triäthylamin, (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> N	101,2	0,7277	—	35,00	23,3	Br.	—
Diäthylamin, H(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> N	73,1	0,7108	—	26,38	17,6	Br.	—
Propylamin, C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ·NH <sub>2</sub>	59,1	0,7209	—	22,05	14,7	Br.	—
Formylamin, NH <sub>2</sub> ·OH	33,1	1,2044	—	8,29	5,5	Br.	—
Formamid, NH <sub>2</sub> ·COH	45,1	1,1313	—	9,20	6,1	Br.	—
β-Methylhydroxylamin, NCH <sub>3</sub> ·H·OH	47,1	1,0003	—	13,84	9,2	Br.	—
Wasserstoff (Gas), H <sub>2</sub> , 436 und 668 μμ	2,02	0,0000	Ke.	2,83	1,9	Sch.	2,13 (−188° u.) 2,62 (−197° u.)
Stickstoff (Gas), N <sub>2</sub> , 436 und 668 μμ	28,08	0,90	—	6,70	4,5	Sch.	7,62 (−197° u.)
	12505	7,13	—	—	—	—	—

hat. Da für die meisten Substanzen der Einfluß der ultraroten Absorption auf den Brechungsindex noch nicht genügend genau bekannt ist, so habe ich in der von Drude angegebenen Formel<sup>5)</sup> zur Berechnung des Grenzwertes  $\rho$  nur den Einfluß der Elektronen mit Eigenschwingungen im Ultraviolett berücksichtigt. Ich benutzte also die folgende Formel:

$$(3) \quad \rho \cdot \frac{e}{m} = 3,26 \cdot 10^{-4} \frac{M}{d} \left( \frac{1}{\lambda_1^2} - \frac{1}{\lambda_2^2} \right) \frac{(n_1^2 - 1)(n_2^2 - 1)}{n_1^2 - n_2^2}.$$

$M$  ist das Molekulargewicht,  $d$  die Dichte der Substanz für die Temperatur, bei der die Brechungsindizes  $n_1$  für die Wellenlänge  $\lambda_1$  und  $n_2$  für die Wellenlänge  $\lambda_2$  gemessen sind;  $\lambda_1$  und  $\lambda_2$  sind hierbei in  $cm$  zu messen [ $1 \mu\mu = 10^{-7} cm$ ,  $1 \mu = 10^{-4} cm$ ]. Meist habe ich die für die beiden Wasserstofflinien  $H_\beta$  und  $H_\gamma$  beobachteten Brechungsindizes der Berechnung von  $\rho$  zugrunde gelegt;  $\rho$  wächst ja im allgemeinen mit wachsender Wellenlänge,<sup>6)</sup> so daß zur Vergleichung der Zahlen  $\rho$  bei verschiedenen Substanzen ein bestimmtes Intervall im Spektrum verwendet werden muß. Ich habe für ca. 120 Substanzen die Rechnungen neu ausgeführt und auch für die Mehrzahl der schon von Drude untersuchten Flüssigkeiten die Berechnung wiederholt. Ich gebe in der vorstehenden Tab. 1 einen kurzen Auszug aus der Tab. 14 meiner Dissertation.<sup>7)</sup> Die Einrichtung meiner Tabelle ist die folgende: In der ersten Kolonne ist außer dem Namen der Substanz noch die chemische Formel angegeben, in den anderen Kolonnen folgen der Reihe nach Molekulargewicht ( $O = 16,00$ ), Dichte und Valenzsumme,  $\rho \cdot e/m \cdot 10^{-7}$  (für  $k = 0$ ), wie es von Drude berechnet wurde,<sup>8)</sup> mit Angabe des zugehörigen Beobachters, dann die von mir aus den Beobachtungen berechneten Werte  $\rho \cdot e/m \cdot 10^{-7}$  (für  $k = 0$ ), dann die aus meinen neuen Zahlen für die Atomgruppen (Tab. 2) durch Addition erhaltenen  $\rho \cdot e/m \cdot 10^{-7}$ , dann  $\rho$ , hierauf der Name des Beobachters. In der letzten Kolonne habe ich mitunter Werte  $\rho \cdot e/m \cdot 10^{-7}$  angegeben, wie ich sie aus anderen Beobachtungen berechnete.

Die Abkürzungen für die Namen der Beobachter bedeuten:

Ld. Landolt, Ld.J. Landolt u. Jahn, Br. Brühl, Wg. Weegmann, Hg. Haagen, Nsn. Nasini und Bernheimer, Schr. Schrauf, J. M. Jahn und Möller, A. Abati, W. Walter, Mr. Martens, Sch. Scheel, Ke. Ketteler, L. Lorenz.

Die hierbei in Betracht kommenden Abhandlungen sind in meiner Dissertation angegeben.


J. W. Brühl hat für zahlreiche Stickstoffverbindungen die Dis-

persion gemessen (über 200 Stickstoffverbindungen; vgl. Zeitschr. f. physik. Chem. 16. 214—219. 1895 und 22. 381—391. 1897), doch habe ich vorläufig nur für sechs stickstoffhaltige Methanderivate und drei stickstoffhaltige Benzolderivate die Grenzwerte  $p$  berechnet. Schon diese ergeben ein bemerkenswertes Resultat.

Aus den in Kolumne VII, Tab. 14 der Dissertation unter „ $p \cdot e/m \cdot 10^{-7}$  beob.“ angegebenen Zahlen habe ich, ähnlich wie es Brühl<sup>9)</sup> für die Atomrefraktion und Atomdispersion getan hat, die den einzelnen Atomen zukommenden Werte für  $p$  abgeleitet und die Konstanten, welche den Einfluß einer „Doppelbindung“ zwischen zwei Kohlenstoffatomen, von zwei Doppelbindungen usw. darstellen. Tab. 2 gibt das Resultat:

Tabelle 2.


$p \cdot e/m \cdot 10^{-7}$  für verschiedene Atome bzw. Atomgruppen, Einfluß von mehrfachen Bindungen zwischen C-Atomen auf die Werte  $p \cdot e/m \cdot 10^{-7}$ .

In Methanderivaten oder in Benzolderivaten direkt am Benzolkern			
CH <sub>3</sub> . . . . .	5,65	Cl . . . . .	6,25
O' <b>Karbonylsauerstoff</b> . . . . .	2,01	Br . . . . .	5,92
O' <b>Hydroxylsauerstoff</b> . . . . .	2,51	J . . . . .	3,73
O < <b>Estersauerstoff</b> . . . . .	3,53	F . . . . .	2,21
O in <b>Äthern</b> . . . . .	2,11	<b>Benzolring</b> . . . . .	- 7,61
H . . . . .	1,60	1 <b>Kohlenstoffdoppelbindung</b> [ = ] . . . . .	- 5,03
C . . . . .	2,45	2 <b>Doppelbindungen</b> [ = ] [ = ] . . . . .	- 6,10
C=O . . . . .	4,46	1 <b>Acetylenbindung</b> [ ≡ ] . . . . .	- 1,82
OH . . . . .	4,11	<b>Naphthalindoppelring</b> . . . . .	- 20,29
 . . . . .	7,99		

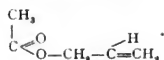
In Benzolderivaten für Atome, die nicht direkt am Benzolkern (C<sub>6</sub>) sitzen

H . . . . .	1,02
C . . . . .	2,30
OH . . . . .	1,84
Cl . . . . .	3,63
O'' + O < . . . . .	2,36

$p$  selbst ist  $\frac{2}{3}$  der in der Tab. 2 angegebenen Zahlen.

O' ist der Sauerstoff in der Gruppe C=O, O < in der Gruppe , die in den Estern vorkommt; der Sauerstoff in Äthern ist wohl ebenfalls an zwei C-Atome gebunden, das eine dieser C-Atome ist dann aber nicht an O' gebunden. Nachstehend ein Beispiel<sup>10)</sup> für die Berechnung von  $p \cdot e/m \cdot 10^{-7}$  nach Tab. 2:

$$\begin{aligned} \text{Allylacetat, } C_5H_8O_2. \\ p \cdot e/m \cdot 10^{-7} \text{ ber.} &= 9,80 + 12,8 + 7,99 - 5,03 \\ &= 30,59 - 5,03 = 25,56. \end{aligned}$$



Aus den Si-haltigen Verbindungen ergeben sich für Si ( $v = 4$ ) Werte  $\rho \cdot e/m \cdot 10^{-7}$  von 0,14 bis 8,59,<sup>11)</sup> also  $\rho$  von 0,1 bis 5,9; Mittel aus 6 Werten:  $\rho = 4$ .

Für Stickstoff ergeben sich mit Benutzung der Werte aus Tab. 2<sup>12)</sup> mitunter negative Werte für  $\rho \cdot e/m$ ,<sup>13)</sup> die keine physikalische Bedeutung haben; doch zeigen diese Werte einen bestimmten Gang, woraus man schließen kann, daß beim Eintritt von Stickstoff in das Molekül<sup>14)</sup> die Werte  $\rho$  für C, (H), O... sich ändern.  $\rho \cdot e/m \cdot 10^{-7}$  hat nach einer vorläufigen Berechnung aus fünf Substanzen den Wert 4,49 für die Gruppe CH<sub>2</sub>. Läßt man  $\rho \cdot e/m \cdot 10^{-7}$  für H ungeändert 1,6, dann ergeben sich folgende Zahlen für  $\rho \cdot e/m \cdot 10^{-7}$ :

$$\text{C} : 1,29; \quad \text{C}=\text{O} : 0,85; \quad \text{OH} : 2,07; \quad \text{N} : \underline{3,55}.^{15)}$$

Die hiermit berechneten Zahlen sind:

Triäthylamin 35,29; Diäthylamin 26,31; Propylamin 21,82; Hydroxylamin 8,82; Formamid 9,20;  $\beta$ -Methylhydroxylamin 13,31. Dieses Verhalten der stickstoffhaltigen Verbindungen ist ein Beweis dafür, in welchem hohem Grade die Grenzwerte  $\rho$  von der Konstitution beeinflusst werden.

Das Verhalten von Substanzen mit einer Doppelbindung war von Drude noch nicht untersucht worden. Drude nimmt bei den Benzolderivaten die Benzolformel von Kekulé<sup>16)</sup> an und fährt dann fort: „ $\rho$  wird durch vorhandene Doppelbindungen kleiner.“ Da aber verschiedene Theorien für die Struktur des Benzols existieren,<sup>17)</sup> so war es nötig, diesen Satz besonders zu beweisen. Meine Rechnungen für Substanzen, bei denen man sogenannte Doppelbindungen als sicher vorhanden annimmt, haben nun tatsächlich gezeigt, daß die doppelte Bindung zwischen zwei Kohlenstoffatomen qualitativ denselben Einfluß hat, wie die besondere Art der Bindung im Benzolring. Auch qualitativ ließen sich die meisten beobachteten Werte  $\rho$  gut darstellen durch die nach Tab. 2 berechneten  $\rho$ . Verschiedene der Substanzen, bei denen eine schlechte Übereinstimmung zwischen beobachtetem und berechnetem  $\rho$  vorhanden ist, zeigen besondere konstitutive Eigenschaften.<sup>18)</sup>

Außerdem zeigen ja die in den Tabellen mehrfach vorkommenden Beispiele, wie verschieden oft die Werte  $\rho$  nach verschiedenen Beobachtern ausfallen trotz Benutzung des gleichen Intervalles  $H_\gamma$  bis  $H_\beta$ , insbesondere beim Hexylen, beim Isoamylformiat (zwei verschiedene Präparate nach Landolt), beim Amylen, beim Cymol. Die bei einigen Methanderivaten vorkommenden größeren

Abweichungen erklären sich wohl alle durch geringe Verunreinigungen der Substanzen oder durch Beobachtungsfehler in der Messung der Dispersion.<sup>16)</sup> Auch habe ich mich unter Benutzung verschiedener Messungen von Landolt, Wüllner und Weegmann davon überzeugt, daß innerhalb der gewöhnlich vorkommenden Temperaturen ( $10^{\circ}$ — $30^{\circ}$ ) die Werte  $p \cdot e/m$  für dieselbe Substanz als konstant angenommen werden können; jedenfalls ist der Einfluß von geringen Verunreinigungen der Substanz viel größer, als der Einfluß einer Temperatursteigerung um  $20^{\circ}$ .

Ich fasse nun die Ergebnisse dieses II. Teils meiner Arbeit zusammen:

1. Der Grenzwert  $p$  der Summe schwingungsfähiger Elektronen pro Molekül kann im Intervall  $10$ — $30^{\circ}$  als unabhängig von der Temperatur angesehen werden und wächst mit wachsender Wellenlänge. Es muß daher zur Vergleichung der Zahlen  $p$  bei verschiedenen Substanzen ein bestimmtes Intervall im Spektrum, etwa das der beiden Wasserstofflinien  $H_{\gamma}$  und  $H_{\beta}$ , verwendet werden. Die Zahlen  $p$  sind sehr empfindlich gegenüber geringen Verunreinigungen einer Substanz, zeigen also dasselbe Verhalten wie die Brühlsche Molekulardispersion.

2. Der Einfluß einer doppelten oder äthylenischen Bindung zwischen zwei Kohlenstoffatomen im Molekül auf die Grenzwerte  $p$  läßt sich durch eine negative Konstante ausdrücken. Durch Doppelbindungen erhält also die Beweglichkeit der (ultravioletten) Elektronen stärkere relative Verschiedenheiten, geradeso wie durch die besondere Art der Bindung zwischen den sechs Kohlenstoffatomen im Benzolkern. Substanzen mit zwei Doppelbindungen im Molekül sind ebenfalls durch eine negative Konstante charakterisiert, die jedoch dem Absolutwert nach nicht doppelt so groß ist wie bei einer Doppelbindung. Die dreifache Bindung oder Acetylenbindung zwischen zwei Kohlenstoffatomen verhält sich qualitativ ähnlich wie eine Doppelbindung, hat aber geringeren Einfluß auf  $p$  als diese. Die Grenzwerte  $p$  für ein Atom sind verschieden, je nachdem dasselbe direkt am Benzolkern oder erst in einer Seitenkette sich befindet. Tritt Stickstoff in das Molekül einer organischen Verbindung ein, dann ändern sich die Grenzwerte  $p$  für C, (H), O.

3. Durch die von mir ausgeführten Rechnungen ist die Drude'sche Theorie derart erweitert worden, daß sie der Landolt-Brühlschen Theorie der Molekularrefraktion und Molekulardispersion ebenbürtig an die Seite tritt. Die Grenzwerte  $p$  haben mit

der Molekulardispersion die Eigenschaft gemeinsam, daß sie in hohem Grade von der chemischen Zusammensetzung der Substanz abhängig sind und können ebenso wie die Molekulardispersion zur Prüfung der Reinheit einer Substanz verwendet werden.

### Anmerkungen.

1) Der in dieser Zeitschrift 6. 100, erschienene I. Teil behandelte die Interessen des Physikers, in diesem II. Teil soll die Anwendung auf chemische Fragen behandelt werden, wobei auf den I. Teil möglichst wenig Bezug genommen wird.

2) Außerdem von A. Haagen, H. Jahn, G. Möller, R. Weegmann Gladstone, G. Abati u. a.; über die Molekularrefraktion und Molekulardispersion vgl. z. B. die Arbeit von J. W. Brühl, Ztschr. f. physik. Chem. 7. 140—193. 1891.

3) P. Drude, Optische Eigenschaften und Elektronentheorie, diese Zeitschrift 3. Heft 1. 1905; ausführlicher in den Ann. d. Physik 14. I. Teil 677—725, II. Teil 936—961. 1904.

4) R. Abegg, Versuch einer Theorie der Valenz und der Molekularverbindungen, Ztschr. f. anorg. Chem. 39. 330—380. 1904.

5) Vgl. etwa den I. Teil meiner in dieser Zeitschrift erschienenen Arbeit, Formel (10) und (11);  $k = 0$ .

6) Wenn  $\rho$  konstant ist, dann hat die Substanz nur eine ultraviolette Eigenschwingung.

7) Vgl. dort p. 64—71.

8) P. Drude, l. c. p. 706—709; „ $\rho \cdot \epsilon/m$  beobachtet ohne  $k$ .“

9) J. W. Brühl, Ztschr. f. physik. Chem. 7. 140—193. 1891.

10) Weitere Beispiele in der Dissertation p. 74, 75.

11) Auch die Atomrefraktion des Siliciums ist nach Abati sehr variabel; Ztschr. f. physik. Chem. 25. 353—364. 1898.

12) Auch mit den von Drude, l. c. p. 717 angegebenen Zahlen.

13) Vgl. Kolumne VIII in Tab. 2.

14) Auch in N-haltigen Benzolderivaten.

15) Den gleichen Wert fand Drude, l. c. p. 714 für gasförmigen Stickstoff.

16) P. Drude, l. c. p. 715; „Benzol hat drei, Naphthalin sechs Doppelbindungen.“ Naphthalin hätte übrigens nur fünf Doppelbindungen.

17) In dem Lehrbuch der organischen Chemie von A. F. Holleman, 4. Aufl., p. 304—309, 1905, sind drei Benzolformeln erwähnt, die von Baeyer, Kekulé und Thiele.

18) Näheres in der Dissertation p. 76, 77.

München, Physik. Institut der technischen Hochschule,  
Oktober 1907.

(Eingegangen am 24. Oktober 1907.)

Für die Redaktion verantwortlich: Prof. K. Schaum in Marburg a. L.



# Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie

VI. Band.

1908.

Heft 5.

## Beiträge zur Kenntnis der ultraroten Emissionsspektren der Alkalien.

Von A. Bergmann.

Mit 3 Figuren im Text und 1 Tafel.

(Schluß.)

### V. Die relativen Messungen im prismatischen Spektrum.

#### 1. Die Interpolation.

Da im Gitterspektrum nur die Messung der drei intensiven Rubidiumlinien 1322, 1344, 1366  $\mu\mu$  und der Cäsiumlinie 1359  $\mu\mu$  mit befriedigender Genauigkeit möglich war, so wurden die Wellenlängen der übrigen, schwächeren Linien aus dem prismatischen Spektrum mit einer geeigneten Interpolationsformel berechnet. Die dabei erzielte Genauigkeit ist wesentlich größer, als wenn *nur* Messungen mit Gitter angestellt worden wären.

Die auf den Spektrogrammen sichtbaren Linien erstreckten sich, wie bereits früher mitgeteilt, über das Intervall 589—1600  $\mu\mu$ . Die Länge dieses Spektralbezirks beträgt auf den Platten etwa 50 mm.

Der Verlauf der Dispersion ist so, daß 0,01 mm Länge auf der photographischen Platte an den Stellen

770	900	1100	1300	1400 $\mu\mu$
0,1	0,2	0,4	0,45	0,5 $\mu\mu$

entspricht.

Die Messungsfehler belaufen sich unter Berücksichtigung der Dispersion an den Stellen

770	900	1100	1300	1400 $\mu\mu$
0,1	0,2	0,4	0,45	0,5 $\mu\mu$

für scharfe Linien, auf

0,15	0,3	0,6	0,63	0,75 $\mu\mu$
------	-----	-----	------	---------------

für unscharfe Linien.

Zur Anwendung von Interpolationsformeln ist in dem in Betracht kommenden Intervalle die möglichst genaue Kenntnis der Wellenlängen von mindestens ebensoviel Linien erforderlich, als die Formel

Konstanten besitzt; gewöhnlich sind dies 3—4. In den Spektrogrammen waren die Wellenlängen der meisten Linien von 589—920  $\mu\mu$  bekannt. Sie sind zum größten Teil nur von H. Lehmann<sup>1)</sup> auf photographischem Wege mit Gitter bestimmt worden. Nach diesen Messungen ergab sich die Identifizierung der Linien leicht durch Beachtung der Intensitätsverhältnisse.

Weiter konnte als Normale zur Berechnung der Konstanten der Interpolationsformel die Natriumdoppellinie

$$\lambda = 1138,1 \mu\mu, \quad \lambda = 1140,3 \mu\mu,$$

Mittelwert 1139,2  $\mu\mu$  dienen. Dieser Wert wird zwar nur von Lewis<sup>2)</sup> nach seinen Messungen im Energiespektrum angegeben, kann aber wohl schon als recht genau gelten, was man aus der sehr guten Übereinstimmung von Lewis' und H. Lehmanns Messungen der Linien  $\lambda = 819 \mu\mu$  (Natrium)<sup>3)</sup> und des Kalziumtriplets<sup>4)</sup> bei 860  $\mu\mu$  schließen muß.

Für das äußerste Ultrarot war in allen Fällen die Rubidiumlinie  $\lambda = 1344,2 \mu\mu$ , weil am genauesten absolut gemessen, zu benutzen.

Da mithin eine genügende Anzahl von Standardlinien zur Verfügung stand, konnten die Wellenlängen aller unbekannt Linien in dem Intervalle 600—1344  $\mu\mu$  nach einer geeigneten Interpolationsformel berechnet werden. Die Wellenlängen der Linien in dem Gebiete 1344—1600  $\mu\mu$  mußten dann allerdings extrapoliert werden.

Von den hier anwendbaren Formeln ist die einfachste und dabei zuverlässigste die von J. Hartmann<sup>5)</sup> gefundene Interpolationsformel

$$\lambda = A + \frac{B}{D - C}.$$

Darin bedeuten  $A$ ,  $B$ ,  $C$  Konstanten,  $\lambda$  die Wellenlänge,  $D$  die zugehörige Ablesung in Winkel- oder Längenmaß für eine Linie.

Die Formel erwies sich indes bei dem etwa 1000  $\mu\mu$  umfassenden Wellenlängenintervalle als unbrauchbar (s. Dissertation, p. 36), ebenso die erweiterte Formel

$$\lambda = A + \frac{B}{(D - C)^{1/\alpha}}.$$

1) H. Lehmann, *Drud. Ann.* **IV**/5. 633. 1901.

2) E. P. Lewis, l. c. 12.

3) H. Lehmann, l. c. (Alkalien) 648.

4) l. c. (Erdalkalien) 644.

5) J. Hartmann, Über eine einfache Interpolationsformel für das prismatische Spektrum. Publikat. des astrophys. Observatoriums zu Potsdam Nr. 42, Anhang zum **XII.** Bande. 21. 1898; auch: *Astrophys. Journ.* **8.** 218. 1898.

Nach ergebnislosen Versuchen mit mehreren anderen Interpolationsformeln fand ich schließlich, daß die Formel

$$\lambda = A - KD^2 + \frac{B}{D - C},$$

die also vier Konstanten  $A$ ,  $K$ ,  $B$ ,  $C$  enthält, die Beobachtungen in dem Intervall 600—1600  $\mu\mu$  weit besser wiedergibt, als alle früher behandelten Formeln.

Da es nun darauf ankam, vor allem die Linien des Intervalls 1000—1344  $\mu\mu$  mit möglicher Genauigkeit zu erhalten, und erfahrungsgemäß die Fehler der interpolierten Linien um so kleiner werden, je näher sie den zur Konstantenbestimmung benutzten Normallinien liegen, so wurden zu den definitiven Berechnungen als Normalen im Ultrarot immer die Linien  $\lambda = 1139,2 \mu\mu$  und  $\lambda = 1344,2 \mu\mu$  genommen, die auf den Platten einen relativ geringen Abstand besitzen.

In der folgenden Tabelle ist die Platte Nr. 203 unter Benutzung der Interpolationsformel

$$\lambda = 164,83 - 0,040619 D^2 + \frac{(4,50235)}{95,688 - D}$$

durchgerechnet. Zu dieser Aufnahme waren die Bogenkohlen mit einer Mischung der Chloride aller Alkalien, ausgenommen Lithium, gefüllt, wobei die Gewichtsmengen der Salze so gewählt waren, daß sie ungefähr im Verhältnis der Atomgewichte standen. Die Mischung der Salze wurde zu dem Zwecke angewendet, die zu messenden ultraroten Linien der Alkalien möglichst alle auf einer Platte zu erhalten.

In der Tabelle Nr. 4 (s. S. 148) findet man unter  $D$  die Ablesung jeder Linie, unter  $\lambda$  die berechnete Wellenlänge in  $\mu\mu$ , unter  $\Delta$  deren Fehler im Sinne (Beobachtung-Rechnung).

## 2. Fehlerbestimmung.

Die mittlere Abweichung von der Beobachtung berechnet sich für die Platte Nr. 203 zu

$$\Delta\lambda = \pm 0,35 \mu\mu.$$

Ungefähr derselbe Betrag ergibt sich für alle anderen Platten, die der Messung und Berechnung unterworfen wurden. Die Angabe gilt für alle Linien, also auch für die neugefundenen, in dem Intervall 600—920  $\mu\mu$ .

Für die Linien von 920—1344  $\mu\mu$  werden die Fehler etwa von derselben Größe sein. Das kann man direkt aus der Tabelle 4 entnehmen, wenn man den Umfang der Wellenlängenintervalle beachtet. Nach den Angaben über die Messungsgenauigkeit auf Seite 145 bewegen sich somit die Fehler für die Linien in dem Gebiete 920—1344  $\mu\mu$  innerhalb der Fehlergrenzen der Messung; sie können daher bei der definitiven Fehlerbestimmung außer Betracht gelassen werden.

Tabelle Nr. 4.  
Platte Nr. 203.

<i>D</i>	$\lambda$	<i>A</i>	<i>D</i>	$\lambda$	<i>A</i>
40,00	670,8	0	59,27	895,2	- 0,2
40,23	672,4	0	60,41	917,8	- 0,7
42,73	691,0	+ 0,1	60,60	921,8	- 0,6
43,08	693,8	+ 0,1	64,07	1003,6	—
43,50	697,2	+ 0,2	64,44	1013,7	—
46,96	727,7	- 0,2	68,38	1139,2	0
48,26	740,6	+ 0	69,13	1167,9	—
50,20	761,4	+ 0,3	69,34	1176,2	—
50,59	765,9	+ 0,6	70,87	1241,9	—
50,90	769,5	+ 0,4	71,07	1251,2	—
51,43	775,8	- 0,5	72,50	1322,5	+ 0,4
51,78	780,1	+ 0,5	72,90	1344,2	0
52,95	794,9	+ 0,1	73,17	1359,4	+ 0,4
53,46	801,7	+ 0,3	73,30	1366,7	+ 0,1
53,95	808,4	- 0,2	75,08	1478,7	—
54,70	819,0	0	75,78	1528,7	—
56,87	852,5	+ 0,3	75,97	1542,9	—
58,27	876,6	+ 0			

Die Genauigkeit der interpolierten Linien hängt ab von der Genauigkeit der Standardlinien  $\lambda = 1139,2 \mu\mu$  und  $\lambda = 1344,2 \mu\mu$ , und zwar derart, daß die eigentlichen Messungsfehler nur sehr wenig Einfluß auf den Gesamtfehler haben. Dieser läßt sich wegen der verschiedenen genauen Bestimmung der beiden Linien  $\lambda = 1139,2 \mu\mu$  und  $\lambda = 1344,2 \mu\mu$  nicht in genauen Zahlen angeben. Man wird aber im allgemeinen sagen können, daß sich der Gesamtfehler einer Linie in dem Intervall 920—1344  $\mu\mu$  um den Betrag von  $\pm 1 \mu\mu$  herum bewegt. Bei kürzeren Wellenlängen ist er kleiner, bei längeren etwas größer als  $1 \mu\mu$ .

Über die Fehler der im äußersten Ultrarot liegenden, extrapolierten Linien läßt sich naturgemäß keine sichere Angabe machen. Die Fehler werden um so größer sein, je weiter die Extrapolation ist.

Da aber das extrapolierte Gebiet nur etwa 3 mm umfaßt,

während der ganze, in Betracht gezogene Spektralbezirk 50 mm lang ist, so können die Fehler nicht viel beträchtlicher sein als für die Linie  $\lambda = 1344,2 \mu\mu$ .

Die Fehler der Messungen von Becquerel und von Snow sind nach den im folgenden Abschnitt angegebenen Resultaten mehr als 10 mal so groß.

### 3. Die Resultate.

Die in den Tabellen eingetragenen Zahlen für die Wellenlängen sind sämtlich (Mittelwerte in derselben Weise berechnet wie die Mittelwerte  $\lambda = 1241,5 \mu\mu$ ,  $\lambda = 1250,7 \mu\mu$ ,  $\lambda = 1322,3 \mu\mu$  Tabelle 9 der Diss.).

Die meisten Linien habe ich auf mindestens vier Aufnahmen gemessen, um gute Mittelwerte zu erhalten.

Zum Vergleich werden überall frühere Messungen, soweit solche überhaupt vorliegen, mit angeführt. In Betracht kommen hauptsächlich nur die mehrfach erwähnten Messungen von H. Becquerel und von Snow.

#### a) Kohle.

Der Zweck der Untersuchung des Kohlenspektrums war, festzustellen, welche Verunreinigungen die Kohlen nach der Entfernung des Dochtes noch enthielten. Es wurden zwei Aufnahmen gemacht, wozu Kranzplatten verwendet wurden.

Die beiden Aufnahmen habe ich bei 6 bzw. 8 Minuten Expositionszeit und weitem Spalt gemacht, um eventuell auch sehr schwache Linien festzustellen. Auf den Platten zeigte sich indes nicht eine Spur von Linien. Selbst von den fast immer im Kohlespektrum enthaltenen  $K_a$ -Linien  $766 \mu\mu$  und  $770 \mu\mu$  und der D-Linie  $589 \mu\mu$  war keine Andeutung bemerkbar.

Dagegen erhielt ich sechs Serien von Banden. Diese konnten aber wegen zu großer Unschärfe infolge der nötigen, beträchtlichen Spaltweite nicht genauer gemessen werden. Die ungefähren Werte der Wellenlängen der Köpfe der sechs Bandenserien sind in folgender Tabelle enthalten. Darunter stehen die von Snow gefundenen Werte.

Tabelle Nr. 5.  
Köpfe der Kohlebanden.

$\lambda$ beobachtet .	640	700	790	920	1090	1400
Snow . . . . .	—	700	785	900	1075	1370

Die Banden wurden sehr geschwächt, wenn die Kohlen mit einem Salzdochte versehen wurden und im Bogen sich dichte

Metalldämpfe entwickelten. So kommt es, daß auf den Aufnahmen der Alkalien kaum bemerkbare Andeutungen davon vorhanden sind.

#### b) Lithium.

Im Lithiumspektrum waren nach den bekannten Serienformeln keine neuen Linien im Ultrarot zu erwarten.

Ich fand jedoch zwei Linien, deren Wellenlängen zu

$$\lambda = 1223,5 \mu\mu,$$

$$\lambda = 1281,0 \mu\mu$$

bestimmt wurden. Die beiden Linien sind ziemlich breit, schwach und unscharf.

#### c) Natrium.

Es wurden zwei Linien im Ultrarot auf den Platten erhalten.

Die erste, scharfe Linie ist die bereits von Lewis gemessene Doppellinie  $\lambda = 1139,2 \mu\mu$  (Mittelwert aus  $\lambda = 1138,1 \mu\mu$  und  $\lambda = 1140,3 \mu\mu$ ) die als Standardlinie zu den relativen Messungen benutzt wurde. Dieselbe Linie ist schon vor Lewis von H. Becquerel auf phosphorographischem Wege, von Snow mit dem Bolometer gemessen worden. Beide haben wie ich die Linie infolge zu geringer Dispersion nur einfach beobachtet.

Ersterer fand  $\lambda = 1142 \mu\mu$ , letzterer maß  $\lambda = 1132 \mu\mu$ .

Die zweite Linie ist sehr schwach und unscharf, so daß die genaue Messung sehr erschwert ist. Die Linie hat die Wellenlänge

$$\lambda = 1268,0 \mu\mu.$$

Sie erscheint nur auf Natriumaufnahmen und da auch nur bei langer Exposition.

Snow hat eine Linie von sehr geringer Intensität bei  $1245 \mu\mu$  gefunden, die man bei Berücksichtigung der großen Ungenauigkeit aller Messungen von Snow als mit der hier beobachteten identisch betrachten darf.

#### d) Kalium.

Tabelle Nr. 6.

$\lambda$ beobachtet	$f$	Becquerel	Snow	Bemerkungen
850,0	4 u	—	—	
890,8	4 ub	—	885	
959,0	4 ub	—	950	
1101,2	3 u	1098	1086	
1167,8	4 s	1162	1155	enges Paar
1176,2	4 s			
1241,5	4 s	1233	1220	enges Paar
1250,7	4 s			
1528,2	4 s			

Die erste Linie in der nebenstehenden Tabelle Nr. 6 ist sehr schwach und unscharf. Sie gehört ihrem Aussehen nach zusammen mit den beiden folgenden Linien, die zwar etwas stärker, aber ebenfalls unscharf und breit sind. Alle drei Linien sind nur bei großer Stromstärke und langer Exposition auf den Platten zu erhalten. Sie erscheinen nur bei Kalium; auf den Mischungsaufnahmen sind sie wahrscheinlich infolge ihrer geringen Intensität nicht zu sehen.

Ziemlich unscharf ist auch die Linie  $\lambda = 1101,2 \mu\mu$ , für die Snow eine mittlere Intensität angibt. Sie liegt an der Stelle des Minimums der Phosphoreszenzauslöschung des Zinksulfids,<sup>1)</sup> infolgedessen habe ich sie nur mit Kranzplatten bei langer Exposition erhalten können.

Die beiden engen Paare bei 1167 und 1241 sind nur bei kleiner Spaltbreite deutlich getrennt. Alle vier Linien sind immer scharf, das erste Doublet erscheint etwas schwerer als das zweite.

Becquerel und Snow haben beide Paare infolge zu geringer Dispersion nicht getrennt beobachtet.

Mit den eben besprochenen vier Linien erscheint immer zusammen auf den Platten die Linie  $\lambda = 1528,2 \mu\mu$ . Sie ist scharf aber etwas schwächer als jene.

Wahrscheinlich hat Snow dieselbe Linie beobachtet, obwohl seine Angabe über die Wellenlänge erheblich von der meinigen abweicht. Dies gilt, wie die Tabelle zeigt, auch für alle anderen Linien, und zwar gibt Snow überall *kleinere* Werte für die Wellenlängen als ich. Mit den Beobachtungen Becquerels stimmen meine Messungen etwas besser überein.

e) Rubidium.

Tabelle Nr. 7.

$\lambda$ beobachtet	<i>l</i>	Snow	Bemerkungen
827,1	4 u	—	
887,2	3 ub	—	
1006,9	3 bu	997	
1322,3	3 s	1318	1322,9 } absolute 1344,2 } Messungen 1366,8 }
1344,2	2 s		
1366,6	3 s		
1483,0	3 u	1475	extrapoliert
1541,0	3 u	1520	

Die ersten beiden Linien in der Tabelle sind erheblich stärker als die in dieser Spektralgegend neu gemessenen Kaliumlinien. Die Linie  $\lambda = 827,1 \mu\mu$  ist etwas schwächer als  $\lambda = 887,2 \mu\mu$ .

1) Vgl. A. Dahms, l. c. 449.

Beide Linien sind immer im Rubidiumspektrum vorhanden, während sie auf den Mischungsaufnahmen nicht zu sehen sind. H. Lehmann<sup>1)</sup> hat noch eine Linie  $\lambda = 851,4 \mu\mu$  gefunden, und zwar im Gitterspektrum, also bei großer Dispersion. Bei der hier angewendeten kleinen Dispersion kann diese Linie nicht getrennt sein von der intensiven Cäsiumlinie  $\lambda = 852,7 \mu\mu$ , die stets im Rubidiumspektrum mit auftritt. Deshalb habe ich die Linie nicht bemerkt.

Die Linie  $\lambda = 1006,9 \mu\mu$  ist nur auf Rubidiumaufnahmen deutlich; auf diesen erscheint sie ziemlich leicht.

Die intensivste und schärfste Linie des ganzen ultraroten Rubidiumspektrums ist die Linie  $\lambda = 1344,2 \mu\mu$ , was ich bereits an früherer Stelle hervorgehoben habe. Sie erscheint schon deutlich, wenn von den Linien  $\lambda = 1322,3 \mu\mu$ ,  $\lambda = 1366,6 \mu\mu$  nur Andeutungen vorhanden sind. Sie war deshalb auch am genauesten absolut meßbar, und auf der Messung dieser Linie beruhen fast alle anderen Messungen. Sie tritt bei keinem anderen untersuchten Element auf. Snow gibt für die drei stärksten Linien im Ultrarot, wie die Tabelle zeigt, einen einzigen Wert.

Die zwei letzten Linien in der Tabelle sind nur bei genügend langer Exposition zu erhalten, weil in diesem Spektralgebiete die Phosphoreszenz-Auslöschung bereits stark abnimmt und wohl auch die Absorption des Glases schon mitwirkt.

Auf meinen Platten sind noch zwei schwache Linien

$$\lambda = 1227 \mu\mu, \quad \lambda = 1291 \mu\mu$$

zu sehen, die wahrscheinlich nicht zu Rubidium gehören.

Weitere nur sehr schwache Andeutungen von Linien finden sich auf einigen Platten bei 1388, 1496, 1530, 1600.

Der Ursprung dieser Linien war nicht zu ermitteln.

#### f) Cäsium.

Die Linien  $\lambda = 635,8 \mu\mu$  und  $\lambda = 658,9 \mu\mu$  erhielt ich nur auf den Cäsiumaufnahmen. Sie sind beide scharf, aber ziemlich schwach.

Lecoq<sup>2)</sup> hat zwei Linien  $\lambda = 636,1 \mu\mu$ ,  $\lambda = 660,2 \mu\mu$  beobachtet, die wohl mit den oben angegebenen identisch sind.

1) H. Lehmann, l. c. (Alkalien) 651.

2) Lecoq de Boisbaudran, Compt. rend. **69**. 657. 1869.



Tabelle Nr. 8.

$\lambda$ beobachtet	$I$	Snow	Bemerkungen
635,8	3 s	—	
658,9	3 s	—	
662,0	4 ub	—	
683,1	3 ub	—	Paar
687,6	3 ub	—	
723,3	2 ub	—	Paar
728,3	2 ub	—	
1002,8	4 s	995	Paar
1012,7	4 s		
1359,7	4 s	1323	1359,0 absolute Messung extrapoliert
1377,1	4 s		
1476,6	4 s		

Kayser und Runge führen die Linien nicht in ihren Tabellen, da sie dieselben für fremde Linien halten. Die Linie  $\lambda = 662,0 \mu\mu$  ist sehr unscharf und schwach.

Die beiden nächsten Paare in der Tabelle treten ebenfalls nur auf Cäsiumplatten auf, Mischungsaufnahmen zeigen keine Spur davon. Die Linien sind ziemlich unscharf, vor allem das erste Paar. Bei langer Exposition fließen beide Paare in je eine breite Linie zusammen.

Von den vier Linien war bisher nur die eine,  $\lambda = 723,3 \mu\mu$ , von H. Lehmann beobachtet. Man könnte vermuten, daß die Linie  $\lambda = 728,3 \mu\mu$  mit der Rubidiumlinie  $\lambda = 727,7 \mu\mu$  identisch sei. Das ist indes nicht möglich. Denn die Linie  $\lambda = 728,3 \mu\mu$  ist breit und unscharf, während die Rubidiumlinie stets scharf ist und immer mit der gleiche Intensität besitzenden Linie  $\lambda = 740,6 \mu\mu$  auftritt. Von dieser Linie ist aber auf den Cäsiumaufnahmen auch bei langer Exposition nicht einmal eine Andeutung vorhanden.

Die übrigen Linien sind durchweg sehr scharf, auch die äußerste  $\lambda = 1476,6 \mu\mu$ , im Gegensatz zu der naheliegenden Rubidiumlinie  $\lambda = 1483 \mu\mu$ .

Als sehr schwache Linien erscheinen bei langer Exposition auf den Platten die beiden Kaliumdoublets bei 1170 und 1240; ferner sind in dem Spektralgebiete bis  $900 \mu\mu$  die Hauptlinien der anderen Alkalien vorhanden, weil eben das Cäsiumchlorid bis jetzt nicht spektralanalytisch rein darzustellen ist.

Die in der Tabelle angeführten Werte Snows sind durchweg gegenüber den meinigen zu klein, was schon bei Kalium und Rubidium festzustellen war.

Die engen Paare bei 1000 und 1360 sind bei ihm wieder infolge zu geringer Dispersion nicht getrennt.

Snow hat für Casium noch weitere schwache Linien gemessen, und zwar sind es Linien von ungefähr derselben Wellenlänge, wie er sie schon bei den anderen Alkalien gefunden hat, sie sind also offenbar mit diesen identisch.

## VI. Theoretischer Teil.

### I. Allgemeines.

Der Zweck der folgenden Ausführungen ist zunächst der, die neu gefundenen Linien in die bekannten Serien, die bisher für die Alkalien aufgestellt worden sind, einzuordnen. Ferner handelt es sich darum, für diejenigen Linien, die von diesen Serien nicht aufgenommen werden, neue Gesetzmäßigkeiten aufzusuchen, eventuell neue Serien zu konstruieren.

Serienformeln, nach denen sich Linien irgendeines Alkali zusammenfassen und Linien in noch nicht untersuchten Spektralgebieten vorausberechnen lassen, sind zuerst gleichzeitig von Kayser und Runge<sup>1)</sup> sowie von Rydberg<sup>2)</sup> aufgestellt worden. Die beiden erstgenannten Forscher benutzen zur Darstellung der Serien den Ausdruck

$$10^8 \lambda^{-1} = A - Bn^{-2} - Cn^{-4},$$

worin  $A$ ,  $B$ ,  $C$  Konstanten,  $n = 3, 4, 5$  usw. die Ordnungszahlen der Linien,  $\lambda$  die Wellenlängen in Luft bedeuten.

Die Gleichungen von Rydberg haben die Form

$$10^8 \lambda^{-1} = A + \frac{B}{(m + \mu)^2}.$$

Darin durchläuft  $m$  die Reihe der positiven ganzen Zahlen,  $A$  und  $B$  sind Konstanten, ebenso  $\mu$ , das durch passende Wahl des Anfangswertes von  $m$  zwischen 0 und 1 gelegt wird.

Beide Formeln schließen sich im allgemeinen für hohe Ordnungszahlen  $m$  gleich gut an die Beobachtungen an. Wenn man jedoch zu niederen Ordnungszahlen, die Linien im Rot oder Ultrarot entsprechen, übergeht, so stimmen die berechneten Werte nur mangel-

1) H. Kayser u. C. Runge, Über die Spektren der Elemente. 3. Abschnitt. Über die Linienspektren der Alkalien. Abhandl. der Berl. Akad. 1890. Auch: Wied. Ann. 41. 302. 1890.

2) J. R. Rydberg, Über den Bau der Linienspektren der chemischen Grundstoffe. Zeitschr. physik. Chem. 5. 227. 1890.

haft mit der Beobachtung überein. Genauer sind die neuen, von Ritz<sup>1)</sup> gegebenen Formeln, besonders im roten Teil des Spektrums, was für die vorliegende Arbeit von hervorragender Wichtigkeit ist. Für die Alkalien hat Ritz die Hauptserien und die zweiten Nebenserien berechnet, für Kalium auch die erste Nebenserie.

Hier kommen nur die Nebenserien in Betracht, weil die Linien der Hauptserien im Rot und Ultrarot schon vollständig beobachtet sind.

Die erste Nebenserie eines Elementes wird nach Ritz dargestellt durch den Ausdruck:

$$\nu = A - \frac{N}{\left(m + c + \frac{d}{m^2}\right)^2}$$

für  $m = 3, 4, 5$  usw.

Es bezeichnet darin:

$\nu = 10^8 \lambda^{-1}$  die Schwingungszahl oder Wellenzahl auf 1 cm Lichtweg im Vakuum<sup>2)</sup>, wobei die Wellenlänge in Ångström-Einheiten anzugeben ist.

$m$  die Ordnungszahl, Nummer einer Serienlinie.

$A$  die Grenze der Serie, die Schwingungszahl der Wellenlänge mit unendlich hoher Ordnungszahl.

$N = 109675,0$  die universelle Serienkonstante.

$c$  und  $d$  Konstanten der Serie.

Die Gleichung der zweiten Nebenserie lautet:

$$\pm \nu = A - \frac{N}{\left(m + a' + \frac{b'}{m^2}\right)^2}$$

für  $m = 1,5, 2,5, 3,5$  usw. ( $a'$  und  $b'$  Konstanten), also ganz ähnlich wie für die erste Nebenserie, da beide Nebenserien nach der Annahme von Rydberg<sup>3)</sup> an derselben Stelle des Spektrums auslaufen.

Für Kalium, Rubidium und Cäsium sind in den ersten Nebenserien die Linienpaare für  $m = 3$ , in den zweiten Nebenserien die Linienpaare für  $m = 2,5$  bisher noch nicht sicher nachgewiesen. Diese Linien sind im folgenden für jedes Element berechnet. In den Tabellen wird gezeigt, wie weit sich die berechneten Werte mit den Beobachtungen decken. Dabei bezeichnet  $m$  die Ordnungszahl, die Spalten  $F$  enthalten die Fehler im Sinne (Beobachtung-Rechnung),

1) W. Ritz, Zur Theorie der Serienspektren. *Drud. Ann.* **IV**/12, 264. 1903.

2) Tabellen zur Reduktion der Wellenlängen aufs Vakuum: H. Kayser, *Handbuch der Spektroskopie* II. 514.

3) Vgl. W. Ritz, I. c. 291.

$SZ$  bedeutet die Schwingungszahlen der beobachteten Wellenlängen,  $SD$  die Schwingungsdifferenzen der Paare. Unter  $R$  sind die relativen Fehler der Komponenten der Paare eingetragen. Sie geben an, um wieviel  $\mu\mu$  die zweiten Komponenten korrigiert werden müssen, damit die Schwingungsdifferenzen der Paare den mittleren Schwingungsdifferenzen aller Paare in den Serien gleich werden.

**2. Die ersten und zweiten  
Nebenserien von Kalium, Rubidium und Cäsium.**

a) Kalium.

Die Gleichung der ersten Nebenserie ist nach Ritz:

$$\nu = \left\{ \begin{matrix} 22024,3 \\ 21968,3 \end{matrix} \right\} - \frac{109675,0}{\left( m - 0,2828 + \frac{1,26}{m^2} \right)^2},$$

$m = 3, 4, 5$  usw.

Die Konstanten hat Ritz<sup>1)</sup> aus den Linien  $m = 5$  und  $m = 6$  ermittelt, weil das Paar  $m = 4$  nicht beobachtet ist. Für  $m = 3$  erhält man:

Tabelle Nr. 9.

$m$	$\lambda$ berechnet	$\lambda$ beobachtet	$F$	$SZ$	$SD$	$R$
3	1164,3 <sup>2)</sup>	1167,8	+ 3,5	8563,1	} 61	0,7
3	1172,1	1176,2	+ 4,1	8502,0		

Für die zweite Nebenserie berechnet Ritz den Ausdruck:

$$\pm \nu = \left\{ \begin{matrix} 22024,3 \\ 21968,3 \end{matrix} \right\} - \frac{109675,0}{\left( m + 0,31789 - \frac{0,1076}{m^2} \right)^2}$$

für  $m = 1,5, 2,5, 3,5$  usw.

Dies gibt:

Tabelle Nr. 10.

$m$	$\lambda$ berechnet	$\lambda$ beobachtet	$F$	$SZ$	$SD$	$R$
2,5	1243,0	1241,5	- 1,5	8054,8	} 59,3	0,5
2,5	1252,1	1250,7	- 1,4	7995,5		

1) W. Ritz, l. c. 292.

2) Die berechneten Werte beziehen sich aufs Vakuum. Die Reduktion auf Luft könnte nach der Tabelle von H. Kayser (l. c.) geschehen, Danach würden die berechneten Wellenlängen bei 1200  $\mu\mu$  um etwa 0,3  $\mu\mu$  zu verkleinern sein. Diese Korrektur liegt aber innerhalb der Grenzen der Übereinstimmung, ist also zu vernachlässigen.

Die Schwingungsdifferenzen der bekannten Linienpaare beider Nebenserien betragen im Mittel 56, die der neugefundenen Paare 61,1 bzw. 59,3. Bei Berücksichtigung der auf Seite 148 angegebenen Fehlergrenzen sind sie identisch.

Es ist hiernach sehr wahrscheinlich, daß die beobachteten Linien wirklich die bisher noch fehlenden Glieder  $m = 3$ , bzw.  $m = 2,5$  darstellen. Denn nach Kayser ist die konstante Schwingungsdifferenz viel entscheidender als die absolute Wellenlänge.

Die beträchtlichen Fehler, besonders in der ersten Nebenserie, haben ihren Grund in der Ungenauigkeit der Grenzen und der weiten Extrapolation der Formel. Bei Rubidium werde ich näher auf diese Punkte eingehen.

Aus den Formeln von Kayser und Runge berechnen sich für beide Nebenserien für  $n = 3$  die Werte

$$\lambda = 1256,9 \mu\mu, \quad \lambda = 1265,4 \mu\mu$$

bzw

$$\lambda = 1244,4 \mu\mu, \quad \lambda = 1252,5 \mu\mu.$$

Die Übereinstimmung in der ersten Nebenserie ist also sehr schlecht. Von den Serien werden nicht aufgenommen die Linien

$$850, 890,8, 959,0, 1101,2, 1528,2 \mu\mu.$$

#### b) Rubidium.

Die Linien der ersten Nebenserie erhält man nach der Formel:

$$\nu = \left\{ \begin{matrix} 20877,3 \\ 21115,3 \end{matrix} \right\} - \frac{109675,0}{\left( m - 0,35944 + \frac{1,0110}{m^2} \right)^2}$$

für  $m = 3, 4, 5$  usw.

Die Konstanten habe ich aus den Linien

$$m = 5, \quad \lambda = 629,87 \mu\mu,$$

$$m = 6, \quad \lambda = 572,41 \mu\mu,$$

(nach Kayser und Runges Messungen) bestimmt, weil das Paar  $m = 4$  zu unsicher gemessen ist und die Schwingungsdifferenz schlecht mit derjenigen der übrigen Paare übereinstimmt.<sup>1)</sup>

Tabelle Nr. 11.

$m$	$\lambda$ berechnet	$\lambda$ beobachtet	$F$	$SZ$	$SD$	$R$
3	1505,3	1483,0	- 22,3	6743,1	} 253,8	3,7
3	1561,2	1541,0	- 20,3	6489,3		

1) Vgl. H. Kayser, Handbuch der Spektroskopie II. 528.

Die zweite Nebenserie lautet bei Ritz:

$$\pm \nu = \left\{ \begin{array}{l} 20877,3 \\ 21115,3 \end{array} \right\} - \frac{109675,0}{\left( m + 0,36669 - \frac{0,1401}{m^3} \right)^2}$$

für  $m = 1,5, 2,5, 3,5$  usw.

Tabelle Nr. 12.

$m$	$\lambda$ berechnet	$\lambda$ beobachtet	$F$	$SZ$	$SD$	$R$
2,5	1322,8	1322,3	- 0,5	7562,6	} 245,2	1,4
2,5	1365,7	1366,6	+ 0,9	7317,4		

Auch hier stimmen die in den beiden Tabellen angegebenen Schwingungsdifferenzen mit denjenigen der bekannten Linien, die im Mittel 238 betragen, innerhalb der Fehlergrenzen überein, so daß kein Grund ist zu bezweifeln, daß die neu gemessenen Linien den gesuchten Paaren  $m = 3$  bzw.  $m = 2,5$  entsprechen.

Allerdings werden wieder in der ersten Nebenserie die Abweichungen größer als die möglichen Messungsfehler, die wegen des geringen relativen Fehlers der Linien trotz der Extrapolation nicht beträchtlich sein können.

Man hat nun zu bedenken, daß ähnlich wie bei Kalium die Grenzen der Nebenserien ungenau sind,<sup>1)</sup> weil die Grundlinien der Hauptserie, aus der die Grenzen der Nebenserien entnommen werden, mit einem größeren Messungsfehler behaftet sind. Wie die Rechnung ergab, hat ein kleiner Fehler der Grenzen keinen großen Einfluß auf die Werte  $m = 2,5$  der zweiten Nebenserie, da diese interpoliert werden, wohl aber bewirkt er große Fehler der extrapolierten Werte der ersten Nebenserie. Dies läßt sich leicht zeigen:

Die Grundlinien der Hauptserie sind  $\lambda = 780,598 \mu\mu$  und  $\lambda = 795,046 \mu\mu$ . Aus der ersten Linie und der konstanten Schwingungsdifferenz 238 berechnet man mit Ritz<sup>1)</sup> die Grenzen der Nebenserien zu 20877,3 und 21115,3 und erhält für  $m = 3$  der ersten Nebenserie die in der Tabelle Nr. 11 angegebenen Werte  $\lambda = 1505,3 \mu\mu$  und  $\lambda = 1561,2 \mu\mu$ . Unter Benutzung der anderen Komponente  $\lambda = 795,046 \mu\mu$  ergeben sich aber auf gleiche Weise die Grenzen

$$20872,4 \text{ bzw. } 21110,4.$$

1) Vgl. W. Ritz, l. c. 296.

Damit findet man sodann für die erste Nebenserie die Gleichung

$$10^8 \lambda^{-1} = \frac{\begin{matrix} 20872,4 \\ 21110,4 \end{matrix}}{\left( m - 0,35129 + \frac{0,865636}{m^2} \right)^2}$$

und für  $m = 3$  die Werte

$$\lambda = 1525,8 \mu\mu, \quad \lambda = 1583,3 \mu\mu.$$

Außerdem ist in der ersten Nebenserie die Extrapolation der Formel von  $m = 5$  auf  $m = 3$  sehr weit und liefert ungenaue Werte, weil nach der Theorie von Ritz bei steigendem Atomgewichte sich dadurch Fehler der Formel geltend machen, daß für niedere Ordnungszahlen  $m$  im Nenner des Bruches

$$\frac{N}{\left( m + c + \frac{d}{m^2} \right)^2}$$

Glieder fehlen.

Dieser wäre zu schreiben:

$$\frac{N}{\left( m + c + \frac{d}{m^2} + \frac{e}{m^4} + \dots \right)^2}$$

Ich glaube daher den Schluß ziehen zu dürfen, daß die schlechte Übereinstimmung zwischen den beobachteten und berechneten Werten in den ersten Nebenserien zum Teil auf die Ungenauigkeit der Serienformel zurückzuführen ist.

Kayser und Runge erhalten durch Extrapolation auf  $m = 3$  aus der von ihnen für die erste Nebenserie aufgestellten Formel:

$$\lambda = 1649,6 \mu\mu \text{ und } \lambda = 1720,7 \mu\mu.$$

Die von H. Lehmann gefundene Gleichung der zweiten Nebenserie (in Kayser-Rungescher Form) liefert für  $m = 3$  die Werte

$$\lambda = 1320,0 \mu\mu, \quad \lambda = 1363,0 \mu\mu.$$

Man sieht, daß die Kayser-Rungeschen Formeln für die erste Nebenserie hier wie bei Kalium unbrauchbar sind, während die aus den zweiten Nebenserien berechneten Werte ziemlich gut mit der Beobachtung übereinstimmen. Ähnliches scheint für die Ritzschen Gleichungen zu gelten: In den ersten Nebenserien ergibt sich für die Linien  $m = 3$  ein unbefriedigender Anschluß an die Beobachtung, und zwar um so mehr, je größer das Atomgewicht des betreffenden Elements ist.

Die Linien 827, 890, 1007, 1344  $\mu\mu$  lassen sich in beide Nebenserien nicht einordnen.

## c) Casium.

Aus den Linien  $m = 5$  und  $m = 6$

$$\lambda = 697,39 \mu\mu, \quad \lambda = 621,34 \mu\mu$$

nach Kayser- und Rungescher Messung findet man für die erste Nebenserie die Gleichung:

$$\nu = \left\{ \begin{matrix} 19674,3 \\ 20225,5 \end{matrix} \right\} - \frac{109675,0}{\left( m - 0,47059 + \frac{0,073636}{m^2} \right)^2}$$

$$m = 3, 4, 5 \text{ usw.}$$

woraus für  $m = 3$  die Werte

$$\lambda = 3131,4 \mu\mu, \quad \lambda = 3784,6 \mu\mu$$

folgen.

Die Linien wurden nicht beobachtet, da sie außerhalb meines Messungsbereichs fallen. Die berechneten Werte sind aus vorhin erwähnten Gründen sehr unsicher.

Die zweite Nebenserie des Cäsiums ist von Ritz gefunden worden. Da aber Ritz die Konstanten  $a'$  und  $b'$  nicht genau bestimmt hat,<sup>1)</sup> so habe ich die Formel neu berechnet unter Benutzung der Linien

$$m = 1,5, \quad \lambda = 852,772 \mu\mu$$

(nach H. Lehmann) und der von mir neu gemessenen Linie

$$m = 4,5, \quad \lambda = 658,87 \mu\mu.$$

Es fand sich

$$\pm \nu = \left\{ \begin{matrix} 19674,3 \\ 20225,5 \end{matrix} \right\} - \frac{109675}{\left( m + 0,44473 - \frac{0,17048}{m^2} \right)^2}$$

für  $m = 1,5, 2,5, 3,5$  usw.,

während Ritz

$$a' = 0,444 \dots$$

$$b' = -0,169 \dots$$

erhalten hatte.

Tabelle Nr. 13.

$m$	$\lambda$ berechnet	$\lambda$ beobachtet	$F$	$SZ$	$SD$	$R$
2,5	1362,4	1359,7	- 2,7	7354,6	} 582,3	6,7
2,5	1473,0	1476,6	+ 3,6	6772,2		
4,5	zur Konst.	635,78	o	15728,7	} 551,2	o
4,5	Best. benutzt	658,87	o	15177,5		

1) Vgl. W. Ritz, l. c. 298.



Die Schwingungsdifferenz des Paares  $m = 2,5$  sollte der des Paares  $m = 4,5$  gleich sein.

Die Abweichungen erklären sich zum Teil aus der Ungenauigkeit der Grenzen, zum Teil daraus, daß die beobachteten Werte beide durch Extrapolation erhalten sind.

Es bleibt noch eine größere Anzahl von Linien im Cäsiumspektrum übrig, die in keine der beiden Nebenserien passen.

### 3. Die neuen Serien.

#### a) Allgemeines.

Nach dem Vorhergehenden waren bei jedem Element eine gewisse Anzahl der neu beobachteten Linien nicht in die bekannten Serien einzufügen. Zu der Vermutung, daß hier Linien von neuen Serien vorliegen könnten, führte folgende Beobachtung:

Die sechs neu gemessenen Cäsiumlinien

$$\begin{aligned} \lambda &= 683,1 \mu\mu, & \lambda &= 723,3 \mu\mu, & \lambda &= 1002,8 \mu\mu, \\ \lambda &= 687,6 \mu\mu, & \lambda &= 728,3 \mu\mu, & \lambda &= 1012,7 \mu\mu \end{aligned}$$

bilden drei Paare, für deren Schwingungsdifferenzen ich die Werte

$$96, \quad 93,4, \quad 97,5$$

fand, die innerhalb der Fehlergrenzen der Messung als konstant zu betrachten sind. Nun ist im ultraroten Cäsiumspektrum noch ein Linienpaar

$$\lambda = 801,91 \mu\mu, \quad \lambda = 808,20 \mu\mu$$

(nach der Messung von H. Lehmann) vorhanden, das ebenfalls in keine der bestehenden Serien hineinpaßt, dessen Schwingungsdifferenz aber 96,3 beträgt, in vorzüglicher Übereinstimmung mit den obigen Werten. Wenn man dieses Paar hinzunimmt, so fällt bei Betrachtung der Spektrogramme sofort die gesetzmäßige Aufeinanderfolge der vier Paare in die Augen. Wie in den Serien nimmt die Unschärfe der Linien nach kürzeren Wellen hinzu, während die Abstände der Paare regelmäßig abnehmen. Es war also wahrscheinlich, daß man es mit einer neuen Serie zu tun habe, und zwar mußte diese wegen der konstanten Schwingungsdifferenz der Paare den Charakter einer Nebenserie besitzen. Die Rechnung hat diese Vermutung bestätigt.

Es lag dann nahe zu versuchen, die übrig gebliebenen Kalium- und Rubidiumlinien auch zu je einer neuen Serie zusammenzufassen zumal da sich konstatieren ließ, daß auch bei diesen Elementen die

Unschärfe der Linien nach dem blauen Teile des Spektrums hin wächst, wohingegen die Linien enger aneinander rücken.

So habe ich wirklich für beide Elemente je eine weitere Serie aufbauen können.

Bei Lithium und Natrium war dies nicht möglich, da zu wenig neue Linien beobachtet sind.

Zur Berechnung der Serien ging ich von der Ritzschen Gleichung für die erste Nebenserie

$$10^8 \lambda^{-1} = A - \frac{N}{\left(m + c + \frac{d}{m^2}\right)^2}$$

aus; für  $m = 3, 4, 5$  usw.

Die Konstanten  $A, c, d$  sind aus drei Linien und den passend gewählten Ordnungszahlen  $m$  zu ermitteln.

Nun sind aber meistens nur vier Linien sicher beobachtet. Es hätte also nur bei einer einzigen Linie Rechnung und Beobachtung verglichen werden können, da aus den anderen drei Linien eben die Konstanten zu bestimmen waren.

Ich glaubte daher den Beweis für die Existenz von neuen Serien einleuchtender zu gestalten, wenn ich nur die zwei Konstanten  $A$  und  $\mu$  enthaltende, vereinfachte Formel

$$10^8 \lambda^{-1} = A - \frac{N}{(m + \mu)^2}$$

gebrauchen würde, zu deren Berechnung bloß zwei Linien nötig sind. Die beiden anderen Linien konnten dann errechnet werden. Wurden sie in guter Übereinstimmung mit der Messung erhalten, so war der Nachweis, daß die Linien eine Serie bilden, erbracht. Bei der Rechnung brauchte natürlich auf die Dispersion der Luft keine Rücksicht genommen zu werden.

In den Ritzschen Nebenserien ist

$$\left| \mu \right| = \left| c + \frac{d}{m^2} \right| < 1$$

für alle  $m$ .

Diese Bedingung behielt ich bei. Zur Bestimmung von  $\mu$  erhält man eine Gleichung vierten Grades, aus der sich  $\mu$  leicht in zweiter Approximation ergibt, die für die Rechnung vollständig ausreicht. Die Grenze  $A$  der Serie findet man dann aus einer einfachen linearen Gleichung.

Bei der Ermittlung der Konstanten  $\mu$  gewinnt man gleichzeitig ein ausgezeichnetes Kriterium für die Richtigkeit der Nummerierung der Linien.

Ordnet man z. B. bei der Berechnung der neuen Cäsiumserie den Linien  $\lambda = 1002,8 \mu\mu$  und  $\lambda = 801,96 \mu\mu$  die Ordnungszahlen  $m = 3$  und  $m = 4$  zu, so erhält man für  $\mu$  einen komplexen, also unbrauchbaren Wert; belegt man aber die genannten Linien mit den Nummern  $m = 5$  und  $m = 6$ , so findet sich  $|\mu| > 1$ , was der oben gestellten Bedingung widerspricht. Einzig und allein, wenn man die Ordnungszahlen  $m = 4$  und  $m = 5$  in Rechnung setzt, erhält man für  $\mu$  einen brauchbaren Wert und für die höheren Ordnungszahlen die richtigen Wellenlängen.

Ich lasse nun die Ergebnisse für Kalium, Rubidium und Cäsium im einzelnen folgen.

b) Kalium.

Für die im ultraroten Spektrum übriggebliebenen Linien

$$\lambda = 1528,2, 1101,2, 959,0, 890,8, 850,0 \mu\mu$$

gilt die Numerierung:

$$m = 4, \quad 5, \quad 6, \quad 7, \quad 8.$$

Da nun von den Ritzschen Formeln bekannt ist, daß sie sich sehr genau nach höheren Ordnungszahlen hin extrapolieren lassen, so wird man vorteilhaft möglichst die Linien niederer Ordnungszahl, also  $m = 4$  und  $m = 5$ , zur Konstantenbestimmung benutzen. Das ist indes gerade hier nicht angängig. Der Wert  $\lambda = 1528,2 \mu\mu$  ist nämlich durch ziemlich bedeut. Extrapolation erhalten, daher ungenauer als die übrigen Werte.

Aus diesem Grunde wurde die Serienformel aus den Linien  $m = 5$  und  $m = 6$  berechnet.

Es fand sich:

$$10^8 \lambda^{-1} = 13482,4 - \frac{109675}{(m - 0,0081)^2},$$

$$m = 3, 4, 5 \text{ usw.}$$

Die für die einzelnen Ordnungszahlen berechneten und beobachteten Werte enthält folgende Zusammenstellung:

Tabelle Nr. 14.  
Kalium. Neue Serie.

$m$	$\lambda$ berechnet	$\lambda$ beobachtet	$F$	Bemerkungen
4	1515,3	1528,2	+ 12,9	} zur Konstantenbestimmung benutzt
5	—	1101,2	—	
6	—	959,0	—	
7	889,9	890,8	+ 0,9	
8	849,9	850,0	+ 0,1	

Der Anschluß für die Linien  $m = 7$  und  $m = 8$  ist bei Berücksichtigung der geringen Messungsgenauigkeit infolge der großen Unschärfe der Linien gut. Nur die Linie  $m = 4$  zeigt einen erheblichen Fehler. Dies darf aber nicht Wunder nehmen, da sowohl der berechnete als der beobachtete Wert extrapoliert sind, und nach dem früheren die Extrapolation der Serienformeln nach kleineren Ordnungszahlen hin ungenau ausfällt.

Aus diesem Grunde ist wohl auch der Wert der Linie  $m = 3$  sehr unsicher; man berechnet dafür

$$\lambda = 8134,1 \mu\mu.$$

Jedenfalls liegt aber in dieser Gegend des Spektrums noch eine starke Kaliumlinie.<sup>1)</sup>

Auf diese Weise sind sämtliche beobachtete Kaliumlinien ohne Ausnahme in Serien vereinigt.

### c) Rubidium.

Die neu beobachteten Rubidiumlinien

$$\lambda = 1344,2, 1006,9, 887,2, 827,1 \mu\mu,$$

die sich nicht in den bekannten Serien unterbringen ließen, zeigen am auffallendsten die Erscheinung, daß die Intensitäten mit abnehmender Wellenlänge kleiner werden.

Die Linie  $\lambda = 1344,2 \mu\mu$  war nach dem früheren am intensivsten und daher am genauesten meßbar im äußersten Ultrarot. Dagegen sind die beiden letzten Linien schon so schwach, daß sie H. Lehmann, in dessen Messungsbereich sie fallen, im Gitterspektrum nicht hat beobachten können.

Setzt man fest, daß in der Serienformel  $|\mu| < 1$  sein soll, so sind die Nummern der Linien wieder eindeutig bestimmt. Es ergibt sich, daß man der Linie  $\lambda = 1344,2 \mu\mu$  die Ordnungszahl  $m = 4$ , der Linie  $\lambda = 1006,9 \mu\mu$  die Ordnungszahl  $m = 5$  zuschreiben muß.

Unter Benutzung dieser Werte erhält man die Seriengleichung:

$$10^8 \lambda^{-1} = 14344,4 - \frac{109675}{(m - 0,0145)^2}$$

für  $m = 3, 4, 5$  usw.

1) W. Coblenz (Investigations of infra-red spectra, Washington, D. C. Published by the Carnegie Institution. October 1905. II. 306—308) findet ein sehr starkes Band bei  $4,52 \mu$ . Die Messung ist infolge zu geringer Dispersion wenig genau, sie zeigt aber, daß über  $2 \mu$  hinaus noch starke Linien vorhanden sind. Auch bei Li und Na beobachtet er in derselben Gegend eine bedeutende Erhebung der Emissionskurve. Rb und Cs sind nicht untersucht.

Dies gibt:

 Tabelle Nr. 15.  
 Rubidium. Neue Serie.

$m$	$\lambda$ berechnet	$\lambda$ beobachtet	$F$	Bemerkungen
4	—	1344,2	—	} zur Konstanten- bestimmung benutzt
5	—	1006,9	—	
6	886,4	887,2	+ 0,8	
7	826,7	827,1	+ 0,4	} nicht beobachtet wegen Überstrahlung durch $\lambda = 795,0$
8	791,9	—	—	

Die Abweichungen bei den Linien  $m = 6$  und  $m = 7$  liegen innerhalb der Fehlergrenzen. Die Linie  $m = 8$  muß sehr schwach sein. Immerhin hätte ich sie wahrscheinlich beobachtet, wenn sie nicht von der sehr naheliegenden intensiven Linie  $\lambda = 795,0 \mu\mu$  überstrahlt würde.

Die nicht beobachtete Linie  $m = 3$ ,  $\lambda = 4904,8 \mu\mu$  muß als sehr stark erwartet werden, da die Linie  $m = 4$  schon große Intensität besitzt. Betreffs der Genauigkeit der Extrapolation auf  $m = 3$  verweise ich auf Kalium.

Somit sind alle beobachteten Rubidiumlinien in Serien eingeordnet.

## d) Cäsium.

Aus den Linien  $m = 4$ ,  $\lambda = 1002,8 \mu\mu$  und  $m = 5$ ,  $\lambda = 801,96 \mu\mu$  berechnet sich für die neue Serie der Ausdruck:

$$10^3 \lambda^{-1} = \left\{ \begin{array}{l} 16887,7 \\ 16791,9 \end{array} \right\} - \frac{109675,0}{(m - 0,0176)^2}$$

für  $m = 3, 4, 5$  usw.

Zum Vergleich von Beobachtung und Rechnung dient:

 Tabelle Nr. 16.  
 Cäsium. Neue Serie.

$m$	$\lambda$ ber.	$\lambda$ beob.	$F$	$SZ$	$SD$	Bemerkungen
4	—	1002,8	—	9972,1	} 97,5	} zur Konstanten- bestimmung benutzt
4	1012,53	1012,7	+ 0,17	9874,6		
5	—	801,96	—	12469,4	} 96,3	
5	808,17	808,20	+ 0,03	12373,1		
6	723,42	723,3	- 0,12	13826,3	} 93,4	} wegen zu großer Un- schärfe und Schwäche nicht mehr getrennt
6	728,46	728,3	- 0,16	13732,9		
7	683,15	683,1	- 0,05	14638,9	} 96,0	
7	687,65	687,6	- 0,05	14542,9		
8	659,36	} 662,0	—	—	—	
8	663,54		—	—	—	

Man sieht, die Übereinstimmung der berechneten und beobachteten Werte ist ausgezeichnet, obwohl die Linien  $m = 7$  schon recht schwach und unscharf sind, weshalb sie jedenfalls auch von Kayser und Runge im Gitterspektrum nicht beobachtet worden sind.

Für  $m = 3$  folgt das Paar

$$\lambda = 2194,1 \mu\mu, \quad \lambda = 2241,2 \mu\mu,$$

das nach Analogie des Rubidiums wieder sehr stark sein muß. Es ist bisher nicht gefunden.

In dem untersuchten roten und ultraroten Teile des Cäsiumspektrums sind nun nur noch zwei Linien vorhanden, die in keine Serie hineinpassen; es sind dies die Linien  $\lambda = 1377 \mu\mu$  und die bereits von H. Lehmann gemessene starke Linie  $\lambda = 917,2 \mu\mu$ .

Im Anschluß an die Berechnung der neuen Serien möge noch die Bemerkung hier Platz finden, daß natürlich erst genauere Messungen der neuen Serienlinien abgewartet werden müssen, ehe es angebracht ist, die genauen Ritzschen Formeln mit drei Konstanten aufzustellen. Hier handelte es sich zunächst lediglich um den *Nachweis der Existenz neuer Serien*.

#### 4. Beziehungen der neuen Serien zueinander und zu den bekannten Serien. Theoretische Folgerungen.

Zum Vergleich stellte ich die drei neuen Seriengleichungen untereinander, weil ich mich im folgenden auf die Zahlen beziehen muß.

$$\text{Kalium: } 10^8 \lambda^{-1} = 13482,4 - \frac{109675}{(m - 0,0081)^2},$$

$$\text{Rubidium: } 10^8 \lambda^{-1} = 14344,4 - \frac{109675}{(m - 0,0145)^2},$$

$$\text{Cäsium: } 10^8 \lambda^{-1} = \begin{cases} 16887,7 \\ 16791,9 \end{cases} - \frac{109675}{(m - 0,0176)^2},$$

für  $m = 3, 4, 5$  usw.

Wegen der Konstanz der Schwingungsdifferenzen der Paare besitzt die neue Cäsiumserie, wie eingangs gesagt, den Charakter einer Nebenserie. Nach der Beschaffenheit der Linien müssen die Serien des Kaliums und Rubidiums ebenfalls Nebenserien sein. Da nun bei den Alkalien, die Serienlinien stets Doublets bilden, so ist es sehr wahrscheinlich, daß die einfach beobachteten neuen Serienlinien des Kaliums und Rubidiums in Wirklichkeit aus engen Komponenten bestehen, die nur wegen zu geringer Dispersion nicht getrennt sind.

Interessant an der neuen Cäsiumserie ist, daß die Schwingungsdifferenz (95,8) anscheinend in keinem gesetzmäßigen Zusammenhange steht mit der Schwingungsdifferenz (550) in den beiden anderen Nebenserien. Ich habe auch keine Beziehung zur Hauptserie gefunden.

Immerhin läßt sich eine gewisse Ähnlichkeit zwischen den neuen und den ersten Nebenserien feststellen. Ich habe bereits hervorgehoben, daß ähnlich wie in den bekannten Serien die Linien mit zunehmender Ordnungszahl enger aneinander rücken und dabei an Intensität rasch abnehmen. Jedoch scheint der Intensitätsabfall bedeutend stärker zu sein, da die Linien  $m = 8$  schon außerordentlich schwach sind. Eine weitere Ähnlichkeit folgt aus dem Vergleich der Konstanten  $\mu$  in dem obigen Schema und den Ausdrücken  $c + \frac{d}{m^2} = \mu$  der ersten Nebenserien für irgendeinen Wert von  $m$ , etwa  $m = 3$  (S. 156—158). In beiden Fällen nehmen die absoluten Beträge von  $\mu$  mit wachsendem Atomgewicht zu.

Ein fundamentaler Gegensatz besteht aber zwischen den neuen und den bekannten Nebenserien in Beziehung auf die Grenzen:

*Die neuen Serien des Kaliums, Rubidiums und Cäsiums verlaufen ganz im äußersten Rot und Ultrarot, während die meisten Linien der ersten und zweiten Nebenserien in sichtbaren Teilen des Spektrums liegen.*

Die Grenzen wachsen mit den Atomgewichten der Elemente, das heißt:

*Die neuen Serien rücken mit zunehmendem Atomgewicht nach dem blauen Ende des Spektrums.*

Dieses Faktum ist dem bisher als allgemein gültig betrachteten Gesetze gegenüberzustellen:

*Innerhalb der Gruppe der Alkalien verschieben sich die Serien mit wachsendem Atomgewicht nach dem roten Ende des Spektrums.*

Außerdem erkennt man bei Betrachtung der Spektrogramme, daß homologe Linien (Linien mit gleicher Ordnungszahl) in den neuen Serien mit zunehmendem Atomgewicht an Intensität gewinnen. Für die bekannten Nebenserien gilt nach Kayser und Runge das Gegenteil.

Wahrscheinlich bestehen für Lithium und Natrium entsprechende neue Nebenserien, die wegen der geringen Atomgewichte dieser Elemente sich noch weiter ins Ultrarot erstrecken müssen, und deren Linien nach dem obigen Satze schwächer sind als die homologen

des Kaliums. Auf das Vorhandensein neuer Serien deuten hin die von mir bei Lithium und Natrium gefundenen schwachen und unscharfen Linien, vor allem die von W. Coblentz bei  $4,5 \mu$  beobachteten starken Bänder.

### VII. Zusammenfassung der wichtigsten Ergebnisse.

1. Nach dem phosphoro-photographischen Verfahren mittels des Zinksulfids konnten unter Anwendung der von H. Lehmann für Ultrarot berechneten Objektive die Spektren der Alkalimetalle bis etwa zur Wellenlänge  $\lambda = 1700 \mu\mu$  fixiert werden. Einen Beweis für die Überlegenheit dieser Versuchsanordnung nach H. Lehmann gegenüber den bisher angewandten Methoden ersehe ich besonders in meiner Auffindung der dritten Nebenserien, wozu auch die vorzüglich wirkende „Kranzplatte“ mit beitrug.

2. Es gelang, nahe an der Grenze des wirksamen Ultrarot die Wellenlänge einer intensiven Linie aus dem Gitterspektrum sowohl durch absolute als durch relative Messung mit guter Genauigkeit zu ermitteln. Diese Linie diente als Standardlinie für die relativen Messungen im prismatischen Spektrum.

3. Zur Bestimmung der Wellenlängen aus dem prismatischen Spektrum erwies sich, unter Beibehaltung möglicher Einfachheit, die Anfügung eines Korrektionsgliedes an die einfache Hartmannsche Formel bei dem großen Umfange des unbekanntem Wellenlängenintervalls als notwendig. Die benutzte Formel hat die Form

$$\lambda = A + \frac{B}{D} - C - KD^2,$$

wo  $KD^2$  das Korrektionsglied bedeutet.

4. Die erreichte Genauigkeit ist mehr als 10mal so groß als bei den bisherigen Messungen im Ultrarot.

5. Die Anzahl der neugemessenen Linien beträgt für Lithium 2, Natrium 1, Kalium 9, Rubidium 8, Cäsium 10.

6. Unter diesen Linien befanden sich die Glieder  $m = 3$  der ersten Nebenserien des Kaliums und Rubidiums sowie die Paare  $m = 2,5$  der zweiten Nebenserien von Kalium, Rubidium und Cäsium. Alle Linien waren bislang nicht genauer gemessen, einige davon überhaupt nicht beobachtet.

7. Für Kalium, Rubidium und Cäsium wurde je eine neue Nebenserie aufgefunden, so daß mit Ausnahme einer Cäsiumlinie alle neu erhaltenen Linien in Serien untergebracht werden konnten.



Die neuen Serien stehen im bemerkenswerten Gegensatz zu den bisher bekannten Nebenserien. Sie verschieben sich mit wachsendem Atomgewicht nach dem *blauen* Ende des Spektrums, während die Linien der bisher bekannten Nebenserien mit zunehmendem Atomgewicht nach dem *roten* Ende des Spektrums rücken.

8. In den ultraroten Spektren der Alkalien sind hiernach noch starke Linien von 2000  $\mu$  aufwärts zu erwarten.

Am Schlusse dieser Abhandlung erfülle ich die angenehme Pflicht, Herrn Geh. Hofrat Prof. Dr. Winkelmann für das mir bewiesene Wohlwollen während dieser Arbeit verbindlichst zu danken. Desgleichen bin ich großen Dank schuldig Herrn Dr. H. Lehmann für seine Anregung und Ratschläge sowie der Firma Carl Zeiß, Jena für die Überlassung einiger Apparate.

### Erklärung der Tafel.

#### Phosphoro-Photogramme in zweifacher Vergrößerung.

- Figur 1. Spektrum des Kaliums. Expositionszeit der Phosphoreszenzplatte 6 Minuten.  
 Figur 2. Spektrum des Rubidiums. Exposition 6 Minuten.  
 Figur 3. Spektrum des Cäsiums. Exposition 2 Minuten.  
 Figur 4. Mischungsaufnahme. Exposition 6 Minuten.  
 Figur 5. Kohlespektrum. Exposition 6 Minuten.  
 Figur 6. Aufnahme des Rubidiumspektrums. Photographisches Gitter und Prismen in gekreuzter Stellung. Exposition 8 Minuten.

### Beiträge zur Photochemie.

Von Max Trautz.

#### I. Anwendung der Thermodynamik auf photochemische Systeme.

##### 1. Bedingungen.

Wir betrachten im folgenden nur Systeme, die den Gasgesetzen in der einfachen Form

$$p v = m R T$$

folgen. Also ideale Gase oder verdünnte Lösungen in völlig indifferenten Medien. Da letztlich nur der Äther völlig indifferent ist, so betrachten wir, wo nicht ausdrücklich auch von verdünnten Lösungen gesprochen wird, nur ideale Gase.

Das Volumen der Systeme werde konstant erhalten und wo nicht ausdrücklich anders bemerkt, auch die Temperatur der Systeme.

Falls das System bestrahlt wird, soll es sich folgenden Bedingungen fügen.

Die Dicke des Systems, welches eine von planparallelen Flächen begrenzte Schicht darstellt,<sup>1)</sup> sei so klein, daß die Schwächung der eindringenden Strahlung, die noch von der Absorptionskonstante  $\kappa$  abhängt, ohne merklichen Fehler durch den Faktor

$$1 - \kappa \cdot D \cdot c_A$$

gegeben ist, worin  $D$  die Schichtdicke,  $c_A$  die Konzentration des absorbierenden Stoffs darstellt.

Die Absorptionskonstante sei 0 oder doch sehr klein, so daß jedenfalls die eben gegebene Bedingung für die Lichtschwächung erfüllt wird.

Die Bestrahlung des Systems finde statt durch parallel gerichtete Strahlung, die senkrecht zu den planparallelen Schichtflächen des Systems eindringt, und zwar soll von beiden Seiten und mit gleicher Intensität und Schwingungszahl bestrahlt werden.

Die Konstanz der Intensität bezieht sich auf eindringende, nicht auf die auffallende Strahlung. Daher soll, wenn  $\kappa$  mit der Zeit variiert, die Intensität der auffallenden Strahlung so reguliert werden, daß die eindringende konstant bleibt.

Die Strahlung selbst sei aus der eines Körpers mit kontinuierlichem — tunlichst dem schwarzen sich annähernden — Spektrum herausgeblendet und umfasse ein zwar kleines, aber endliches<sup>2)</sup> Intervall von Schwingungszahlen.

Kohärenz der eindringenden Strahlen werde nicht vorausgesetzt.<sup>3)</sup>

Die Absorption sei so, daß der zweite Hauptsatz auf die Strahlung noch anwendbar sei.<sup>4)</sup>

## 2. Voraussetzungen.

Stets wird vorausgesetzt, daß das Lambert-Beersche Gesetz gelte in der Form

$$\mathcal{I} = \mathcal{I}_0(1 - \kappa \cdot D \cdot c_A), \quad (1)$$

ferner das Gasgesetz

$$p v = m R T \quad (2)$$

und die Sätze der Thermodynamik. Spezielle Voraussetzungen werden an ihrer Stelle erwähnt.

### 3. Annahmen.

Im folgenden soll gezeigt werden, welche experimentell prüfbaren Folgerungen sich aus den drei Annahmen, die hier folgen, ergeben:

a) Die Absorptionskonstante des Systems sei = 0. Es wirken dann nur die Druckkräfte der Strahlung.

b) Die Absorptionskonstante habe einen von 0 verschiedenen Wert und die Lichtwirkung sei völlig reversibel. Es wird sich zeigen, daß dies theoretisch unmöglich ist, daß also für photochemische Vorgänge jedenfalls nicht die gewöhnlichen Ansätze der chemischen Dynamik gelten.

c) Die Absorptionskonstante habe einen von 0 verschiedenen Wert. Die Lichtwirkung aber sei insoweit reversibel, daß die maximale Arbeit (oder doch sehr nahe diese) gewonnen werden kann bei der Umwandlung von Strahlung der Temperatur  $T_1$  in chemische Energie und Wärme von der Temperatur  $T$  des bestrahlten Systems.<sup>5)</sup> Hier gelte also der zweite Hauptsatz in der Form:

$$\text{Nutzbare Arbeit } A = \frac{T_1 - T}{T_1}. \quad (3)$$

Die erste Annahme ist eine Abstraktion, die uns über die Größenordnung und analytische Form der Lichtdruckwirkung orientiert und der zunächst prinzipiell wohl nichts im Weg steht. Zu experimenteller Bestätigung wird sie wohl kaum gelangen.

Die zweite Annahme erscheint als Fiktion, deren Diskussion mir deshalb wesentlich erschien, weil Folgerungen aus ihr auf photochemischem Gebiet mitunter nicht abgewiesen werden.

Die dritte Annahme mit theoretischen Hilfsmitteln streng zu beweisen oder zu widerlegen, vermochte ich nicht und es scheint mir, als ob die Strahlungstheorie hierzu noch nicht ausreicht. Daher habe ich versucht, die möglichen experimentell prüfbaren Schlüsse zu ziehen und die experimentelle Untersuchung der Resultate begonnen. Da aber diese außerordentlich langwierig ist und mir auch die Mittel, um sie rascher zu fördern, nicht zur Verfügung stehen, so glaubte ich von einer Mitteilung der theoretischen Folgerungen doch nicht absehen zu sollen. Über die Zulässigkeit wird wohl nur das Experiment entscheiden können.

#### 4. Ableitung der thermodynamischen Beziehungen.

##### 1. Vollkommen durchsichtiges System.

Wir betrachten die Reaktion



Das System sei für die verwendeten Schwingungszahlen völlig durchsichtig.

Gegeben sei der Stoff  $A$  in der Anfangskonzentration  $C_A$ , er befinde sich im Dunkeln bei der Temperatur  $T$ .

Wir bringen nun  $m$  Mol  $A$  auf die Konzentration  $c_A$ , welches eben diejenige sei, die sich bei Bestrahlung mit homogener Strahlung von der Intensität  $\mathcal{I}$  und der Schwingungszahl  $\nu$  bis  $\nu + d\nu$  als Gleichgewichtskonzentration herstellt.  $c_B$  sei die entsprechende Größe für  $B$ .

Die Arbeit für die Konzentrationsänderung von  $A$  beträgt

$$A_1 = m R T \ln \frac{C_A}{c_A}. \quad (5)$$

Nunmehr erfüllen die  $m$  Mol  $A$  das Volumen

$$v_A = \frac{m}{c_A}. \quad (6)$$

Dieses erfüllen wir jetzt reversibel mit Strahlung der Intensität  $\mathcal{I}$  und Schwingungszahl  $\nu$  bis  $\nu + d\nu$ . Wir können uns das so denken, daß die Strahlung einen reibungslosen, vollkommen schwarzen, für das materielle System völlig durchlässigen Kolben durch das zylinderförmig gedachte System hindurchdrückt.

Dabei gewinnen wir die Arbeit

$$A_2 = + \frac{U m}{c \cdot c_A}, \quad (7)$$

wo  $U$  die pro Zeiteinheit auffallende Energiemenge,  $c$  die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum. Nun stellen wir zwischen den  $m$  Mol  $A$  und einem anderen Volum, das wir mit Haber<sup>6)</sup> als Gleichgewichtskasten bezeichnen wollen, derart eine Verbindung her, daß die  $m$  Mol  $A$  reversibel in diesen eingepreßt werden. Der Gleichgewichtskasten enthalte  $A$  in der Konzentration  $c_A$  und  $B$  in der Konzentration  $c_B$  und sei homogen mit Strahlung der Intensität  $\mathcal{I}$  und der Schwingungszahl  $\nu$  bis  $\nu + d\nu$  erfüllt. Er sei so groß, daß durch Zufuhr von  $m$  Mol  $A$  und Entfernung von  $n$  Mol  $B$  keine merkliche Änderung der Konzentrationen in seinem konstant bleibenden Volumen erzeugt wird. Wir entziehen ihm nunmehr  $n$  Mol  $B$  reversibel.

Wir drücken nun die Strahlung wieder aus dem Volumen  $nB$  reversibel heraus, wobei wir die Arbeit gewinnen

$$A_3 = - \frac{U \cdot n}{c \cdot c_B}. \quad (8)$$

Nun bringen wir die  $n$  Mol  $B$  auf die Konzentration  $C_B$  und zwar isotherm und reversibel, wozu wir die Arbeit aufwenden müssen:

$$A_4 = - n R T \ln \frac{C_B}{c_B}. \quad (9)$$

Auf diese Weise wurden  $m$  Mol  $A$  von der Konzentration  $C_A$  reversibel in  $n$  Mol  $B$  von der Konzentration  $C_B$  umgewandelt und der Gleichgewichtskasten diente nur als Weg. Nach dem zweiten Hauptsatz ist aber die Summe der bei reversiblen Prozeß gewinnbaren Arbeiten nur von Anfangs- und Endzustand abhängig. Also darf die Summe unserer Arbeiten von den Gliedern, die sich nur auf den Gleichgewichtskasten beziehen, nicht abhängig sein. Die Summe beträgt:

$$A = R T \ln \frac{C_A^m}{C_B^n} - R T \ln \frac{c_A^m}{c_B^n} + \frac{U}{c} \left( \frac{m}{c_A} - \frac{n}{c_B} \right). \quad (10)$$

Also ist:

$$R T \ln \frac{c_A^m}{c_B^n} + \frac{U}{c} \left( \frac{m}{c_A} - \frac{n}{c_B} \right) = \text{konst.} \quad (11)$$

Für  $U = 0$  geht dies in das Massenwirkungsgesetz über. Dieses gilt also hier um so weniger genau, je größer die eingestrahelte Lichtintensität.

Da  $\frac{U}{c}$ , oder allgemeiner  $\frac{UN}{c}$ , wo  $N$  der Brechungsindex (für ideal verdünnte Gase = 1) den Maxwell-Bartolischen Strahlungsdruck  $p$  darstellt, so kann man auch schreiben, indem man nach  $p$  differenziert:

$$R T \frac{\partial \ln \frac{c_A^m}{c_B^n}}{\partial p} = \left( \frac{n}{c_B} - \frac{m}{c_A} \right) + p \cdot \frac{\partial \left( \frac{n}{c_B} - \frac{m}{c_A} \right)}{\partial p}. \quad (12)$$

Um die hiernach zu erwartenden Gleichgewichtsverschiebungen der Größenordnung nach aufzuzeigen, möge die nach (11) resultierende Konstante in liter. Atmosphären für die Reaktion



unter der zunächst fiktiven Annahme ausgewertet werden, daß das Lichtgleichgewicht dem Dunkelgleichgewicht auch bei Verwendung einer Intensität, die ungefähr dem gewöhnlichen Sonnenlicht entspricht, sehr nahe liege und demgemäß für  $c_A$  und  $c_B$  die Werte für das Dunkelgleichgewicht gesetzt werden können.

Für ein Volumen von 22,4 l, einen Druck von 37,96 mm Hg, woselbst nach den Angaben in W. Ostwalds Lehrb. d. Allg. Chemie (II. 2. S. 320. 1896—1902) der Dissoziationsgrad des  $N_2O_4$  bei  $0^\circ$  28,9% beträgt, findet man so

$$\text{konst.} = -6,115 \cdot 10^1 - 2,373 \cdot 10^{-1} \text{ liter at.}$$

Dabei wurde der Lichtdruck (für eine homogene Lichtart  $\nu + d\nu$  bis  $\nu$ ) gleich dem Druck der Sonnenstrahlen  $4 \cdot 10^{-8}$  g, <sup>7)</sup> also noch viel zu groß gesetzt.

Dies Resultat entspricht völlig dem, was Nernst in seiner Theoretischen Chemie <sup>8)</sup> schreibt:

„Daß chemische Gleichgewichte durch Belichtung eine Änderung erfahren müssen, folgt bereits daraus, daß die thermodynamischen Potentiale der Komponenten durch Belichtung geändert werden, wie am anschaulichsten aus der elektromagnetischen Lichttheorie folgt, . . . diese Wirkungen sind aber viel zu minimal, um eine irgendwie merkliche Verschiebung des Gleichgewichtes . . . zu veranlassen.“

Wenn wir in (12) das zweite Glied der rechten Seite vernachlässigen könnten, was in Spezialfällen eintreten kann, so bleibt nur noch die bei molarem Umsatz auftretende Volumenänderung des Systemes bestehen, was zu dergleichfalls von Nernst gegebenen Formel

$$RT \frac{\partial \ln k}{\partial \pi} = -V_0 \text{ <sup>9)</sup> }$$

führt.

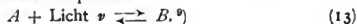
Die so gefundene Beeinflussung chemischer Gleichgewichte ist also äußerst klein und sie wird sich voraussichtlich mit großer Geschwindigkeit einstellen. Über diese folgt aus der Thermodynamik allein nichts.

Die photochemischen Erscheinungen im engeren Sinne sind, wie die experimentellen Forschungen gelehrt haben, an die Absorption und Umwandlung von Strahlung geknüpft.

## 2. Absorbierendes System. Nichtexistenz von Lumineszenzgleichgewichten.

In allen absorbierenden Systemen kann, da für keine Schwingungszahl die Absorption streng gleich 0 ist, auf die Dauer bei völliger Abschließung von der Außenwelt, nur schwarze Strahlung von der Körpertemperatur der Systeme existieren.

Wir können als photochemische Systeme erster Art solche bezeichnen, die dem Schema entsprechen



Wenn wir dies Schema als Gleichung auffassen, so besagt es, daß  $A$  bei Zufuhr einer bestimmten Lichtmenge von der Schwingungszahl  $\nu$  in  $B$  übergeht und daß dieses wieder bei Rückumwandlung in  $A$  dieselbe Lichtmenge von derselben Schwingungszahl abgibt.

Und für den Fall des Gleichgewichts zwischen  $A$  und  $B$  müßte das Kirchhoffsche Gesetz gelten in der Form, daß zwar in jedem Augenblick Gleichheit von Emission und Absorption besteht, daß aber die Gleichgewichtsstrahlung (im völlig spiegelnden Hohlraum) nicht schwarze Strahlung ist. Hieraus ergeben sich sofort zwei Bedingungen für das Verhalten des materiellen Systems. Einmal darf es die Strahlung nicht thermisch absorbieren — was niemals der Fall sein kann — und andererseits müßte die Strahlungsenergie von der Temperatur  $T_1$  sich in Form von chemischer Energie im System von der Temperatur  $T (< T_1)$  aufspeichern und doch wieder mit der Temperatur  $T_1$  beim rückläufigen Prozeß frei werden, d. h. also in nuce die strahlende Energie müßte „als solche“ im System sich anhäufen, denn jede Umwandlung wird notwendig bei (chemischer oder thermischer) Absorption zu einem Sinken ihrer Temperatur führen. Es widersprechen sich also die Folgerungen, daher die Prämissen falsch sein müssen.

Man könnte dies auch mit Hilfe des Gleichgewichtskastens darnun entsprechend den Überlegungen im ersten Abschnitt. Nur wäre die Arbeit zur Erfüllung mit Strahlung nicht mehr bloß vom Lichtdruck abhängig, sondern noch von dem Betrag der Absorption. Hier sieht man nun besonders deutlich, weshalb bis jetzt keine Ursache vorliegt, die Existenz von Lumineszenzgleichgewichten anzunehmen.

Wir haben nämlich die Erfüllung jedes beliebigen absorbierenden Systems mit Strahlung — soweit die Strahlungstheorie uns bis jetzt Aufklärung gibt — als irreversibel anzusehen. Sowie sich zeigen läßt, daß man sie eventuell auch reversibel leiten kann, d. h. daß die Absorption selbst beim Vorgang eine Art Nebensache ist, die sich beliebig klein machen läßt, ohne daß der Vorgang selbst — in unserem Fall photochemische Wirkung — ausbleibt, dann läßt sich sogleich ein Prozeß ableiten, ganz wie im ersten Abschnitt, und die resultierenden Formeln werden den dort vorhandenen entsprechen bis auf hinzukommende Glieder, die die speziell photochemische Wirkung umfassen und in (11) additiv zu den Größen auf der linken Seite treten. Im allgemeinen wird da auch der Lichtdruck einen anderen Wert erhalten.

Man kann auch aus experimentellen Tatsachen einstweilen noch keinen bindenden Schluß ziehen, der für die Existenz von Lumineszenzgleichgewichten spräche.

Es müßten nämlich photochemische Systeme erster Art lichtempfindlich sein für eben *die* Strahlen, die sie bei *umgekehrter* Reaktionsrichtung ausstrahlen. Dem ist aber nicht so. Vielmehr sind diejenigen Systeme, bei denen Parallelismus der Neigung zu Lumineszenz und der Lichtempfindlichkeit<sup>10)</sup> beobachtet wurde, was sehr häufig der Fall ist, alle für *die* Strahlen lichtempfindlich, die sie bei *eben der durch Licht beschleunigten* Reaktionsrichtung ausstrahlen.<sup>11)</sup> Also umgekehrt, wie zu erwarten wäre.

Der Parallelismus zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Lumineszenzintensität<sup>12)</sup> läßt sich aus demselben Grund nicht beiziehen.

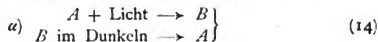
Auch die mehr qualitative Geltung, die das Kirchhoffsche Gesetz auch für sogenannte Lumineszenz in Gasen hat, wo es sich in Linienumkehrung äußert, ist in mehreren Richtungen zweifelhaft, vor allem darin, daß die Entscheidung, ob nicht doch eine Temperaturstrahlung vorliegt, nicht scharf ist.

Auch Fluoreszenz- und Phosphoreszenzerscheinungen sind einseitig bezüglich der Bilanz der Strahlungsumwandlung (cf. Stokesesches Gesetz).

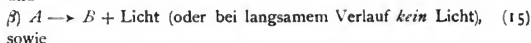
Alles in allem läßt sich zusammenfassend sagen, daß zur Annahme der Möglichkeit von Lumineszenzgleichgewichten bis jetzt kein Grund vorliegt.

### 3. Photochemische stationäre Zustände.

Als photochemische Vorgänge zweiter Art sind die nach folgenden Schemata verlaufenden bezeichnet<sup>9)</sup> worden:



und



Wir betrachten zunächst nur Reaktionen vom Typus  $\alpha$ . Diese verlaufen bei Bestrahlung in einem Sinn, indem das Licht das Dunkelgleichgewicht verschiebt. Im Dunkeln kehrt dann das System wieder zum Dunkelgleichgewicht zurück. Daher man solche Vorgänge auch als „umkehrbar“ bezeichnet hat, ein Ausdruck, der zu Mißdeutungen Anlaß geben kann.

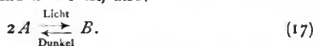


## A. Die „umkehrbaren“ Lichtreaktionen.

Man pflegt sie als die zu bezeichnen, bei denen die Strahlung Arbeit leistet, im Gegensatz zu denen, wo die Strahlung „gewissermaßen katalytisch“ wirkt. In den letzteren Fällen (vgl. 16) leistet die Strahlung sicher auch Arbeit. Der Unterschied ist nur der, daß man im Fall (16) die Arbeit des Lichts nicht so ohne weiteres auswerten kann, wie das im Fall (14) möglich ist.

## 1. Isothermer isoaktiner Prozeß.

Wir untersuchen jetzt eine Reaktion vom Typus (14) und nehmen, um die Rechnungen zu vereinfachen, die Reaktionsgleichung (4) in der Form an, daß  $m = 2$  und  $n = 1$  ist, also:



Wir lassen das Dunkelgleichgewicht bei  $T$  absoluter Temperatur sich einstellen. Dann folgt aus der Thermodynamik das Massenwirkungsgesetz:

$$\frac{c_A^2}{c_B} = K. \quad (18)$$

Wir machen nun die *Annahme*, daß bei Bestrahlung mit Licht von der Schwingungszahl  $\nu + d\nu$  bis  $\nu$ , die in der bekannten Weise vorgenommen wird, nur  $A$  die Strahlung merklich absorbiere. Dann absorbiert das System im Zeitelement  $dt$  die Lichtmenge:

$$q = \mathcal{J}_0 \cdot x \cdot D \cdot C_A \cdot dt. \quad (19)$$

Die Strahlung habe entsprechend ihrer Intensität  $\mathcal{J}_0$  und Schwingungszahl  $\nu$  bis  $\nu + d\nu$  die Strahlungstemperatur  $T$ .<sup>b)</sup>

Wir machen jetzt die einzigen hier nötigen *Annahmen*.

1. Für das Absinken der Strahlung von der Temperatur  $T_1$  auf  $T$ , das nur auf dem Wege über die photochemische Reaktion erfolge, sei auch hier, in photochemischen Systemen der zweite Hauptsatz anwendbar in der Form der Gleichung:

$$A = q \cdot \frac{T_1 - T}{T_1}. \quad (20)$$

Die Umwandlung der Strahlung erfolge also reversibel, so daß der maximale Arbeitsgewinn erzielt wird. Oder, wie man auch sagen könnte, die Strahlung steht in jedem Moment in einer „Art Gleichgewicht“ mit dem System, so daß dessen Veränderung mit der Bestrahlungswirkung stets Schritt hält.

2. Die das System verlassende Strahlung, die dieses durchlaufen hatte, sei zwar um  $q$  verkleinert, aber ihre Entropie sei nicht gewachsen.

Wenn wir eine dieser beiden Annahmen aufgeben, so scheint es mir äußerst schwierig, wo nicht unmöglich, noch zu Gleichungen zu gelangen. Man wird sich dann wohl mit Ungleichungen begnügen müssen. Auch an dieser Stelle sei noch hervorgehoben, daß alle folgenden Ableitungen Folgerungen aus diesen beiden Annahmen sind und dazu dienen sollen, experimentell zugängliche *Kriterien* für die Annahmen zu liefern, *nicht aber Beweise*.

Wir führen jetzt folgenden Prozeß aus. Wir führen dem System die Lichtmenge zu, die durch (19) gegeben ist. Dann gewinnt das System die durch (20) gegebene freie Energie. Und wenn wir ein geeignetes System unter zweckmäßigen Bedingungen gewählt haben, so können wir erreichen, daß die Verschiebung des Dunkelgleichgewichts, die das Licht hervorbrachte, längere Zeit merklich erhalten bleibt. Bringen wir jetzt das System wieder ins Dunkle, so wird die Veränderung mehr oder weniger rasch zurückgehen, welchen Vorgang wir möglichst ausnutzen wollen. Sicher werden uns zwei Energiebeträge verloren gehen. Erstens der *Strahlungsinhalt* des Systems, insoweit er durch Einstrahlung hineingelange, und dann noch ein Betrag, den ich als *Oszillationsarbeit* bezeichnen möchte, ohne damit irgendwelche bestimmtere Vorstellungen über sein Zustandekommen auszudrücken. Nach der Dispersionstheorie müssen wir annehmen, daß in materiellen Systemen durch Einstrahlung der Zustand der Stoffe verändert wird, und zwar so, als ob Moleküle, Ionen oder Elektronen einen Teil der Strahlung zur Vergrößerung ihrer Oszillationen aufnehmen. Wir müssen aber im folgenden auch diesen Teil als *klein* ansehen, was nach allem wohl gestattet ist. Bleibt also noch neben der Lichtdruckarbeit und der Oszillationsarbeit die Arbeit, die aus dem Übergang der veränderten Stoffkonzentrationen in ihre Gleichgewichtsbeträge gewonnen werden kann.

Auf diese Arbeit beziehen sich alle folgenden Überlegungen. Bevor zu ihrer Berechnung geschritten wird, muß noch erörtert werden, wieso sich im System freie Energie anhäufen kann. Man könnte geneigt sein, dies auf die einzige prinzipiell unmögliche Annahme zu schieben, die in unseren Ansatz eingegangen ist, nämlich darauf, daß die Absorption von  $B$  für Licht von  $\nu + d\nu$  bis  $\nu = 0$  sei. Für diesen Fall muß zwar in der Tat die aufgenommene freie Energie dauernd wachsen. Aber es folgt aus der Thermodynamik mit Notwendigkeit nur, daß immer mehr aufgenommen wird, *nicht aber* daß sie im System bleibt. Dies ist nicht möglich, da das

System unter allen Umständen dem wahren (Dunkel-) Gleichgewicht zustrebt. Die Thermodynamik ergibt zwar, wie sich zeigen wird, daß in der Lichtwirkung selbst entsprechend dem van't Hoff-Le Chatelierschen Prinzip ein die Wirkung verkleinerndes Moment liegt, also eine Art Gegenreaktion. Diese ist aber nicht chemischer Natur, sondern liegt in der Änderung der Absorption. *Wir müssen also in jedem Fall noch von vornherein eine wirkliche chemische Gegenreaktion gegen die vom Licht erzwungene annehmen. Dies folgt aus der Thermodynamik.* Wir können dazu die folgenden beiden Wege wählen.

Erste Formulierung. Nur der Stoff  $A$  absorbiert die Strahlung. Als Grenzfall ist dies denkbar und möglich, wenn man  $\alpha_B$  nicht ganz streng = 0 setzt. Dann finde unbedingt noch eine Gegenreaktion statt, die vom Licht unabhängig ist und zu einer Rückbildung von  $A$  aus  $B$  führt. Diese Rückbildung folge dem kinetischen Massenwirkungsgesetz

$$\frac{dx}{dt} = k_1 C_A^2 - k_2 C_B. \quad (21)$$

Zweite Formulierung.  $A$  und  $B$  absorbieren die Strahlung. Auf beide wirkt sie zerstörend. Dies wird im allgemeinen dann der Fall sein, wenn die Strahlung eine Temperatur hat, die als Körpertemperatur sowohl  $A$  wie  $B$  nicht mehr ganz unumgewandelt läßt. Es läßt sich aber zeigen, daß dieser letztere Fall auf den ersteren und auf Gleichung (16) hinausläuft. Denn nehmen wir an, das lichtempfindliche bestrahlte Gas befände sich in einem Gefäß, welches wir, nachdem die Umwandlung im Licht weit vorgeschritten ist, ins Dunkle bringen, so muß auch im Dunkeln die Rückumwandlung erfolgen. Dies fordert die Thermodynamik. Die Geschwindigkeit freilich kann klein sein. Und wenn nun das Lichtprodukt  $B$  selbst auch Licht zu absorbieren vermag, so ist Gelegenheit gegeben für eine *Beschleunigung* der Rückumwandlung durch dasselbe Licht, welches die *Umwandlung erzeugte*. Auf diese Vorgänge werde ich bei Besprechung der Gleichung (16) zurückkommen.

Es ist also im obigen gezeigt worden, daß die erste Formulierung für alle Fälle ausreicht.

Wir gehen nun zur Berechnung der Lichtwirkung über.

Das System, welches die Lichtmenge

$$q = \int_0^t \alpha \cdot D \cdot C_A \cdot dt$$

absorbiert, erhält einen Gewinn an freier Energie, der in der

Zeit  $t$  bei Vernachlässigung der Druck- und Oszillationsarbeit des Lichtes beträgt:

$$RT (\ln C_B - 2 \ln C_A + \ln K) = \mathcal{F}_0 \cdot \kappa \cdot D \cdot \frac{T_1 - T}{T_1} \cdot \int C_A dt \quad (22)$$

oder:

$$\ln C_B - 2 \ln C_A = -\ln K + \mathcal{F}_0 \cdot \kappa \cdot D \cdot \frac{T_1 - T}{RT_1 T} \int C_A dt. \quad (23)$$

Wir kürzen ab:

$$\mathcal{F}_0 \cdot \kappa \cdot D \cdot \frac{T_1 - T}{RT_1 T} = K_1. \quad (24)$$

Hält man  $C_A$  konstant, etwa durch feste Phase, so ist bei Differentiation nach  $t$ :

$$\begin{aligned} \frac{1}{C_B} \cdot \frac{d C_B}{d t} &= K_1 \cdot C_A = \mathcal{F}_0 \cdot \kappa \cdot D \cdot \frac{T_1 - T}{RT_1 T} C_A \\ \frac{d C_B}{d t} &= K_1 C_A C_B. \end{aligned} \quad (25)$$

Hält man  $C_B$  konstant, so resultiert:

$$\begin{aligned} -\frac{2}{C_A} \frac{d C_A}{d t} &= K_1 \cdot C_A = \mathcal{F}_0 \cdot \kappa \cdot D \cdot \frac{T_1 - T}{RT_1 T} C_A \\ \frac{d C_A}{d t} &= -\frac{K_1}{2} C_A^2. \end{aligned} \quad (26)$$

Dies wären die Geschwindigkeiten in dem der Thermodynamik widersprechenden Falle, daß keine Reaktion das System von der Anhäufung der freien Energie entlastet.

Der Umsatz würde hiernach weiter und weiter gehen bis zum völligen Verschwinden von  $A$ , wenn nicht vorher durch allzu große Konzentration von  $B$  die Gültigkeitsgrenze der Gasgesetze erreicht und damit weitere Folgerungen abgeschnitten werden.

Doch ist zu beachten, daß das nur bei der — einigermaßen künstlichen — Leitung der Bestrahlung eintritt, die wir vorgeschrieben haben. Wir leiten ja die Bestrahlung so, daß die Helligkeit im System konstant bleibt. Da nun mit der Reaktion im Licht die Abnahme von  $C_A$  gleichen Schritt hält, so sinkt die pro Zeiteinheit aufgenommene Lichtmenge und damit auch die aufgenommene freie Energie dauernd, entsprechend der Abnahme der Absorption.

Dies entspricht ganz dem van't Hoff-Le Chatelierschen Prinzip, nach welchem jedes Gebilde auf eine Einwirkung so reagiert, daß diese tunlichst gering bleibt. *Photochemische Gebilde ändern sich also demnach im Sinne abnehmender Absorption.*

Doch ist klar, daß bei gänzlichem Fehlen der Gegenreaktion, was, wie schon mehrfach hervorgehoben, gegen die Thermodynamik verstieße, erst bei unendlich kleinem  $C_A$  die Reaktion ein Ende fände.

Aber man macht ja auch in der chemischen Kinetik die Fiktion getrennter reziproker Reaktionen, welche einzeln auch gegen den zweiten Hauptsatz verstießen.

Man erkennt, daß aus unseren beiden Annahmen direkt auch die *Geschwindigkeit der Lichtreaktion* folgt. Dies erscheint paradox, denn über Geschwindigkeiten gibt die Thermodynamik keinen Aufschluß. Doch sieht man leicht, daß das, was wir hier unter Geschwindigkeit verstehen, einigermaßen dem gleicht, was man bei der Elektrolyse die Ausscheidungsgeschwindigkeit der Ionen nennen könnte. Der Parallelismus zwischen Elektrizitätsmenge und Stoffquantum, wie er aus dem Faradayschen Gesetz<sup>13)</sup> folgt, entspricht einigermaßen dem Parallelismus, der sich hier zeigt zwischen der absorbierten Lichtmenge und dem durch die Formel für die freie Energie gegebenen Gesamtumsatz.

Wir finden die *Geschwindigkeit der Lichtreaktion* durch Differentiation von (23) nach  $t$  (der Index  $l$  deutet die Lichtreaktion an):

$$\frac{d \ln C_B}{dt} - 2 \frac{d \ln C_A}{dt} = \mathcal{F}_0 \cdot \kappa \cdot D \cdot \frac{T_1 - T}{RT_1 T} C_A = \frac{1}{C_B} \left( \frac{d C_B}{dt} \right)_l - \frac{2}{C_A} \left( \frac{d C_A}{dt} \right)_l. \quad (27)$$

Also ist hier die Lichtreaktion auch:

$$\mathcal{F}_0 \cdot \kappa \cdot D \cdot \frac{T_1 - T}{RT_1 T} C_A + \frac{2}{C_A} \left( \frac{d C_A}{dt} \right)_l = \frac{1}{C_B} \cdot \left( \frac{d C_B}{dt} \right)_l. \quad (27a)$$

(Hätten wir jetzt hierzu eine symmetrische Gleichung für eine lumineszente Gegenreaktion, so könnte das durch Gleichsetzung mit entgegengesetzten Vorzeichen zu der Formel für Lumineszenzgleichgewichte führen.)

Wir müssen jedoch nach den Überlegungen S. 178f eine Dunkelreaktion als Gegenreaktion ansehen und wählen sie entsprechend Gleichung (21). Wir bezeichnen im folgenden die Ableitungen, die sich auf Geschwindigkeiten im Licht beziehen, mit dem Index  $l$ , die auf die Dunkelreaktion bezüglichen mit dem Index  $d$ .

Die Dunkelreaktion sei bezüglich Formel und Konstanten von der Bestrahlung völlig unabhängig, was in bestimmten Fällen sicher zutrifft.

(Der Lichtreaktion schreiben wir gewissermaßen gar keine Eigengeschwindigkeit zu.)

Nun gilt:

$$-\left( \frac{d C_B}{dt} \right)_d = k_2 C_B - k_1 C_A^2. \quad (28)$$

Also ist:

$$\begin{aligned} \frac{dC_B}{dt} &= \left(\frac{dC_B}{dt}\right)_l + \left(\frac{dC_B}{dt}\right)_d = \\ C_B(\mathcal{F}_0 \cdot \kappa \cdot D \cdot \frac{T_1 - T}{RT_1 T} C_A + \frac{2}{C_A} \left(\frac{dC_A}{dt}\right)_l - k_2) + k_1 C_A^2 = \\ k_1 C_A^2 + C_B(K_1 \cdot C_A + \frac{2}{C_A} \left(\frac{dC_A}{dt}\right)_l - k_2) \end{aligned} \quad (29)$$

und:

$$-\left(\frac{dC_A}{dt}\right)_d = k_1 C_A^2 - k_2 C_B, \quad (28a)$$

woraus:

$$\begin{aligned} \frac{dC_A}{dt} &= \left(\frac{dC_A}{dt}\right)_l + \left(\frac{dC_A}{dt}\right)_d = \frac{C_A}{2} \left\{ \frac{1}{C_B} \left(\frac{dC_B}{dt}\right)_l - \mathcal{F}_0 \cdot \kappa \cdot D \cdot \frac{T_1 - T}{RT_1 T} C_A \right\} - \\ &- k_1 C_A^2 + k_2 C_B = k_2 C_B + \frac{C_A}{2} \left\{ \frac{1}{C_B} \left(\frac{dC_B}{dt}\right)_l - C_A(K_1 + k_1) \right\}. \end{aligned} \quad (30)$$

Nun gilt stöchiometrisch für die Lichtreaktion:

$$-\left(\frac{dC_A}{dt}\right)_l = 2\left(\frac{dC_B}{dt}\right)_l, \quad (31)$$

woraus für (27a) folgt:

$$\mathcal{F}_0 \cdot \kappa \cdot D \cdot \frac{T_1 - T}{RT_1 T} C_A = \left(\frac{1}{C_B} + \frac{4}{C_A}\right) \left(\frac{dC_B}{dt}\right)_l. \quad (32)$$

Also wird aus (29):

$$\frac{dC_B}{dt} = K_1 \cdot C_A \cdot C_B \left(1 - \frac{4 C_B}{C_A + 4 C_B}\right) + k_1 C_A^2 - k_2 C_B \quad (33)$$

Für ein  $K_1$ , das im Verhältnis zu den beiden Gliedern, die der Dunkelreaktion angehören, groß ist, wird  $\frac{dC_B}{dt}$  zu  $K_1$  proportional sein, was, sofern man die Abhängigkeit des  $K_1$  vom Faktor  $\frac{T_1 - T}{T_1}$  nicht in Betracht zieht, einer Proportionalität zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Lichtintensität entspricht und das Bunsen-Roscoësche Gesetz vom photochemischen Effekt darstellt.

Ferner zeigt sich für kleines  $k_1$ , wenn also die Bildung von  $B$  so gut wie nur im Licht stattfindet, eine Proportionalität von  $\frac{dC_B}{dt}$  mit der *ersten* Potenz von  $C_A$ , wenn erst *wenig* vom Lichtprodukt  $B$  vorhanden ist. Falls sich z. B. sogleich eine  $B$  aufzehrende andere Dunkelreaktion des  $B$  bemächtigte, wie man sich das bei den durch Licht erzeugten Zwischenstoffen bei den durch Licht bloß *beschleunigten* Reaktionen (s. unten) vorstellt, so wird anstatt der bei den Dunkelreaktionen so häufigen und am meisten zu erwartenden — bei Gültigkeit des gewöhnlichen Massenwirkungsgesetzes auch hier zu erwartenden — *zweiten* Ordnung die *erste* Ordnung auftreten, *wie man das* denn auch *bei der Mehrzahl photochemischer*

Reaktionen bisher beobachtet hat. Diese Tatsache, sowie der Bereich, in dem sie Geltung hat, folgt also auch aus unseren Gleichungen (s. weiter unten).

Für den stationären Zustand findet sich, da  $C_A$  und  $C_B$  nie = 0 werden:

$$\left( \frac{K_1 C'_B}{C'_A + 4 C'_B} + k_1 \right) = \frac{k_2 C'_B}{C'_A^2}, \quad (34)$$

was für  $K_1 = 0$  ins thermodynamische Massenwirkungsgesetz mit:

$$\frac{C'_A^2}{C'_B} = \frac{k_2}{k_1} = K \text{ [cf. (18)]} \quad (35)$$

übergeht.

Aus diesen Gleichungen findet sich auch, daß mit wachsender Lichtintensität (bzw. wachsendem  $K_1$ ) schließlich ein Grenzwert des stationären Zustandes erreicht wird; die weitere Verfolgung dieses Gedankens ist bloß formale Rechnung, die keinen prinzipiellen Bedenken mehr begegnet, soll also hier übergangen werden. Doch sei auf die Ähnlichkeit der Folgerungen mit den aus rein experimentellen Daten von Luther und Weigert gezogenen Schlüssen hingewiesen. Ihre mit Hilfe der Annahme von „Photo“-Stoffen abgeleiteten Gleichungen (11) und (12)<sup>14</sup> scheinen mit den Gleichungen hier eine Ähnlichkeit zu haben. Doch konnte ich leider mangels der erforderlichen Daten die dort gegebenen experimentellen Resultate nicht berechnen. Sie sind ja auch streng zur Nachprüfung von (34) nicht brauchbar, da im inhomogenen System und in Lösungen gefunden. Letzteres dürfte allerdings wohl kaum zu erheblichen Abweichungen führen.

Die Ähnlichkeit mit den gewöhnlichen Formen des Massenwirkungsgesetzes ist in den Formeln (33) bis (35) fast immer zu erkennen, da sie es ja enthalten und für das Fehlen von Bestrahlung in es übergehen.

Die Formeln für den allgemeinen Fall einer Reaktion zwischen beliebig vielen Stoffen mit lauter verschiedenen Molekularkoeffizienten, sowie die Annahme mehrerer lichtempfindlicher Stoffe bieten z. T. umständliche Rechnungen, lassen sich aber völlig mit Hilfe unserer bisherigen Prinzipien, also Annahme 1 und 2, ableiten; bieten also prinzipiell nichts Neues und seien daher hier übergangen.

Noch eine Bemerkung über die Bruttowirkung des Lichtes im stationären Zustand. Sie ist nach unseren obigen Darlegungen bereits klar. Das Licht geht dann in jedem Moment quantitativ in Wärme über, denn seine chemischen Wirkungen, deren Vorhanden-

sein wir uns immerhin vorstellen, werden durch die Gegenreaktion in jedem Moment beseitigt.

Nachdem so die Folgerungen aus unseren beiden Annahmen auf dem Gebiete der isothermen, isoaktinen Photodynamik gezogen und, soweit überhaupt experimentell brauchbare Daten vorliegen, mit diesen in Übereinstimmung gefunden wurden, gehen wir noch über zu Folgerungen, die sich aus ihnen ergeben, bezüglich  $T$ ,  $\nu$  und  $\mathcal{I}$ .

### 2. Einfluß der Schwingungszahlen.

Die Schwingungszahl des in ein lichtempfindliches System eingestrahlten Lichtes hat einen zweifachen Einfluß.

Erstens bestimmt sie und sie in erster Linie erfahrungsgemäß, ob die Strahlung auf ein gegebenes System photochemisch einwirkt oder nicht.

Hierin äußert sich die individuelle Natur der chemischen Systeme. Und man wird jedem System wohl bei gegebener Temperatur des Systems ein Empfindlichkeitsspektrum zuordnen können.<sup>15)</sup> Die Absorptionslinien und -streifen werden sich zwar wohl mit steigender Temperatur im allgemeinen verbreitern,<sup>16)</sup> namentlich gegen das rote Ende hin, sie werden wohl auch zahlreicher werden, aber die bei niederen Temperaturen vorhandenen pflegen auch bei höheren Temperaturen erhalten zu bleiben. In dieser Richtung ist also eine gewisse Unabhängigkeit von der Temperatur vorhanden. Spezielleres ist hier für jedes einzelne System gesondert zu bestimmen, da sich dafür keine allgemeinen Regeln mehr geben lassen.

Die Schwingungszahlen üben aber noch einen zweiten Einfluß aus, der berechenbar ist und am besten zusammen mit der Intensität besprochen wird.

### 3. Einfluß der Strahlungstemperatur.

Die Strahlungstemperatur ist eine Funktion von Schwingungszahl  $\nu$  und Intensität  $\mathcal{I}$  einer Strahlung und ist zu definieren als diejenige Körpertemperatur, die ein schwarzer Körper haben muß, damit er als schwarze Strahlung eben diejenige Strahlung thermoaktiv aussendet, die die Intensität  $\mathcal{I}$  und gleichzeitig die Schwingungszahl  $\nu$  besitzt.

In unseren bisher abgeleiteten Gleichungen trat stets die Größe

$$\frac{T_1 - T}{RT_1 T} = \frac{1}{RT} \cdot \frac{T_1 - T}{T_1} \quad (36)$$



auf. Der Zähler wird bei den meisten der Untersuchung zugänglichen photochemischen Wirkungen recht groß sein. Denn  $T_1$  pflegt hier Tausende von Graden über  $T$  zu liegen. Der rechts stehende Bruch, der uns die Größe der nutzbaren Arbeit gibt, wird also sehr nahe bei 1 liegen, wenn wir intensives Licht großer Schwingungszahlen benützen. Die Wirkungen werden hier mehr in die Augen springen, als etwa bei Bestrahlung mit Infrarot. Doch kommt hierbei stets die individuelle Stoffnatur als trübendes Moment in die Betrachtung. Immerhin wirkt Ultraviolett soviel häufiger, daß dies doch wohl auf diese Beziehung zum zweiten Hauptsatz zurückzuführen ist. Weiteres über den Einfluß der Strahlungstemperatur wird bei der Besprechung der Körpertemperatur zu erörtern sein.

#### 4. Einfluß der Intensität. Bunsen-Roscoë'sches Gesetz.

Da die Intensität nicht nur als Proportionalitätsfaktor in unsere Gleichungen eingeht, sondern auch noch in komplizierter Form in der Strahlungstemperatur enthalten ist, so kann der photochemische Umsatz keinesfalls genau proportional sein dem Produkt aus Intensität und Zeit, wie Bunsen-Roscoë's Gesetz es verlangt. Dies ergibt sich schon daraus, daß Zeit und Intensität in unseren Gleichungen nicht symmetrisch eingehen. Da aber die Strahlungstemperatur, wie sich aus ihrer Definition und den bekannten Wien-Planckschen Strahlungsgesetzen ergibt, nur mit dem Logarithmus der Intensität sich ändert, so ist für nicht allzu große Differenzen der Intensität das Bunsen-Roscoë'sche Gesetz direkt als Folgerung aus unseren Formeln ablesbar.

Durch Einsetzen der Planckschen Definitionsgleichung für die Strahlungstemperatur erhält man direkt aus dem Planckschen Strahlungsgesetz

$$e_{\lambda} = \frac{c^2 h}{\lambda^5} \left( e^{\frac{c h}{\lambda T_1}} - 1 \right)^{-1}$$

das genaue Gesetz für die Abhängigkeit der photochemischen Reaktionsgeschwindigkeit, wie des photochemischen stationären Zustandes von der Intensität der Strahlung im System. Desgleichen das genaue Gesetz für beide Abhängigkeiten von der Schwingungszahl der Strahlung, sofern alle in die Formel eingesetzten Schwingungszahlen photochemisch in gleicher Richtung, also auf den gleichen Stoff, und mit gleichem  $\alpha$ , also gleicher Absorption wirken. Dafür, daß unabhängig von der Größe von  $\alpha$  stets konstante Intensität im System herrscht, sorgen wir ja selbst durch die Versuchs-

anordnung. Das Bunsen-Roscoësche Gesetz gilt erfahrungsgemäß namentlich für kleine Intensitäten nicht genau,<sup>17)</sup> was namentlich in den photographischen Prozessen von großer Wichtigkeit ist. Obwohl nun unsere Formeln für ganz andere Bedingungen (ideale Gase) abgeleitet wurden, so daß wir die gewonnenen Schlüsse auf so komplizierte Gebilde, wie photographische Emulsionen sie darstellen, nicht erstrecken dürfen, so ist es doch von Interesse, daß auch bei Gasen namentlich für kleine Intensitäten Abweichungen vom Bunsen-Roscoëschen Gesetz auftreten müssen.

### 5. Einfluß der Körpertemperatur.

Der Einfluß von  $T$  auf die photochemische Ausbeute ergibt sich leicht aus (33), wenn man den Wert für  $K_1$  einsetzt und berücksichtigt, daß  $\alpha$  eine Funktion der Temperatur ist.

Wir haben dann eine Superposition zweier einander entgegenwirkender Einflüsse.

Der Einfluß von  $T$  auf den Bruch (40) möge ungefähr in Zahlen ausgedrückt werden.

Für eine Strahlungstemperatur von  $1000^\circ$  und eine Körpertemperatur von  $310^\circ$  bzw.  $300^\circ$  absolut wird

$$\frac{T_1 - T}{T_1 T} = 0,00222 \text{ bzw. } 0,00233$$

$$\left(\frac{dx}{dt}\right)_{T+10} : \left(\frac{dx}{dt}\right)_T = 0,95.$$

Für Strahlungstemperatur von  $6000^\circ$  wird die entsprechende Größe:

$$\left(\frac{dx}{dt}\right)_{T+10} : \left(\frac{dx}{dt}\right)_T = 0,96.$$

Man erhielte also *gebrochene Temperaturkoeffizienten*.

Es hängt aber  $\alpha$  noch von der Temperatur ab, und zwar sehr individuell je nach der Natur des Systems.

Es wird nunmehr gezeigt werden, daß der Temperaturkoeffizient der bloßen Lichtreaktion von der Breite des verwendeten Spektralbereiches abhängen muß.

1. *Sehr schmaler Spektralbereich.* ( $v + dv$ ) —  $v$  sehr klein. Wird der ganze Spektralbereich etwa gleich stark absorbiert, so wird durch Steigerung der Temperatur die gesamte absorbierte Lichtmenge im allgemeinen wachsen. Denn  $\alpha$  pflegt mit der Temperatur um einige Prozente pro  $10^\circ$  Differenz zu wachsen.

a) Wenn also ein *gleichförmiges Wachsen von  $\alpha$  im ganzen*

Bereich um den gewöhnlichen Betrag stattfindet, so wird die Reaktionsgeschwindigkeit im Licht entweder sehr wenig wachsen, oder wohl auch sehr wenig abnehmen.

Der Temperaturkoeffizient wird ca. 0,95 bis ca. 1,05 betragen.

b) Findet ein *ungleichförmiges Wachsen von  $x$*  statt, so daß z. B. *von den kürzeren Wellen her ein Absorptionsstreifen ins Gebiet von  $(\nu + d\nu) - \nu$*  rückt, so kann ein ziemlich starkes, je nach dem sogar außerordentlich starkes Anwachsen der Geschwindigkeit auftreten. Bedingung ist aber dabei, daß der im Licht *entstehende* Stoff durch Strahlen aus dem Intervall  $(\nu + d\nu) - \nu$  nicht photochemisch beeinflußt wird. Die Verhältnisse, die sich so entwickeln, werden ganz individuell verschieden sein von System zu System.

c) Findet ein *ungleichförmiges Wachsen von  $x$*  statt, so daß *von den kürzeren Wellen her ein Absorptionsstreifen ins Gebiet von  $(\nu + d\nu) - \nu$*  rückt, und *erzeugt ein Teil des Intervalls  $(\nu + d\nu) - \nu$  denselben Stoff, der von einem anderen Teil des Intervalls vernichtet wird*, so bildet das Intervall einen Teil sowohl vom Empfindlichkeitspektrum der Reaktion, wie von dem der Gegenreaktion.

Dies wird bei Mischfarbenphotographien im allgemeinen *irgendwo* im Spektrum schon eintreten. Hier *subtrahieren* sich dann die Farbwirkungen bis zu einem gewissen Grade, ein Mangel, an dem jedes Verfahren *prinzipiell* scheitern muß, *wenn* irgendwo im benutzten Spektrum Gegenreaktionswirkung liegt.

Hier liegt nun, solange man über die Natur der bloßen Reaktions*beschleunigung* durch Licht keine besonderen Annahmen macht, der Unterschied vor, daß die Reaktion durch Licht *erzeugt*, die Gegenreaktion durch Licht nur *beschleunigt* wird.<sup>21)</sup> Und wenn die Beschleunigung den ersten Einfluß aufwiegt, was sehr leicht denkbar ist, so wird die umwandelnde Wirkung des Lichts von der beschleunigenden zunichte gemacht, und als Bruttoresultat erscheint ein

Temperaturkoeffizient  $< 0,95$ .

Gehen wir z. B. von einem Gebilde aus, das noch nicht im Gleichgewicht ist, z. B. von einer verdünnten Natriumsulfidlösung, die mit Sauerstoff oxydiert wird, und bestrahlen wir bei  $15^{\circ}$  mit rotem Licht, so wird der Vorgang verzögert. Es liegt nahe, dies durch Verschiebung simultaner Gleichgewichte, die mit der Reaktion verknüpft sind, zu deuten. Das Licht leistet also, gewissermaßen vergeblich, Arbeit gegen das dem Gleichgewicht zustrebende System.

Steigern wir die Temperatur nur um  $10^0$ , so schlägt die beträchtliche Verzögerung in eine sehr deutliche Beschleunigung um.<sup>18)</sup>

Man kann dies im Sinne von c) deuten, aber bis jetzt ist die zahlenmäßige Entscheidung darüber mangels der erforderlichen Apparate noch nicht gelungen.

### 2. Mäßig breiter Spektralbereich.

Der Fall a) wird hier gar nicht in Betracht kommen oder doch nur selten.

Am häufigsten wird b) sein. Aber es wird im allgemeinen kein starkes Anwachsen der Geschwindigkeit stattfinden. Denn die Verbreiterung der Absorption (nach Rot namentlich) wird, da im allgemeinen die Absorptionsbereiche ohnehin groß sind, erfahrungsgemäß nur sehr wenig ins Gewicht fallen. Es kommt hier schon die integrale Absorption in Betracht, und diese pflegt pro  $10^0$  um mehrere Prozent zu wachsen, wenn man eben größere Spektralbereiche untersucht.

Ein großes Anwachsen der Temperaturkoeffizienten erscheint aber auch nach den in dieser Arbeit untersuchten Ansichten ausgeschlossen.

*Der Temperaturkoeffizient wird bei mäßig breiten Spektralbereichen, wenn im ganzen Bereich viel absorbiert wird, der Größenordnung nach sich voraussagen lassen.* Er wird von wenig über 1 bis wenig unter 1 pro  $10^0$  betragen. Also etwa

$$0,98 \text{ bis } 1,1.$$

Das ist auch genau das, was man bisher als besonderes Charakteristikum photochemischer Prozesse angesehen hat.<sup>19)</sup> Auch dies also hat sich nach unseren Ableitungen als notwendig gezeigt.

Es darf aber nicht unerwähnt bleiben, daß manche photochemische Prozesse, in Lösungen namentlich, einen wesentlich größeren Temperaturkoeffizienten zeigen. Man könnte dies wohl darauf schieben, daß schmale Spektralbereiche benutzt wurden und der Fall b) stattfand. Aber abgesehen davon, daß in den bisherigen photochemischen Untersuchungen die Spektralbereiche nie sehr schmal waren und Angaben über die Absorptionskonstanten im ganzen Bereich fehlen, abgesehen endlich von der Trübung durch die Inhomogenität bezüglich  $\mathcal{F}$ , abgesehen von alledem kommt hier stets noch ein Einfluß in Betracht, der Einfluß der inneren Reibung auf die Reaktionsgeschwindigkeit in chemischen Systemen.<sup>20)</sup> Daß

er in gewöhnlichen wässrigen Lösungen den Temperaturkoeffizienten ganz wesentlich beeinflusst, und zwar — da die innere Reibung mit der Temperatur stark abnimmt — ihn vergrößert, ist an sich plausibel. Doch habe ich eine Untersuchung darüber veranlaßt, deren Resultate in allernächster Zeit publiziert werden sollen, und die einen Einfluß von der Größenordnung ergaben, wie er sich bei den photochemischen Temperaturkoeffizienten in Lösungen zeigt.

Also auch hier stimmen unsere Folgerungen mit den Tatsachen zusammen.

Schon bei mäßig breiten Spektralbereichen kann es vorkommen, daß durch Temperaturerhöhung Teile des Empfindlichkeitsspektrums der Gegenreaktion auftreten. Dies wird noch weit mehr bei ganz breiten Spektralbereichen der Fall sein.

*Es erhellt aus vorstehendem, daß man überhaupt bloß für breitere Spektralbereiche eine einigermaßen allgemeine Beziehung zwischen der Geschwindigkeit der Lichtreaktion und der Körpertemperatur erhalten kann, und daß diese Beziehung sich um so mehr verwischen und den verschiedensten ganz individuellen Abhängigkeiten weichen muß, je schmäler wir den Bereich nehmen.*

Zugleich ergab sich als allgemeine Folgerung unserer Ableitungen die experimentell bekannte Tatsache, daß die Temperaturkoeffizienten photochemischer Vorgänge klein sind, nahe bei 1 liegen.

Es sei aber nochmals wiederholt, daß unsere Überlegungen den Temperaturkoeffizienten betreffend deshalb noch an keinem Fall ganz scharf zahlenmäßig geprüft werden konnten, weil alle bisherigen Untersuchungen mit inhomogenen Systemen in inkonstanter Intensität  $\mathcal{I}$  im System angestellt worden sind.

Die Übereinstimmung ist *dennoch sehr bemerkenswert.*

Alle bisherigen Überlegungen müssen, wenn unsere beiden Grundannahmen zutreffen, für ideale Gase und mit entsprechenden (durch Absorption und innere Reibung des Lösungsmittels in erster Linie bestimmten) Abweichungen für verdünnte Lösungen gelten, wobei vorausgesetzt ist, daß alle Lichtreaktionen durch die Strahlung *erzwungene* sind.

Es seien nun noch kurz diskutiert, obwohl ja die Thermodynamik hier zunächst keine Anwendung zuläßt,

## B. Die „nicht umkehrbaren“ Lichtreaktionen.

Sie verlaufen nach Schema (15) und (16). Wir betrachten zuerst

### 1. Die Beschleunigung und Verzögerung chemischer Reaktionen durch Licht.

Wenn eine Reaktion von selbst vor sich geht, so nimmt die freie Energie des Systems in Summa ab.

Solche Vorgänge werden sehr oft durch Licht beschleunigt, wohl auch verzögert.

Die Beschleunigung pflegt man durch Bildung von Katalysatoren zu erklären, die nach den Versuchen von Chapman und Burgess,<sup>22)</sup> die Weigert<sup>23)</sup> erweiterte, in „Reaktionskernen“ bestehen, zu denen die reagierenden Stoffe hin diffundieren — eine Theorie, die alle kleinen photochemischen Temperaturkoeffizienten als Diffusionskoeffizienten deutet — oder nach anderen Forschern einfach Zwischenstoffe sind, über die die Reaktion rascher verläuft, als sonst.

Man nimmt gegenwärtig wohl allgemein an, daß diese Zwischenstoffe in erzwungener Reaktion vom Licht erzeugt werden, sei es daß ein simultanes Dunkelgleichgewicht verschoben, oder die Erreichung eines solchen durch die erzwungene Reaktion hinausgeschoben wird. Vermag der Zwischenstoff die an der Hauptreaktion beteiligten Stoffe abzulenken, so daß sie nicht im Sinne dieser oder auf langsameren Wegen in ihrem Sinn reagieren, so weist die Hauptreaktion hinsichtlich der Geschwindigkeit im Licht gegenüber der im Dunkeln ein Defizit auf. Die Reaktion wird verzögert.<sup>24)</sup> Wie diese Verzögerung von Schwingungszahl und Temperatur beeinflußt bzw. erst hervorgerufen wird, wurde schon besprochen.

Die Bildung und der Zerfall der so erklärten positiven oder negativen „Katalysatoren“ unterliegt dann, wenn unsere Annahmen im Abschnitt über umkehrbare photochemische Reaktionen zutreffen, den dort abgeleiteten Gesetzen, denn *die Entstehung dieser Katalysatoren im Licht nehmen wir als „umkehrbar“ im beschriebenen Sinn an. Dies ist unsere dritte Annahme.* Trifft sie zu, so müssen Beschleunigungen und Verzögerungen dem Bunsen-Roscoëschen Gesetz in den angegebenen Grenzen gehorchen, dem gewöhnlichen Massenwirkungsgesetz nicht entsprechen, ich erinnere nur an das Vorherrschen der *ersten* Ordnung, das wir S. 182 ableiten konnten, und kleine Temperaturkoeffizienten haben. Die erste, zweite und

dritte Bedingung ist in der Tat erfüllt. Die zweite ist sehr schwer einwandfrei zu prüfen, da wir, abgesehen von der Möglichkeit unmeßbar raschen Verlaufs der „Lichtreaktion“, in allen diesen Fällen Superposition der Lichtreaktion (meist mehrerer) und mehrerer Dunkelreaktionen haben, was zu einem System simultaner Differentialgleichungen führt, die teils schwierig und unsicher deutbare Resultate liefern, teils keine physikalisch brauchbaren oder gar keine berechenbaren Lösungen geben. Prinzipiell aber genügen auch hier die Ableitungen unter A. und die Hilfsmittel der Kinetik von Dunkelreaktionen. Während diese Reaktionen, wiewohl langsam, auch ohne Licht verlaufen *müssen*, so kann auch die

### 2. Lumineszenz bei chemischen Vorgängen

bei langsamem Verlauf der Vorgänge ausbleiben. Es liegt dann die Erklärung sehr nahe, daß das Ausbleiben nur scheinbar ist und auf einer sofort stattfindenden Absorption im System beruht. Die Folgerung daraus, daß bei Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit die Lumineszenz auftritt proportional dieser, hat sich experimentell weitgehend bewährt.

Der sehr auffallende Zusammenhang zwischen Lumineszenz und Lichtempfindlichkeit scheint, soweit bis jetzt zu urteilen, nur einseitig zu sein. Wo Lumineszenz, da ist auch Lichtempfindlichkeit, nicht immer aber wo diese, auch jene.

Während bei erzwungenen Lichtreaktionen, bei Beschleunigung und Verzögerung durch Licht stets ein Absinken von Strahlung von hoher auf niedere, auf die Gleichgewichtstemperatur stattfindet — ein Vorgang, der sich einfach mit dem zweiten Hauptsatz deuten läßt — tritt aus den lumineszenten Systemen *von selbst* eine Strahlung aus, deren Temperatur Hunderte von Graden über der Systemtemperatur liegt. Wie dieser Entropiefall der Strahlung mit dem erforderlichen größeren Entropiehub gekoppelt ist, darüber scheint mit den groben Hilfsmitteln der Thermodynamik eine Orientierung um so weniger möglich, als bis jetzt die Lumineszenz nur verknüpft erscheint mit *Geschwindigkeiten*.

### Zusammenfassung.

1. Der Einfluß des Lichtdrucks auf chemische Vorgänge wurde für den Fall durchsichtiger Systeme formuliert und der Größenordnung nach ausgewertet.

2. Der Widerspruch zwischen der Thermodynamik und der Annahme von Lumineszenzgleichgewichten wurde dargetan und die

Ungültigkeit der *gewöhnlichen* Form des Massenwirkungsgesetzes für photochemische Systeme abgeleitet.

3. Auf Grund der beiden Annahmen, daß vom Licht erzwungene Reaktionen (wo Licht „Arbeit leistet“) so verlaufen, daß das System in jedem Zeiteil die maximale Arbeit, die der Umwandlung von Strahlung der Temperatur  $T_1$  in solche von  $T$  nach dem zweiten Hauptsatz entspricht, als freie Energie aufnimmt und daß die nebenhergehende Gegenreaktion dem kinetischen Massenwirkungsgesetz für Dunkelreaktionen gehorcht, wurde gefunden die *Formel für die Geschwindigkeit und den stationären Zustand erzwungener photochemischer Vorgänge bei konstanter Temperatur und konstanter Strahlungstemperatur*.

4. Hieraus ergab sich ein *Vorwiegen der ersten Reaktionsordnung* für alle die sonst nach zweiter Ordnung verlaufenden Reaktionen, deren meßbare Geschwindigkeit durch einen Stoff bestimmt wird, der so gut wie *nur* auf dem Weg erzwungener Lichtreaktion entsteht (z. B. ein durch Licht gebildeter „Katalysator“) und dessen Konzentration klein ist (oder, wie meistens bei „Beschleunigung und Verzögerung durch Licht“ — wegen Folgereaktionen — klein bleibt), also *für erzwungene und beschleunigte* (bzw. verzögerte), je nachdem die angegebenen Bedingungen erfüllt sind.

5. Die *Abhängigkeit von der Schwingungszahl* fand sich für erzwungene Reaktionen *einerseits* als *individuelle Funktion des Systems, andererseits* als

6. *Abhängigkeit von der Strahlungstemperatur, die allgemein formulierbar* ist. Aus ihr ließ sich ableiten

7. die *Abhängigkeit von der Strahlungsintensität*. So fand sich *theoretisch als Annäherungsgesetz das Gesetz von Bunsen-Roscoe*, sowie mit *Notwendigkeit*, daß es, wie das auch der Fall ist, bei *kleinen Intensitäten ungenauer* wird.

8. Die *Abhängigkeit von der Körpertemperatur, der Temperaturkoeffizient photochemischer Vorgänge* ist bei *sehr schmalen Spektralbereichen* durchaus *individuell*, kann hier viel über und unter 1 liegen.

Für die Anwendung breiterer Spektralbereiche ergab sich unter Zuhilfenahme der empirischen Daten über die Änderung von Absorptionskonstanten mit der Temperatur die *Unmöglichkeit größerer Temperaturkoeffizienten*, die *notwendige Existenz kleiner*, wenig unter oder — namentlich bei Berücksichtigung der Abnahme der inneren



Reibung mit der Temperatur — wenig über 1 liegender Temperaturkoeffizienten.

9. Es wurde gezeigt, daß die Ergebnisse sich bei Zuhilfenahme einer einzigen, weiteren, bisher wohl schon ziemlich allgemein anerkannten Annahme auch auf Reaktionsbeschleunigung und Verzögerung durch Licht übertragen und auch hier die Tatsachen darstellen, aber für lumineszente Vorgänge bis jetzt nicht brauchbar sind und es wohl auch prinzipiell nicht in dem Maße werden können.

10. Damit sind zum erstenmal so ziemlich alle allgemeinsten bisherigen Erfahrungen der Photochemie von einem Prinzip aus — auf dem Boden der Thermodynamik, im wesentlichen vom zweiten Hauptsatz ausgehend — theoretisch abgeleitet und quantitative Beziehungen gegeben worden, die alle am Experiment prüfbar sind und über die strenge Zulässigkeit der Anwendung unserer zwei Grundannahmen eine zahlenmäßige Entscheidung gestatten.

### Anmerkungen.

- 1) M. Trautz. Ztschr. f. wiss. Phot. 6. 29—33. 1908.
- 2) M. Planck, Theorie der Wärmestrahlung. Leipzig, 1906. p. 6.
- 3) M. Laue, Thermodynamik der Interferenz. Drudes Ann. 20. 365—378. 1906.
- 4) M. Laue, Die Fortpflanzung der Strahlung in dispergierenden und absorbierenden Medien. Drudes Ann. 18. 523—566. 1905.
- 5) W. Wien, Temperatur und Entropie der Strahlung. Wied. Ann. 52. 132 bis 165. 1894. Weist speziell auf die photochemische Anwendung hin.
- 6) F. Haber, Thermodynamik technischer Gasreaktionen. p. 55. 1905. Vgl. auch zum Gang der Ableitung: van't Hoff, Vorlesungen über theoretische und physikalische Chemie, 2. Aufl. I. p. 100. 1901. Ferner W. Nernst, Theoretische Chemie. 5. Aufl. p. 644. 1907.
- 7) P. Drude, Lehrbuch der Optik. Leipzig, 1900. p. 449.
- 8) l. c. p. 767.
- 9) M. Trautz. Z. phys. Ch. 53. 10. 1905.
- 10) W. Nernst, l. c. p. 764.
- 11) M. Trautz. Ztschr. f. wiss. Phot. 4. 169. III. 1. a) 1906. 4. 355. 1906. Jahrb. f. Radioakt. 4. 154. 1907. Hier auch die Literatur.
- 12) M. Trautz und P. Schorigin. Ztschr. f. wiss. Phot. 3. 121. 1905. M. Trautz. Ztschr. f. phys. Ch. 53. 110 ff. 1905. Ztschr. f. Photoch. 4. 167. 1906. 2. 221. 1904. Jahrb. f. Radioakt. 4. 152. 1907.
- 13) Einen derartigen Parallelismus vermutete M. Wilderman. Ztschr. f. phys. Ch. 42. 257—335. 1903.

- 14) Da R. Luther und F. Weigert, *Ztschr. f. phys. Ch.* **51**. 297—328, **53**. 387. 1905 nicht im hinsichtlich  $\gamma$  homogenen System arbeiteten, so konnte ich leider diese Versuche nicht berechnen. Doch scheinen mir die dort resultierenden Gleichungen immerhin einige Ähnlichkeit mit meinen aufzuweisen.
- 15) M. Trautz. *Phys. Z.* **7**. 899—901. *Verhandl. d. Dtsch. Phys. Ges.* **8**. 410. Vortrag auf der 78. Naturf.-Vers., Stuttgart 1906.
- 16) H. Kayser, *Handb. d. Spektroskopie*. Leipzig, 1905. Bd. 3, p. 94—109. J. Königsberger. Über die Abhängigkeit der Absorption des Lichtes in festen Körpern von der Temperatur. *Drudes Ann.* **4**. 796—810. 1901.
- 17) J. M. Eder, *Photochemie*, 3. Aufl. Halle a. S., 1906. p. 48.
- 18) M. Trautz. *Z. f. Elektroch.* **1907**. 550—551.
- 19) E. Goldberg. *Ztschr. f. phys. Ch.* **41**. 1. 1902. *Ztschr. f. wiss. Phot.* **4**. 61—107. 1906. Hier auch vollständige Literatur über photochemische Temperaturkoeffizienten.
- 20) van't Hoff, *Vorlesungen über theoretische und physikalische Chemie*, 2. Aufl. I. p. 215. 1901. Ferner p. 205.  $\beta$ ).
- 21) E. Regener, Über die chemische Wirkung kurzweelliger Strahlung auf gasförmige Körper. *Drudes Ann.* (4) **20**. 1033—1046. 1906.
- 22) Burgess und Chapman. *Trans. Chem. Soc.* **89**. 1423. 1906.
- 23) F. Weigert, Über chemische Lichtwirkungen. *Ann. d. Phys.* (4) **29**. 55 bis 67 und 243—266. 1907.
- 24) M. Trautz. *Ztschr. f. wiss. Phot.* **4**. 351. 1906. *Phys. Z.* l. c.

Physikalisch-chemisches Institut von Prof. G. Meyer,  
Universität Freiburg i. B., 3. Januar 1908.

(Eingegangen am 29. Januar 1908.)

## Referate.

## Bücherbesprechungen.

Biologisch-medizinische Literatur.

**Fr. Dimmer.** Die Photographie des Augenhintergrundes.  
142 S. mit 53 Figuren und 15 Tafeln. J. J. Bergmann, Wiesbaden  
1907.

Nach einer eingehenden Übersicht über die früheren Methoden zum Photographieren des Augenhintergrundes an lebenden Individuen und einer Diskussion über den Wert derartigen Aufnahmen beschreibt der Verf. Prinzip, Konstruktion und Handhabung seines Apparates, sowie die Herstellung der Photogramme. Da des Verf.'s Verfahren zur Erzielung guter Positive von einer Seite, die neuerdings an fremden Leistungen eine erstaunlich scharfe Kritik zu üben für gut befindet, gewissermaßen als Fälschung hingestellt worden ist (Phot. Rundsch. 1907, 247) glaubt der Berichterstatter zu dieser Frage Stellung nehmen zu müssen.

Der Verf. ist zunächst aufs schärfste angegriffen worden, weil er auf S. 55 sagt: „Die Netzhautreflexe werden daher zweifellos immer bei der Aufnahme der Augen jugendlicher Individuen störend einwirken, und es bleibt kein anderes Mittel, als gewisse wichtige Einzelheiten, welche durch Netzhautreflexe verdeckt werden, nachträglich in das Photogramm einzuzichnen.“ Solange die Aufnahme als klinisches Protokoll Verwendung finden soll, ist natürlich gar nichts gegen ein derartiges Verfahren einzuwenden. Wird das Photogramm als Forschungsdokument verwertet, so kann m. E., falls die eingezeichneten Partien im Text als solche charakterisiert sind, kaum ein Einspruch erhoben werden; wie oft ist man überhaupt auf Handzeichnungen oder ledigliche Beschreibungen angewiesen! Es gibt aber ein noch zweckmäßigeres Verfahren, um allen Einwendungen zu entgehen: Man reproduziere gleichzeitig ein vor der Korrektur hergestelltes Positiv!

Ferner hat man dem Verf. einen schweren Vorwurf daraus gemacht, daß er zur Ausgleichung der Helligkeitsabnahme nach dem Plattenrand hin ein Abdeckungsverfahren angewendet hat, das in Überziehen der Negativrückseite (oder einer Deckplatte) mit Mattlack und vorsichtiger Schattierung desselben mit Graphitpulver besteht. Da durch diese Prozedur an den Details der Platte doch nicht das geringste geändert wird, ist mir der heftige Angriff unverständlich. Mit demselben Recht könnte man das Vignettieren, die Verwendung der Meydenbauerschen Sternblende, des Mietheschen Rauchglaskompensators usw. beanstanden.

Nach Ansicht des Berichterstatters bedeutet das Dimmersche Verfahren zur Photographie des Augenhintergrundes einen schönen Fortschritt, der nicht nur dem Mediziner, sondern auch dem für optische Fragen interessierten Physiker manche Anregung bieten wird.

Karl Schaum.

**M. Samter.** Das Messen toter und lebender Fische für systematische und biologische Untersuchungen. 43 S. mit 31 Figuren. E. Schweizerbarth, Stuttgart 1906.

Direkte Messungen an plastischen Körpern gestatten im allgemeinen keine große Genauigkeit; indirekte, optische Verfahren sind vorzuziehen. Ganz besonders gilt dies für Messungen an lebenden Individuen. Der Verf. bespricht zunächst die photogrammetrischen Verfahren von Meydenbauer und von Pulfrich, und beschreibt sodann eine unter Herstellung einer Spiegelaufnahme durchzuführende Methode, sowie deren Leistungsfähigkeit.  
Karl Schaum.

**H. Meerwarth.** Lebensbilder aus der Tierwelt. Sonderheft: Das Tierbild der Zukunft. R. Voigtländer, Leipzig 1908.

Wir haben an dieser Stelle schon mehrfach die große Bedeutung von photographischen Aufnahmen frei lebender Tiere erörtert und des Verf.'s Verdienste um die Beschaffung derartiger Naturdokumente gewürdigt. Das vorliegende Werk soll ein rein biologisches Tierbuch werden; die darin wiedergegebenen, ganz vortrefflichen Bilder sind das Ergebnis des von dem Voigtländerschen Verlag veranstalteten Preisausschreibens (s. Bd. 3, 136; 4, 136, 253).  
Karl Schaum.

**Gowans Nature Books; Nr. 1, 10, 13.** Gowans und Gray, London 1907 (Leipzig bei W. Weicher).

Jedes der 3 Heftchen enthält 60 wohlgelungene Tieraufnahmen nach der Natur. Nr. 1 behandelt die Avifauna Englands, Nr. 10 die Tiere der antarktischen Regionen, Nr. 13 die Vögel einiger zoologischer Gärten, vornehmlich des Londoner.  
Karl Schaum.

**Fr. Dessauer und P. C. Franze.** Die Physik im Dienste der Medizin. 141 S. J. Kösel, Kempten und München 1906.

Die wissenschaftlichen Grundlagen der physikalischen Medizin sowie die diagnostische und therapeutische Anwendung des Gleichstromes, des Wechselstromes, der Hochfrequenzströme u. a., der Röntgenstrahlen, des Lichtes usw. werden kurz und sachgemäß dargestellt. Karl Schaum.

**G. H. Niewenglowski.** Les Mathématiques et la Médecine. 70 S. H. Desforges, Paris 1906.

Eine Reihe physiologischer und biologischer Probleme wird unter Heranziehung physikochemischer Analoga mathematisch behandelt, unter anderem z. B. der Sehprozeß.  
Karl Schaum.

Phosphoro-Photogramme in zweifacher Vergrößerung.

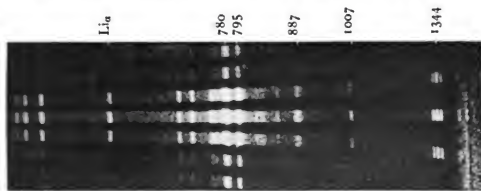


Fig. 6.  
Gekreuzte Spektren.

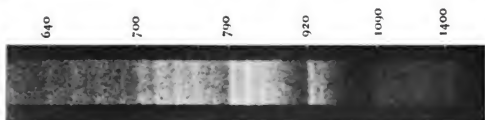


Fig. 5.  
Kohle.

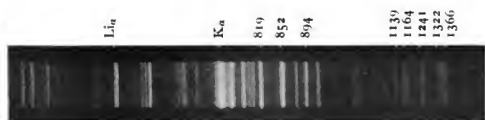


Fig. 4.  
Mischung.



Fig. 3.  
Cs.

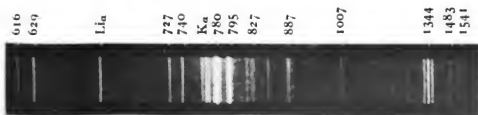


Fig. 2.  
Rb.

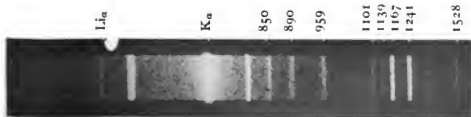


Fig. 1.  
K.

Arno Bergmann.

Verlag von Johann Ambrosius Barth, Leipzig.



11

# Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie

VL Band.

1908.

Heft 6.

## Beitrag zur Kenntnis des Solarisationsphänomens und weiterer Eigenschaften des latenten Bildes.<sup>1)</sup>

Von

A. P. H. Trivelli.

Mit 16 Figuren.

### Nomenklatur.

Die Tatsache, daß die bestehende Nomenklatur derart ist, daß unter einem einzigen Namen mehrere Begriffe zusammengefaßt werden, was zu Verwirrungen Veranlassung gibt, macht es nötig, zunächst einiges näher zu präzisieren.

Zur Untersuchung der Schwärzungsgradation kann man eine photographische Platte auf zwei Weisen belichten:

- a) bei konstanter Lichtintensität und variabler Belichtungszeit;
- b) bei gleichzeitiger Belichtung mit verschiedenen Lichtintensitäten.

Um eventuell verändernde Umstände vorzüglich während der Entwicklung zu eliminieren, wird die erstere Methode in dem Sinne ausgeführt, daß die Platte stufenweise belichtet wird. Dies ist also gewissermaßen eine Vereinigung mehrerer Probeplatten zu einer einzigen. Von der Erscheinung eines Bildes kann man nach meiner Meinung hier nicht sprechen. Ein solches entsteht nur bei der zweiten Methode.

Die bei gleichzeitiger Belichtung mit verschiedenen Lichtintensitäten erzielten Resultate werde ich *Kopien* nennen. Eine Kopie zeugt immer ein Bild, welches positiv oder negativ sein kann.

Angenommen, ein zu photographierendes Objekt sei positiv; dann wird unter gewöhnlichen Umständen die Kameraaufnahme nach der Entwicklung ein Negativ geben. Dieses Negativ wird durch Kontaktdruck ein Positiv liefern usw. Diese Kopien nenne ich *unpolarisiert* oder *normal*, so daß das Kopieren wiedergegeben werden kann durch das Schema:

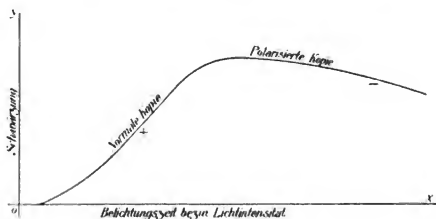
$$\pm \longrightarrow \mp$$

Unter bestimmten Umständen ist es auch möglich, positive Kopien durch eine Kameraaufnahme, und Positive und Negative von gleichnamigen Klischees durch Kontaktdruck zu erzeugen. Diese Kopien nenne ich *polarisiert*, so daß dieses Kopieren wiedergegeben werden kann durch das Schema:

$$\pm \rightarrow \pm$$

Die Schwärzungskurve einer Bromsilber-Gelatineplatte (Figur 1) zeigt zwischen bestimmten Belichtungszeiten bei zunehmender Belichtung eine Schwärzungszunahme: die Kurve entfernt sich von der X-Achse, ist positiv gerichtet. Bei weiterer Belichtung kehrt die Kurve sich wieder der X-Achse zu, ist dann negativ gerichtet.

Diese Kurven werden bestimmt mit konstanter Lichtintensität bei verschiedener Belichtungszeit; die unter *b* genannte Methode ist



Figur 1.

wegen der Bestimmung der verschiedenen Lichtintensitäten zu beschwerlich. Nach der Reziprozitätsregel kann man den photographischen Effekt als übereinstimmend betrachten, nur der Anfang der Kurve zeigt größere Abweichungen.<sup>2)</sup>

Es ist einleuchtend, daß eine positiv gerichtete Schwärzungskurve in Durchsicht eine unpolarisierte oder normale Kopie gibt und eine negativ gerichtete eine polarisierte.

Unter Solarisation werden sowohl die von Moser<sup>3)</sup> und Janssen<sup>4)</sup> entdeckten Periodizitäten in der Schwärzungskurve bei zunehmender Belichtung, inklusiv der drei neutralen Zustände, verstanden, als die erste Umkehrung allein. Der erste Standpunkt wird vertreten von H. W. Vogel,<sup>5)</sup> der darunter noch weitere Periodizitäten ordnet, deren Bestehen noch nicht sicher festgestellt ist. J. M. Eder<sup>6)</sup> dagegen definiert: „Unter Solarisation versteht man die Erscheinung,



daß eine Brom-, Jod- oder Chlorsilberplatte bei einer bedeutend verlängerten Belichtung die Entwicklungsfähigkeit zum Teil oder gänzlich verliert.“

„Wird eine Bromsilber-Gelatineplatte stufenweise mehr und mehr belichtet, so nimmt sie in immer höherem Grade die Eigenschaft an, sich im Entwickler zu schwärzen. Bei weiter fortgesetzter Belichtung kommt die Bromsilberplatte in ein Stadium, wo die Schwärzung im Entwickler nicht mehr zunimmt. Bei noch längerer Belichtung verliert die photographische Platte allmählich ihre Entwicklungsfähigkeit, indem sie beim Entwickeln einen geringeren Schwärzungsgrad erreicht als andere weniger belichtete Bromsilberplatten. Diese Erscheinung nennt man Solarisation.“

Die Periodizitäten nennt J. M. Eder: „Mehrfache Wiederholung der Solarisations-Erscheinungen bei verlängerter Belichtung.“<sup>7)</sup>

In anderen Fällen, wie in den folgenden, versteht man unter „Solarisation“ *nur* die „Polarisation“:

„Hat eine Emulsionsplatte schon zuvor schwaches zerstreutes Licht bekommen, so genügt eine viel kürzere Belichtung, um sie zu solarisieren, als wenn sie intakt war.“ (J. M. Eder.)<sup>8)</sup>

„Die Woodschen Versuche müssen dann dahin gedeutet werden, daß so große Intensitäten, die bei  $\frac{1}{40.000}$  Sekunde Einwirkung die Schicht schon verändern, direkt solarisierend wirken.“ (E. Englisch.)<sup>9)</sup>

„Derartig im Dunkeln veränderte Bromsilberemulsion gibt beim Belichten im Sonnenspektrum im Entwickler deutliche Solarisationserscheinungen . . .“ (J. M. Eder.)<sup>10)</sup>

Und so weiter.

Hierzu kommt noch eine andere Reihe von Erscheinungen, welche insoweit mit der Solarisation Übereinstimmung zeigen, daß größere Belichtung eine Verringerung der Entwicklungsfähigkeit des Bromsilbers verursacht, wobei aber eine viel geringere Lichtenergie dazu imstande ist: die Polarisation durch doppelte Belichtung.

Dabei sind zwei Gruppen zu unterscheiden:

1. Der Herschel-Effekt.
2. Der Clayden-Effekt.

Noch könnte ein Phänomen als Gruppe 3 hinzugerechnet werden, wobei eine schwache Vorbelichtung dazu dient, die Empfindlichkeit der Platte zu steigern. Durch die sekundäre Belichtung nimmt die Entwicklungsfähigkeit des Bromsilbers bei Vergrößerung der Belichtungszeit, bzw. der Lichtintensität, erst zu und später ab. Daß

man hierbei mit Solarisation zu tun hat, wurde von J. M. Eder<sup>11)</sup> angegeben: „Hat eine Emulsionsplatte schon zuvor schwaches zerstreutes Licht bekommen, so genügt eine viel kürzere Belichtung, um sie zu solarisieren, als wenn sie intakt war.“

Ganz anders ist dies mit dem Herschel- und Clayden-Effekt, wobei durch die zweite über ein Belichtungsminimum (Schwellenwert) gehende Belichtung die Entwicklungsfähigkeit des Bromsilbers *direkt* abnimmt. Unterhalb dieses Schwellenwertes findet keine Änderung der Entwicklungsfähigkeit statt.

Herschel-Effekt nenne ich das Phänomen, daß einige Lichtstrahlen den photographischen Effekt anderer Strahlen aufheben können.

Clayden-Effekt nenne ich das hiermit übereinstimmende Phänomen, das nur unterhalb einer kritischen Belichtung auftritt.

Claudet<sup>12)</sup> schreibt den Herschel-Effekt einer durch die zweite Belichtung bewirkten umgekehrten Reaktion zu, wodurch die Platte wieder in ihren ursprünglichen Zustand zurückgelangt: „La surface sensible ainsi régénérée peut servir à nouveau et recevoir une image ainsi bien que si elle n'avait subi aucune insolation.“

R. W. Wood<sup>13)</sup> macht keinen Unterschied zwischen dem Herschel- und dem Clayden-Effekt und sagt von letzterem, daß es nur davon herrührt, daß bei der sekundären Belichtung die Platte an den Stellen der primären Belichtung ihre Empfindlichkeit verloren hat;<sup>14)</sup> später gab er eine andere Erklärung.<sup>15)</sup> L. Weber<sup>16)</sup> gibt eine Interpretation, wobei er die charakteristische Ursache des Phänomens vollkommen unberührt läßt.

Sowohl beim Herschel- wie beim Clayden-Effekt ist ebenso gut als bei der Solarisation anzunehmen, daß durch die zweite Belichtung die entwickelbare Silberverbindung der ersten Belichtung übergeht in eine andere Sorte, welche unentwickelbar ist. E. Englisch<sup>17)</sup> sagt denn auch: „Sehr wahrscheinlich hat man nur mit Solarisationserscheinungen zu tun, so sehr diese Annahme bisher auch abgelehnt wurde“; J. M. Eder<sup>18)</sup> behandelt den Clayden-Effekt in seinem „Ausführlichen Handbuch der Photographie“ bei den Solarisationserscheinungen, betrachtet ihn also als damit verwandt.

Da der Beweis, daß man es hierbei mit Erscheinungen zu tun hat, die ihrem Wesen nach mit der Solarisation identisch sind, noch fehlt, kann man die Solarisation nicht in einer Weise definieren, daß diese Erscheinungen darin begriffen sind; es muß also, bevor kein näheres Studium dies ergibt, die von J. M. Eder gegebene Definition der Solarisation in Geltung bleiben.

Unter dem solarisierten Bilde verstehe ich das Bild, das aus dem solarisierten Bromsilber, d. h. demjenigen, welches eine Abnahme der Entwicklungsfähigkeit zeigt, besteht.

Beim Auftreten der Solarisationserscheinung wird eine polarisierte Kopie entstehen. Die beiden Begriffe Solarisation und Polarisation werden insoweit immer verwechselt, daß man unter einer solarisierten Kopie immer eine polarisierte versteht. Es ist einleuchtend, daß man dieses nur sagen kann bei gleichzeitiger Belichtung mit verschiedenen Lichtintensitäten. Bei einer diffusen Belichtung kann man auf einer Platte Solarisation bekommen, ohne daß man von Polarisation reden kann.

Polarisation ohne Solarisation erhält man z. B. bei den Kontrastkopien, bei den als Pseudo-Solarisation angegebenen Erscheinungen,<sup>19)</sup> bei Kopien, wobei das entwickelte Bild nicht als Lichtabsorbierendes dient, sondern als Reflektor (Kollodium-Positive und Lippmannsche Photochromien), usw.

Solarisation ohne Polarisation tritt, außer im obengenannten Falle, wenn man keine Kopie hat, sehr wahrscheinlich auf bei den Lippmannschen Photochromien. Mir ist kein Fall bekannt, in welchem die Solarisation in der sogenannten kornlosen Emulsion bis jetzt konstatiert ist. Lüppo-Cramers<sup>20)</sup> Resultate, daß die Solarisation bei zunehmender Feinheit der Körner immer schwerer auftritt, schließt die Möglichkeit davon noch nicht aus. Bei einer Aufnahme eines kontinuierlichen Spektrums z. B. würde die Solarisation eine Verschiebung der Zenkerschen Blattchen über eine Distanz von  $\frac{1}{4} \lambda$  verursachen, die keine Veränderung in der gegenseitigen Distanz der Schichten gibt: die Farbe wird also unverändert bleiben.

Macht man mittels desselben Verfahrens eine farblose Aufnahme, z. B. eine Reproduktion einer schwarzgrauweißen Platinotypie, dann wird sehr wahrscheinlich das Schwarz weiß erscheinen, während nicht gesagt ist, daß das Weiß schwarz werden wird, da nach S. R. Cajals<sup>21)</sup> Untersuchungen auch im Weißen eine lamellenartige Struktur angedeutet ist. Man würde also nicht mehr als eine partielle Polarisation bekommen können.

### I. Die Bildform.

W. Abney<sup>22)</sup> beobachtete, daß bei kürzerer Belichtung der größere Teil der entwickelten Teilchen an der Oberfläche der Ge-

latineschicht liegt; erst bei zunehmender Belichtung befinden sie sich tiefer in der Schicht. R. Neuhaus<sup>23)</sup> und W. Scheffer<sup>24)</sup> haben mit mikroskopischen Präparaten von Querschnitten der belichteten und entwickelten Emulsion dasselbe gezeigt.

K. Schaum und V. Bellach<sup>25)</sup> fanden, daß mit zunehmender Lichtintensität und Belichtungsdauer die Reduktion des Bromsilbers sich nach tiefer gelegenen Teilen hin ausdehnt. Man kann also die Schwärzungsunterschiede einer belichteten und entwickelten Kopie den Unterschieden in der Tiefenausbreitung des entwickelten Bromsilbers zuschreiben. Das Bild würde dann die nämliche plastische Form (Bildform) haben, wie sie bei dem Pigment-Gelatinedruck vorkommt, wobei der unlösliche Teil eine normale Kopie, der lösliche Teil eine polarisierte (monochrome Pinatype) ist.

Schaut man eine belichtete, entwickelte, fixierte und getrocknete Platte bei reflektiertem Lichte an, dann sieht man an den Stellen größerer Schwärzung eine mattere Oberfläche als an den transparentesten Stellen.<sup>26)</sup>

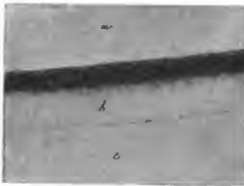
Nach K. Schaum und V. Bellach<sup>27)</sup> ist die Schwärzung einer photographischen Platte abhängig von der Größe und der Anzahl der Körner pro Volumeinheit in der Emulsion. Wenn man als Dicke der Volumeinheit diejenige einer einzigen Schicht Körner annimmt, so ergibt sich für die oberste Schicht aus dem Oberflächenglanz, daß dies wohl für die am schwächsten belichteten Stellen gilt, indem man hierbei die Glanzunterschiede der Oberfläche den Schwärzungsunterschieden entsprechend findet. An den anderen Stellen zeigt die Platte noch eine große Gradation, wobei man an der Oberfläche nur eine gleichmäßige Mattheit beobachtet. Also ist die Schwärzung einer photographischen Platte abhängig von der Größe und der Anzahl der Körner, welche pro Quadratinheit der Oberfläche sich darunter befindet.<sup>28)</sup> Die Schwärzungsunterschiede einer einzigen Schicht spielen also eine mehr untergeordnete Rolle.

Warnerke<sup>29)</sup> gelang es im Jahre 1881 die Bildform zu isolieren. Er entdeckte, daß bei den damals üblichen Bromsilber-Gelatineplatten mit weicher Gelatine die mit Pyrogallol entwickelten Teile in lauem Wasser schwieriger löslich, also gegerbt sind. Auf gleiche Weise wie bei Kohlendruckpapier mit einfacher Übertragung behandelt, lieferten sie ihm ein Reliefbild.

Von P. H. Eykman und mir<sup>30)</sup> ist die Ursache dieses Phänomens der Oberflächenspannung der feuchten Gelatine zugeschrieben worden.

Sehr schön zeigt diese Wirkung der Oberflächenspannung sich bei einem Querschnitt eines mikroskopischen Präparates von R. Neuhaus,<sup>31)</sup> womit er den Beweis von der lamellenartigen Struktur der Lippmannschen Photochromien lieferte. Hier kommt das Argument in Wegfall, daß der Entwickler oder die Belichtung nicht genug in die Tiefe durchgearbeitet hat (Figur 2).

$c$  ist die Glasseite der Platte,  $b$  die Emulsion und  $a$  der Quecksilberraum. Die Belichtung hat stattgefunden in der Richtung  $c \rightarrow b$ , die Entwicklung in der Richtung  $a \rightarrow b$ . Obgleich die Belichtung der Emulsion auf der Glasseite wenigstens ebenso stark gewesen ist, wie an der freien Oberfläche, hat der Entwickler doch an dieser Seite nur einen Streifen von bestimmter Dicke entwickelt. Dann kommt ein Streifen, in welchem der Entwickler nichts reduziert hat;



Figur 2.

daß er wirklich bis an die Glasseite durchgedungen ist, beweist die sehr geringe Entwicklung eines sehr dünnen Schichtchen an der Glasseite, wo eine sehr geringe Oberflächenspannung gewirkt hat.

Auch Röntgenstrahlen geben ein Oberflächenbild, trotzdem die Absorption in der Bromsilber-Gelatine dabei auf ein Minimum beschränkt ist. Die extra dick gegossenen Platten für Röntgenographie haben denn auch, wie experimentel dargetan und schon von mehreren Seiten bestätigt worden ist, keine Existenzberechtigung, und man muß die Vorzüglichkeit dieser Platten im Gebrauch mehr als eine Folge der guten Qualität der Emulsion betrachten.

Demzufolge kann man eine Silberhaloid-Gelatineschicht auffassen als bestehend aus einer Reihe von Schichten, wovon die obere, d. h. diejenige, welche an der freien Oberfläche liegt, scheinbar die höchste und jede nächstfolgende tiefere eine geringere Lichtempfindlichkeit besitzt. Der Schwellenwert jeder einzelnen Schicht

nimmt also nach der Tiefe scheinbar zu; derjenige der oberen Schicht ist dem Schwellenwert der Platte selbst gleich. Wir werden diesen den „absoluten Schwellenwert“, den der tieferen Schichten „den relativen“ nennen.

Beim Erreichen des absoluten Schwellenwertes sieht man nach der Entwicklung, daß nicht alle Bromsilberkörner reduziert sind, worauf von K. Schaum und V. Bellach<sup>23)</sup> hingewiesen wurde. Die ausgezeichneten mikroskopischen Präparate von Querschnitten der Emulsion von W. Scheffer<sup>23)</sup> zeigen dasselbe für den relativen Schwellenwert der tieferen Schichten. Man kann sogar mit einem gewissen Betrag über den Schwellenwert belichten, bevor ein größerer Teil der Bromsilberkörner von einer einzigen Schicht entwicklungsfähig sind. Auch Lüppo-Cramer<sup>24)</sup> entdeckte Ähnliches bei der Solarisation, bei der eine Anzahl Bromsilberkörner schon ihre Entwicklungsfähigkeit eingebüßt haben, während dies mit anderen noch nicht ganz der Fall ist. Hieraus geht also hervor, daß man in einer einzigen Schicht Bromsilberkörner verschiedener



Figur 3.



Figur 4.

Lichtempfindlichkeit hat. Die Ursache davon ist das Vorkommen von Bromsilberkörnern in verschiedenem Reifungszustande, deren Anwesenheit in der nämlichen Emulsion von J. M. Eder<sup>25)</sup> und J. Plener<sup>26)</sup> dargetan ist.

Ogleich die tiefsten Grenzen der Bildform in der Gelatine in Wirklichkeit also nicht scharf sein können, wollen wir dies doch der größeren Deutlichkeit der Vorstellung halber annehmen. In allen hiernach folgenden Abbildungen wird also vorausgesetzt, daß man mit Emulsionen zu tun hat, bei denen die Bromsilberkörner sich in gleichen Reifungszustande befinden. In diesem Falle kann unter gewöhnlichen Umständen eine in der Durchsicht normale Kontaktkopie dargestellt werden wie es in Figur 3 angegeben; weiter ist abgeschieden worden von Unterschieden in der Größe und Form des Silberkornes, welche infolge der Unterschiede in der Reaktionsgeschwindigkeit des Entwicklers in den verschiedenen Schichten und der topographischen Lagerung der Körner vorkommen können. In der Figur ist neben der Durchschnitzzeichnung die Bildform einer normalen Kopie graphisch dargestellt.

## II. Die Bildform der polarisierten Kopie.

Die Bildform einer polarisierten Kopie könnte man sich, wie in Figur 4 im Durchschnitt und graphisch angeben, vorstellen. Bei Kontaktkopie bekommt man dann eine Bildform, welche hinsichtlich des Originals den Berührungsoberflächen gemäß symmetrisch ist. Man hat dann ein Oberflächenbild. Dieser Fall ist nur vertreten bei der Katatypie und dem Silber-Pigment-Leimdruck, welche keine photographischen, sondern chemigraphische Verfahren vorstellen.

Bei einigen Kontrakopien wird erst eine normale Kopie gemacht, das entwickelte Bromsilber gelöst, die Platte diffus belichtet und danach noch einmal entwickelt. Es entsteht jetzt ein zweites Bild und keine gleichmäßige Schwärzung auf der Platte. Man hat dann unter jeder Quadrateinheit der Oberfläche verschiedene Quantitäten belichtetes Bromsilber, die entwickelt einen angemessenen Schwärzungsunterschied geben müssen.



Figur 5.



Figur 6.

Dieses zweite Bild hat eine andere Basis. Infolge der diffusen Belichtung wird dieses, von den geringen Absorptionsunterschieden abgesehen, überall ungefähr von der freien Oberfläche gleich weit entfernt sein. Man bekommt dann ein Tiefenbild, wie es Figur 5 im Durchschnitt und graphisch darstellt, wobei die Bildform ungefähr derjenigen des Originals gleichförmig sein wird.

Diese Bildform der polarisierten Kopie zeigt Übereinstimmung mit der bei Solarisation auftretenden.

W. Abney<sup>37)</sup> fand bei mikroskopischen Präparaten von Querschnitten von einer entwickelten Emulsion bei Solarisation, daß an der freien Oberfläche kleinere Körner liegen als in der Tiefe.

E. Englisch<sup>38)</sup> kommt auf Grund von seinen Fixierversuchen von solarisiert belichteten Platten zu dem Schluß, daß es bei Solarisation zwei Bilder gibt. „Auf Grund der beschriebenen Versuche dürfen wir als erwiesen ansehen, daß sich bei einer von der Intensität des wirkenden Lichts abhängigen Exposition anfangend, zwei verschiedene Veränderungen in der Bromsilber-Gelatine übereinander

lagern, eine normale und eine solarisierende.“<sup>39)</sup> Mit dieser normalen Änderung wird noch nicht gemeint, daß dabei die Kopie normal ist.

Jenen Fixierversuchen aber ist von E. W. Büchner<sup>40)</sup> widersprochen worden. Wahrscheinlich ist dies Unterschieden im Feuchtigkeitsgehalt der Gelatine zuzuschreiben.

J. M. Eder<sup>41)</sup> hält es für wahrscheinlich, daß man bei der Solarisation mit zwei übereinander gelagerten Bildern zu tun hat, welche in ihrer Substanz verschieden sind und betrachtet das solarisierte Bild als positiv, damit meinend „polarisiert“.

Lüppo-Cramer<sup>42)</sup> weist darauf hin, daß unabhängig von der Belichtung von der Glasseite oder von der Emulsionsseite belichtet bei Solarisation an der freien Oberfläche ein spezifischer Unterschied besteht mit tieferen Schichten.

Bei zunehmender Belichtungszeit bzw. Lichtintensität nimmt die Entwicklungsfähigkeit des Bromsilbers nach der Tiefe zu, zuletzt dermaßen, daß die Reduktion bei hinreichender Entwicklungsdauer sich bis an das Glas hinaus erstreckt, wie z. B. die mikroskopischen Präparate von W. Scheffer<sup>43)</sup> zeigen. Tritt die Solarisation ein, so wird dies zuerst gesehen an den scheinbar am meisten empfindlichen Schichten,<sup>44)</sup> d. h. an der freien Oberfläche; die Entwicklungsfähigkeit nimmt also von da an ab und bei zunehmender Belichtungszeit bzw. Lichtintensität zieht sich dies immer mehr in die Tiefe. Man bekommt also eine Bildform, wie Figur 6 in Durchschnitt und graphisch angibt, woraus sofort zu ersehen ist, daß *das solarisierte Bild eine normale Kopie und ein Oberflächenbild ist*. Die Schwärzungskurve des solarisierten Bildes ist also positiv gerichtet.

Unter diesem Bilde befindet sich eine polarisierte Kopie mit *AB* als Basis und von dort an bis an das Glas liegt eine Schleierschicht, deren Schwärzung von der Dicke der gegossenen Schicht abhängig ist.<sup>45)</sup>

*Daß man bei Solarisation die Kopie doch polarisiert sieht, rührt davon her, daß die normale Kopie eine geringere Schwärzung zeigt als die polarisierte.* Dies wird jedoch die Kontraste und den Detailreichtum mehr oder weniger aufheben.

In der Figur ist das solarisierte Bild mit feinerem Korne angegeben, um anzudeuten, daß die Schwärzung an dieser Stelle verringert ist.



Von Lüppe-Cramer<sup>46)</sup> wird noch eine merkwürdige Erscheinung an Jodsilber-Gelatine beschrieben, die jetzt vollkommen erklärlich ist und auf der sehr schnellen Abnahme der Entwicklungsfähigkeit des Jodsilbers bei der Solarisation hinweist, entsprechend der Solarisation bei Jodsilber-Kollodiumplatten (nasse Kollodiumverfahren), was von W. Abney<sup>47)</sup> zuerst angegeben wurde.

### III. Die Solarisation bei mit Kaliumbichromat imprägnierten Bromsilber-Gelatineplatten.

Im Jahre 1880 wurde von Bolas<sup>48)</sup> angegeben, daß Bromsilber-Gelatineemulsionen mit Kaliumbichromat imprägniert besser polarisierte Kopien bei Solarisation gibt. Dies wurde von ihm als reine Forderung der Solarisationserscheinung betrachtet.

J. M. Eder und G. Pizzighelli<sup>49)</sup> schrieben die Wirkung des Kaliumbichromats der teilweisen Gerbung der Gelatine zu; die Solarisation spielt hierbei „eine ganz untergeordnete Rolle“. Der Entwickler dringt nur in die ungegerbte Gelatine und wirkt an verschiedenen Stellen quantitativ ungleich. „Man bemerkt in der Tat daß ein nach Bolas' Methode entwickeltes Negativ ein mehr oder weniger stark gequollenes Relief zeigt und daß der Entwickler an gewissen Stellen ganz abgestoßen wird.“

Diese Abstoßung ist nur oberflächlich merkbar und schließt nicht in sich, daß der Entwickler nicht in die gegerbte Gelatine eindringt. Lange aufbewahrte Negative zeigen beim Besprühen mit Wasser ebenso diese oberflächliche Abstoßung, als ob die Gelatine fettig geworden wäre; nichtsdestoweniger nimmt die ganze Gelatineschicht Wasser auf.

Es ist auch undenkbar, wie über eine größere gegerbte Oberfläche eine so gleichmäßige Entwicklung in die Tiefe erfolgen könnte, wenn man nicht annimmt, daß der Entwickler durch die gegerbte Gelatine diffundiert. Das seitliche Eindringen des Entwicklers würde viel mehr Zeit verlangen, wie durch Kontrollversuche von teilweise mit Kollodium übergossenen Platten gezeigt werden kann.

Das Gerben beginnt an der Oberfläche und zieht sich bei zunehmender Belichtungsdauer resp. Lichtintensität mehr der Tiefe zu, wie die Kohledrucke zeigen. Der gegerbte Teil wird also mehr oder weniger zusammenfallen mit dem solarisierten Bilde, abhängig von der Konzentration der gebrauchten Kaliumbichromatlösung. Der größere Kontrast- und Detailreichtum des Bildes der polari-

sierten Kopie ist also nur der Verringerung der Entwicklungsfähigkeit des solarisierten Bildes durch das Gerben der Gelatine zuzuschreiben.

#### IV. Der Schleier bei der Solarisation.

Während der Schleier bei normalen Kopien infolge zu langer Entwicklung oder Nachbelichtung mit dem Farmerschen Abschwächer<sup>50)</sup> entfernt werden kann, gelingt dies nicht bei den durch Solarisation polarisierten Kopien. W. Scheffer<sup>51)</sup> fand, daß die Wirkung des Farmerschen Abschwächers sich von Schicht zu Schicht — immer parallel mit der freien Oberfläche verlaufend — in die Tiefe hinzieht. Hinsichtlich der Darstellung der Bildform muß man also annehmen, daß diese abschwächende Wirkung sich erst auf das solarisierte Bild erstreckt, danach auf die polarisierte Kopie und zuletzt auf den Schleier, der dem Glase anliegt, so daß ein Wegnehmen des Schleiers ohne Angreifung des Bildes auf diese Weise nicht möglich ist. Einfache Übertragung der Emulsion und spätere Abschwächung nach Farmer würde hier den Weg zeigen.

Dies gilt auch von dem Schleier der mit Kaliumbichromat behandelten Bromsilber-Gelatineplatten.

Ungleichheiten in der Dicke der Emulsionsschicht, welche bei normalen Kopien, bei denen man es mit einem Oberflächenbild zu tun hat, von keinem Einfluß sind, außer bei sehr dünn gegossenen Emulsionen in den stärksten Lichtern, können bei der Solarisation sehr störend wirken, sowohl durch Schwärzungsunterschiede des Schleiers selbst, als bei dünn gegossenen Platten im Bilde selbst. Hiermit hat man also ein einfaches Mittel, bei dicker gegossenen Emulsionen die Gleichmäßigkeit der Gießung zu kontrollieren.

#### V. Theorie der verzögerten Entwicklung bei Solarisation.

Bis jetzt wurde allgemein angenommen, daß die Entwicklung von Einfluß ist auf das Erscheinen der Solarisation. Die Ursache ist nur der Verwirrung der Begriffe Solarisation und Polarisation zuzuschreiben. Man huldigte der folgenden Auffassung:

Je stärker der Entwickler ist und je länger man entwickelt, desto stärker tritt die Solarisation auf. Durch die Entwicklung hat man es in der Hand, die Solarisation nicht oder doch auftreten zu lassen.<sup>52)</sup>

Durch Verringerung oder Neutralisierung des Alkaligehaltes des Entwicklers wird die Solarisation gehindert.<sup>53)</sup> Dasselbe bekommt man durch Zufügung von Bromkalium, was J. M. Eder<sup>54)</sup> angab, usw.

In allen diesen Fällen wird die Reaktionsgeschwindigkeit des Entwicklers verringert; es entwickelt sich erst eine normale Kopie, welche bei fortgesetzter Entwicklung umschlägt in eine polarisierte. Daß dieses wirklich nur diesem zuzuschreiben ist und nicht der Wirkung oder dem Fehlen der Agenzien in dem Entwickler, konstatierte ich beim Gebrauch eines gewöhnlichen Entwicklers (Rodinal 1 : 10) bei niedriger Temperatur, wobei völlig die gleiche Reihenfolge der Erscheinungen auftrat.

J. Precht<sup>55)</sup> gründete auf diese Erscheinungen die Theorie, daß die Polarisation eine Entwicklungserscheinung ist, welche nichts mit einer durch die Belichtung veränderten Konstitution des latenten Bildes in dem Bromsilber zu tun hat. Diese Auffassung zeigte sich nicht standhaft gegenüber der Kritik von J. M. Eder.<sup>56)</sup>

Besieht man die Oberfläche einer solarisiert belichteten Platte, solange diese durch die verzögerte Entwicklung noch eine normale Kopie zeigt, schieb in reflektierendem Lichte, so fällt sogleich auf, daß die Verteilung des entwickelten Bromsilbers an der oberen Schicht nicht übereinstimmt mit derselben der normalen Kopie, wie in Figur 3 angegeben ist: die Stellen größerer Schwärzung zeigen einen stärkeren Glanz als diejenigen von geringerer Schwärzung.

Von Lüppo-Cramer<sup>57)</sup> ist auf den Glanz solarisierter Oberflächen hingewiesen worden, es muß aber noch der Fall genannt werden, daß die Stellen geringerer Schwärzung einen stärkeren Glanz zeigen als diejenigen größerer Schwärzung,<sup>58)</sup> gerade umgekehrt als bei der normalen Kopie des solarisierten Bildes mit verzögerter Entwicklung. An der Oberfläche tritt also bei fortgesetzter Entwicklung keine Umwandlung auf, woraus hervorgeht, daß das Umschlagen des Bildes keine Oberflächenwirkung ist, sondern in der Tiefe stattfinden muß.

Die Schwärzung an einer willkürlichen Stelle kann bei fortgesetzter Entwicklung nicht ab-, sondern nur zunehmen. Das Umschlagen der Kopie geschieht also dadurch, daß die Stellen geringerer Schwärzung stärker in Schwärzung zunehmen als diejenigen von größerer Schwärzung. Notwendigerweise hat dies für einen Augenblick völlige Aufhebung des Bildes zur Folge, was auch zu konstatieren ist.

Das Umschlagen der Schwärzungszunahme ist nur der Anwesenheit größerer oder geringerer Quantitäten stärker entwickelbaren Bromsilbers in der Tiefe zuzuschreiben, und zwar in der Weise, daß unter einer Stelle stärkerer Schwärzung der normalen Kopie sich eine geringere Quantität entwickelbares Bromsilber befindet.

Man bekommt also hierbei wieder dieselbe Darstellung der Bildform von dem polarisierten Bilde bei Solarisation, wie Figur 6 angibt. *Die durch verzögerte Entwicklung erzeugte normale Kopie stellt sich demzufolge als das solarisierte Bild heraus, welches infolge seiner geringeren oder ganz aufgehobenen Entwicklungsfähigkeit des Bromsilbers nur sehr schwache Schwärzungsunterschiede zeigen kann, wie die sehr weichen Bilder es auch zeigen.*

*Eine Veränderung der Solarisation, d. h. der Substanz des solarisierten latenten Bildes, kann die verzögerte Entwicklung nicht zugeschrieben werden.*

J. Prechts Entwicklungstheorie der Solarisation erweist sich also auch als in vollkommenem Widerspruch mit dieser Theorie der verzögerten Entwicklung bei Solarisation.

In dem Oberflächenglanz hat man also ein Mittel, um bei Solarisation zu kontrollieren, ob dieses oder jenes Agens auf die Substanz des latenten Bildes reagiert oder z. B. nur die Gelatine gerbt, wodurch verzögerte Entwicklung auftritt. So gelang es mir u. a. festzustellen, daß die von J. M. Eder<sup>59)</sup> angegebene Chromsäure und das von K. Schaum und W. Braun<sup>60)</sup> angegebene Ammoniumpersulfat, welche beide die Gelatine gerben, doch auf die Substanz des latenten Bildes bei Solarisation reagieren, wodurch diese zurückgeführt wird zu derjenigen des gewöhnlichen, latenten Bildes.

Noch eine andere merkwürdige Erscheinung ergibt sich hieraus.

Eine normal belichtete Platte zeigt an den Stellen, wo die größte Lichtintensität gewirkt hat, an der Oberfläche die erste Entwicklung;<sup>61)</sup> dasselbe gilt von den am längsten belichteten Teilen bei konstanter Lichtintensität. Über- oder Unterbelichtung ändert hieran nichts.

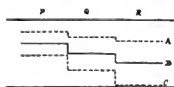
Bei fortgesetzter Entwicklung geschieht die Reduktion des Bromsilbers nach den tieferen Schichten zu am schnellsten an denselben Stellen, welche am intensivsten belichtet sind. Was für die Oberfläche gilt, gilt also auch für alle Schichten in der Tiefe.

Hat die intensivste Belichtung Solarisation zur Folge, welche z. B. die Entwicklungsfähigkeit der Bromsilberkörner an der Oberfläche ganz aufhebt, so kann diese erste Entwicklung nicht mehr konstatiert werden. Das Erscheinen der normalen Kopie bei verzögerter Entwicklung bewirkt jedoch, daß die schnellste Zunahme der Reduktion in die Tiefe an den am intensivsten belichteten Teilen bestehen bleibt.

Zum Überflusse beweist dies noch die Unmöglichkeit einer Mitwirkung der Gerbung durch das frei gewordene Brom beim Zustandekommen der Solarisation in Bromsilber-Gelatine.<sup>62)</sup>

Dieser Unterschied in der Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Entwicklungsreaktion nach der Tiefe zu kann zur Folge haben, daß die normale Kopie durch verzögerte Entwicklung sowohl nur das solarisierte Bild enthält, als einen Teil des nicht solarisierten Bromsilbers, d. h. von dem später sich bildenden polarisierten Bilde.

Es seien in Figur 7 *A*, *B* und *C* die Tiefen, bis zu welcher sich die Entwicklungsreaktion während dreier aufeinanderfolgender Zeitpunkte bei der Hervorrufung sich erstreckt hat, wovon *B* zusammenfällt mit der Grenzlinie zwischen dem solarisierten und dem nicht solarisierten Teile.



Figur 7.

Es seien weiter *P*, *Q* und *R* drei Stellen mit steigender Intensität der Belichtung; dann sieht man, daß senkrecht unter *R* die Reaktion zuerst die totale Entwicklung der Emulsionsdicke erreichen wird. Eine eventuell vor diesem Zeitpunkte schon angefangene Entwicklung einer dünnen Schicht gegen das Glas kann außer Betracht bleiben. An allen diesen Zeitpunkten wird eine normale Kopie bestehen bleiben.

Die normale Kopie des solarisierten Bildes allein wird also nur innerhalb einer bestimmten Entwicklungszeit erhalten.

## VI. Die Sabatiersche Polarisation.

Läßt man während der Entwicklung einer Platte Licht Zutreten, so können dabei drei verschiedene Erscheinungen vorkommen:

1. Bei sehr schwachem Lichtzutritt zeigt die Platte in dem Entwickler eine Erhöhung der Entwicklungsfähigkeit.

2. Bei stärkerem Lichtzutritt verschwindet das Bild teilweise und man erhält eine mehr oder weniger dünn verschleierte Platte,

mit einer teilweise normalen und teilweise polarisierten Kopie, welche großen Widerstand zeigt gegen weitere Entwicklung.

3. Bei noch stärkerem Lichtzutritt polarisiert die Kopie.

Man bekommt hierbei also scheinbar einen Verlauf der Erscheinungen der Entwicklungsfähigkeit des Bromsilbers, welcher demselben bei kontinuierlicher Belichtung analog ist.

Die Polarisation durch starken Lichtzutritt während der Entwicklung nenne ich die Sabatiersche Polarisation.

J. M. Eder<sup>63)</sup> beschreibt dieses Phänomen in seinem Standarterwerk wie folgt:

„Sabatier beobachtete, daß ein negatives Bild auf einer nassen Kollodionplatte sich in ein Positiv verwandelt, wenn während der Entwicklung plötzlich das Tageslicht darauffällt. Das Negativ hört sofort auf, sich weiter zu entwickeln, es kehrt sich um und nach kaum einer Minute geht es in ein vollständiges Positiv über. De la Blanchère, sowie Rutherford und Seely machten dieselbe Beobachtung.

Seely gab dafür zuerst in der Sitzung der amerikanischen Gesellschaft vom 9. Januar 1850 eine sehr treffende Erklärung, welche das ganze Phänomen verständlich macht. Der Beginn der Entwicklung ist oberflächlich und nur dort, wo das Licht einen Eindruck hinterlassen hat. Über die belichteten Teile legt sich ein Häutchen von metallischem Silber, welches halb undurchsichtig ist, so daß, wenn die Platte dem zerstreuten Lichte ausgesetzt wird, das bereits abgelagerte Silber als Schutz dient, während an anderen Teilen die Schicht frei liegt, um den neuen Eindruck des Lichtes aufzunehmen. Da der Eindruck kräftiger ist als der erste, so findet die Entwicklung daselbst statt, d. h. in dem Schatten.

H. W. Vogel gibt eine ähnliche Erklärung, er sagt, daß das ins Dunkelzimmer dringende Licht die noch unbedeckten Jodsilbertheile sofort sehr kräftig affiziert, während die mit Silberniederschlag bereits bedeckten, durch diesen geschützt, nicht angegriffen werden. Das Resultat ist, daß sofort in dem Schatten eine äußerst energische Entwicklung beginnt, die natürlich eine Umkehrung des Bildes bewirken wird, falls das in die Dunkelkammer gefallene Licht nur hinreichend intensiv und die vorhergegangene Entwicklung nicht sehr kräftig war.“

F. E. Nipher<sup>64)</sup> beschreibt denselben Prozeß, wobei E. Englich<sup>65)</sup> bemerkte: „Nipher hat gezeigt, daß die Umkehrung gut nur dann eintritt, wenn die Lichtquelle für die Nachbelichtung in-

tensiv genug ist und das ist sein bleibendes Verdienst; ...“ Aus obenstehendem Zitat geht deutlich hervor, daß man dieses Verdienst auch nicht F. E. Nipher zuschreiben kann, da H. W. Vogel im Jahre 1870 schon darauf hingewiesen hatte.

V. Schumann<sup>66)</sup> teilte mit, daß cyaninhaltige Bromsilber-Gelatineplatten sehr gut polarisieren, wenn man die Platte während der Entwicklung einige Minuten einem kräftig roten oder gelben Lichte aussetzt.

Aus den von mir gemachten Versuchen ging hervor, daß starke Belichtung nach vorgerückter Entwicklung, d. h. wenn das Bild fast seine stärksten Kontraste und Detailreichtum zeigte, schlecht kontrollierbare Resultate gab.

Wurde die Platte so lange entwickelt, bis bei auffallendem Lichte der Dunkelzimmerbeleuchtung das Bild detailliert erschienen war und danach dem direkten Tageslicht ausgesetzt wurde, dann bekam man viel bessere Resultate. Erst nach dem Fixieren war die Polarisation in der Durchsicht zu konstatieren.

Vor dem Fixieren zeigte die Platte in Aufsicht das Bild noch als normale Kopie, einer solarisiert belichteten und entwickelten Platte ähnlich. Bei der Exposition am Tageslicht sieht man die normale Kopie an den Stellen geringster Schwärzung noch ein wenig zunehmen, wonach dies, soweit direkt zu beobachten ist, aufhört.

Diese Erscheinung weist darauf hin, daß die Polarisation nicht nur der von Seely und H. W. Vogel gegebenen Erklärung zuzuschreiben ist.

Um zu untersuchen, in wie weit bei der Polarisation die kopierende Wirkung durch das schon entwickelte Bild mitwirkt, habe ich den Rat von P. H. Eykman befolgt und die sekundäre Belichtung von der Glasseite gemacht.

Die belichtete und kurz entwickelte Platte wurde kurz nach dem Erscheinen des Bildes in dem Entwickler mit einem Stück undurchsichtigen schwarzen Papiere bedeckt, das überall glatt gegen die Emulsion angedrückt wurde, um Blasen zu vermeiden, wodurch ungleiche Entwicklung bewirkt wurde, und später an der Glasseite dem direkten Tageslicht ausgesetzt. Da die im Papier aufgesaugte Quantität Entwickler gering ist und die Temperatur unter der normalen war, wurde zur Beschleunigung die Platte darauf im Dunkelzimmer wieder in den Entwickler zurückgebracht, unter sorgfältiger Vermeidung von Lichtzutritt an der Vorderseite. Nach dem Fixieren erschien eine polarisierte Kopie.

Hieraus folgt also, daß die Kopierung des entwickelten Bildes beim Zustandekommen der Polarisisation höchstens eine sehr untergeordnete Rolle spielt.

Dies kann nur einer Aufhebung der weiteren Entwicklungsfähigkeit des entwickelten Bildes und einer Zunahme der Entwicklungsfähigkeit des darunter liegenden Bromsilbers oder einer geringeren Zunahme in der Schwärzung des entwickelten Bildes und einer stärkeren des darunter liegenden Bromsilbers zugeschrieben werden. Man bekommt also hier wieder zwei Bildformen, die sich untereinander lagern: oben eine normale Kopie mit geringerer Schwärzung, darunter eine polarisierte mit größerer Schwärzung, übereinstimmend mit derjenigen der polarisierten Kopie bei Solarisation (Figur 6).

### Anmerkungen.

- 1) Wurde in holländischer Sprache der „Koninklijke Akademie van Wetenschappen te Amsterdam, Wis- en Natuurkundige Afdeeling“, eingereicht.
- 2) Michalke, Phot. Mitt. **1890**, 262; **1894**, 53. — A. Miethe, Zur Aktinometrie astronomischer Fixsternaufnahmen, Inaugur.-Diss. Göttingen 1889. — J. M. Eder, Handb. d. Phot. **1906**, I. T. 2, 48; **1898**, II. 3. — H. W. Vogel, Handb. d. Phot. **1894**, II. 65. — W. Abney, Proc. Roy. Soc. London 1893, **54**, 143. — Diese Zeitschrift 1907, **V**, 382. — Phot. Korresp. **1899**, 109.
- 3) P. A. **58**, 107.
- 4) Compt. rend. 1880, **90**, 1447; **91**, 199. — Moniteur de la Phot. **1880**, 144. — Beibl. zu d. Ann. d. Phys. **1880**, 615. — J. M. Eder, Handb. d. Phot. **1906**, I. T. 2, 306; **1898**, II. 78.
- 5) H. W. Vogel, Handb. d. Phot. **1894**, II. 78.
- 6) J. M. Eder, Handb. d. Phot. **1906**, I. T. 2, 302; **1898**, II. 72; **1902**, III, 111.
- 7) J. M. Eder, Handb. d. Phot. **1898**, II. 78.
- 8) J. M. Eder, Handb. d. Phot. **1898**, II. 74.
- 9) Eders Jahrb. f. Phot. u. Repr. **1902**, 79.
- 10) J. M. Eder, Sitzungsber. d. Kaiserl. Akad. d. Wiss. zu Wien, mathem.-naturw. Klasse **CXIV**, IIa, Juli 1905. — Diese Zeitschrift 1905, **III**, 350. — J. M. Eder, Handb. d. Phot. **1906**, I. T. 2, 296.
- 11) J. M. Eder, Handb. d. Phot. **1898**, II. 74.
- 12) Ann. d. Chim. et Phys. 1848, 3. série, **XXII**.
- 13) Astrophys. Journal 1903, **XVII**, 361.
- 14) Phot. Wochenbl. **1900**, 21. — Eders Jahrb. f. Phot. u. Repr. **1900**, 532. — Diese Erklärung könnte man auch ebensogut von der Solarisation geben, worüber J. M. Eder (Handb. d. Phot. **1898**, II. 72) schon bemerkt: „Die fortgesetzte Licht- einwirkung hebt hierbei scheinbar die angefangene auf.“



- 15) Astrophys. Joura. 1903. **XVII.** 361.  
 16) Camera Obscura **1901.** 515.  
 17) Diese Zeitschrift 1904. **II.** 40.  
 18) J. M. Eder, Handb. d. Phot. **1906.** I. T. 2. 312; **1903.** III. 834.  
 20) Phot. Korresp. **1905.** 254. — Lüppe-Cramer, Phot. Probleme **1907.** 146.  
 21) Diese Zeitschrift 1907. **V.** 222.  
 22) J. M. Eder, Handb. d. Phot. **1902.** III. 102.  
 23) W. A. 1898. **65.** 164.  
 24) Phot. Chronik **1904.** 366. — Phot. Rundschau **1904.** 121.  
 25) Phys. Ztschr. **1902.** 4. — J. M. Eder, Handb. d. Phot. **1903.** III. 819.  
 26) Die Ursache kann sowohl dem Unterschiede in der Größe der Silberkörner, die direkt unter der Oberfläche liegen, als dem Unterschiede in der Zahl derselben zugeschrieben werden. Mikroskopische Untersuchungen der dünneren Stellen des Bildes zeigen mehr einen Unterschied in der Zahl der entwickelten Körner, wovon die Schwärzung abhängig ist.  
 27) Phys. Ztschr. **1902.** 181. — J. M. Eder, Handb. d. Phot. **1903.** III. 819.  
 29) Phot. Archiv **1881.** 85 u. 119. — Phot. Mitt. **18.** 65, 98 u. 235. — J. M. Eder, Handb. d. Phot. **1902.** III. 106 u. 108.  
 30) D. A. 1907. **22.** 119.  
 31) W. A. 1898. **65.** 164.  
 33) Phot. Rundschau **1907.** 65. — Phot. Korresp. **1907.** 233.  
 34) Phot. Korresp. **1905.** 254. — Lüppe-Cramer, Phot. Probleme **1907.** 144.  
 35) J. M. Eder, Handb. d. Phot. **1902.** III. 64. — Phot. News **1883.** 81.  
 36) Phot. Korresp. **1882.** 306.  
 37) Journ. of the Camera Club **1897.** 177. — Eders Jahrb. f. Phot. u. Repr. **1898.** 394.  
 38) Phys. Ztschr. **1900.** 62. — Eders Jahrb. f. Phot. u. Repr. **1902.** 79.  
 39) Archiv f. wiss. Phot. 1900. **II.** 260.  
 40) Eders Jahrb. f. Phot. u. Repr. **1905.** 385.  
 41) Diese Zeitschrift 1905. **III.** 340. — J. M. Eder, Handb. d. Phot. **1906.** I. T. 2. 287.  
 42) Phot. Korresp. **1903.** 494.  
 43) Eders Jahrb. f. Phot. u. Repr. **1907.** 31.  
 44) Durch die Oberflächenspannung, viel weniger durch den Unterschied in der Lichtabsorption in den Schichten, welche z. B. bei Röntgenstrahlen, besonders wenn diese sehr hart sind, nicht mehr zu beobachten ist.  
 45) Der Schleierstreifen ist natürlich nur in dem Falle von der Dicke der gegossenen Schicht abhängig, wenn die Entwicklung lange genug durchgeführt wird. Bei zu kurzer Entwicklungsdauer reicht die Reduktion nicht bis ans Glas.  
 46) Ich möchte diese Erscheinung, welche die Bildform der Kopie bei Solarisation bestätigt, hier wiederholen: „Eine auffallende Erscheinung beobachtete ich endlich noch bei einem *Solarisationsversuch* mit Jodsilbergelatine. Unter einem Negativ ergaben die Platten in drei Sekunden bei diffusum Tageslicht ein ausexponiertes Bild. Eine sechs Stunden lang unter demselben Negativ belichtete Platte schien sich in Anidolpottasche, in welcher sie neben der drei Sekunden belichteten Platte entwickelt wurde, zuerst gar nicht zu reduzieren, während das kurz exponierte schon in allen Einzelheiten erschienen war. Nach einiger Zeit merkt man indes, daß auch auf der überbelichteten Platte ein Bild vorhanden ist; dasselbe sitzt nur in den

*tieferen Schichten*, allerdings als normales Diapositiv, d. h. noch nicht solarisiert, während in der Aufsicht erst nach längerer Entwicklung etwas zu sehen ist. Beim Fixieren merkt man deutlich, daß *in der obersten Schicht* der lange belichteten Platte kein Bild vorhanden ist, indem nach kurzem Fixieren das Bild auch in der Aufsicht kräftiger wird, offenbar weil das unreduzierte Jodsilber der obersten Schicht weggenommen wird.“ (Eders Jahrb. f. Phot. u. Repr. **1903**. 46. — Diese Zeitschrift 1903. I. 17.)

47) J. M. Eder, Handb. d. Phot. **1898**. II. 77.

48) J. M. Eder, Handb. d. Phot. **1902**. III. 115. — Phot. News 1880.

**24.** 304.

49) J. M. Eder, Handb. d. Phot. **1902**. III. 115.

50) J. M. Eder, Handb. d. Phot. **1902**. III. 115.

51) Brit. Journ. of Phot. **1906**. 964. — Eders Jahrb. f. Phot. u. Repr. **1907**. 26.

52) J. M. Eder, Handb. d. Phot. **1902**. III. 114.

53) J. M. Eder, Handb. d. Phot. **1903**. III. 827. — Phot. Korresp. **1902**. 566 u. 620.

54) J. M. Eder, Theorie und Praxis der Photographie mit Bromsilber-Gelatine. **1883**. 247.

55) Phot. Wochenbl. **1902**. — Phys. Zschr. **1902**. 426.

56) Phot. Korresp. **1902**. 570.

57) Phot. Korresp. **1903**. 494. — Lüppo-Cramer, Phot. Probleme. 1907. 142.

58) Die Unterschiede sind geringer als bei der normalen Kopie unter gewöhnlichen Umständen. Schon sehr schnell zeigt die Platte über die ganze Oberfläche den Glanz.

59) J. M. Eder, Handb. d. Phot. **1903**. III. 828. — J. M. Eder und E. Valenta, Beiträge z. Photochemie **1904**. II. 168. — Phot. Korresp. **1902**. 645 u. 703. — Eders Jahrb. f. Phot. u. Repr. **1903**. 20.

60) Phot. Mitt. **1902**. 224.

61) S. E. Sheppard und C. E. K. Mees (diese Zeitschrift 1905. III. 356) sagen, daß die Entwicklung bei den intensivst belichteten *Körnern* anfängt. Dies ist nicht ganz richtig. Bei den Unterschieden im Reifungszustande des Bromsilbers in einer und derselben Emulsion werden bei derselben Belichtung diejenigen Körner zuerst entwickelt, welche sich im höchsten Reifungszustande befinden. Besser ist es also, zu sagen, daß die intensivst belichteten Stellen zuerst entwickelt werden.

62) Wie die Gerbungstheorie, zuletzt von E. Englisch abgeändert und verteidigt, annahm.

63) J. M. Eder, Handb. d. Phot. **1898**. II. 82.

64) Trans. Acad. of Science of St. Louis **19**. 6 u. 9; **11**. 4.

65) Eders Jahrb. f. Phot. u. Repr. **1902**. 80.

66) Eders Jahrb. f. Phot. u. Repr. **1898**. 391. — Americ. Ann. Phot. **1897**. — Phot. Chronik **1897**. 91.

(Fortsetzung folgt im nächsten Heft.)

## Untersuchungen über den langwelligen Teil des Baryumspektrums.

Von Victor Hoeller.

Seit den ersten Anfängen der Spektralanalyse vor etwa 50 Jahren hat sich mit der Entwicklung der Technik auf diesem Arbeitsfelde die Kenntnis der Spektren von Elementen wie Verbindungen unaufhörlich erweitert. Da anfangs nur mit dem Auge beobachtet wurde, war nur der sichtbare Teil des Spektrums der Untersuchung zugänglich, und die Bestimmung der Lagen der einzelnen Linien äußerst ungenau. Die Einführung der Photographie bedeutete daher in doppelter Hinsicht einen Fortschritt. Wegen der chemischen Wirksamkeit der kurzen Wellen konnte auch der ultraviolette Teil des Spektrums in den Bereich der Beobachtungen gezogen werden, und dann gestattet die Photographie eine weit größere Genauigkeit bei Bestimmung der Lagen der Linien und damit der Wellenlängen. Mit Vervollkommnung der spektroskopischen Apparate, besonders der Gitter, wurde daher eine sehr genaue Untersuchung der Linien- wie der Bandenspektren möglich, so daß heute die Spektren der Elemente sowie mancher Verbindung bis auf den langwelligen Teil bekannt sind. Nachdem jetzt aber gute Platten existieren, die auch für die Strahlen dieses Bereiches empfindlich sind, muß diese Lücke ausgefüllt werden. Im Bonner Institut hat man mit dieser Arbeit begonnen, und die langwelligen Teile der Spektren von Fe, Ca, Sr bereits untersucht, denen sich nun das Ba anschließt.

Die langwelligen Teile der Spektren sind im allgemeinen ohne großes Interesse, wenigstens gilt dies für die Linienspektren, da hier nur wenige Linien liegen, und die charakteristischen Gruppen sich durchweg bei kurzen Wellenlängen finden. Für die Bandenspektren aber ist es anders; wie bei Ca und Sr sind auch bei Ba charakteristische Banden im langwelligen Teile des Spektrums längst bekannt, aber noch nicht genauer untersucht.

Die genaue Messung der Banden hat in neuerer Zeit erhöhtes Interesse gefunden, seit durch die Deslandresschen Gesetze wenigstens angenähert ein Einblick in ihre Struktur ermöglicht ist. Diese Gesetze besagen bekanntlich:

1. Banden bestehen aus Serien von Linien, deren Schwingungs-

zahlen eine arithmetische Reihe bilden und folgender Gleichung folgen:

$$N = a \pm b n^2,$$

wo  $a$  die Schwingungszahl des Kopfes,  $b$  eine zu bestimmende Konstante bedeutet und  $n$  von 0 an die Reihe der ganzen Zahlen durchläuft.

2. In den meisten Banden sind mehrere nahezu identische Serien vorhanden, wobei die Zahl der Serien die gleiche ist für alle Banden, welche derselben Substanz angehören.

3. Die Köpfe der Banden bilden Serien, welche ähnlich angeordnet sind wie die Linien, d. h. sie folgen einer Gleichung:

$$N = a \pm b n^2.$$

Wie bereits angedeutet ist, stellen diese Gesetze die Struktur der Banden nicht genau dar. Kayser und Runge wiesen 1889 zuerst hierauf hin. Sie gelangten zu dem Resultate, daß die Formel die 50—60 ersten Linien jeder Serie gut darstellt, dann aber Abweichungen auftreten in dem Sinne, daß die Liniendistanz allmählich kleiner wird als die Gleichung es verlangt. In gleicher Weise konnten das II. und III. Gesetz von Deslandres durch Kayser und Runge als nicht ganz zutreffend erwiesen werden. Thiele fand dann, daß der Abstand der Linien nur bis zu einem Maximum wächst, dann abnimmt, so daß die Banden schließlich wieder in einer Kante auslaufen. Diese Stelle nennt Thiele im Gegensatz zum Kopf den Schwanz der Serie. King gelang es 1901 durch sehr langes Exponieren, die Schwänze der 3. Cyanbandengruppe zu photographieren. Die Arbeiten von Jungbluth 1904 und Leinen 1905 stützen die Vermutungen Thieles. Jede genaue Untersuchung einer Bande trägt zu dem Material bei, auf welches einmal eine richtige Theorie der Bandenstruktur aufzubauen sein wird.

In den meisten Fällen, wo bisher Banden im Bogen oder in der Flamme beobachtet worden sind, ist es zweifelhaft geblieben, ob sie zu dem betreffenden Metalle oder zu einer Verbindung, z. B. dem Oxyd gehören. Es ist zu erwarten, daß man auch darüber eine Entscheidung wird treffen können, wenn genügendes Beobachtungsmaterial vorliegt. Denn Metallbanden werden vermutlich anders gebaut sein als Verbindungsbanden.

Die Aufgabe der vorliegenden Arbeit, zu der ich die Anregung Herrn Prof. Kayser verdanke, besteht nun darin, den langwelligen Teil des Ba-Spektrums zu photographieren und zu untersuchen,

nach welchen Gesetzen die hier auftretenden Banden angeordnet sind. Sie wird daher im Sinne der beiden oben behandelten Fragen einen Beitrag zur Entwicklung unserer Kenntnisse bringen.

### **Frühere Untersuchungen über das Ba-Spektrum.**

In der Literatur liegen verschiedene Angaben über das Spektrum des Baryums vor. So bezeichnen schon Kirchhoff und Bunsen in einer ihrer ersten Arbeiten (1860) das Ba-Spektrum als das verwickelteste unter den Spektren der Alkalien und alkalischen Erden. Die von ihnen angefertigte Zeichnung zeigt zwei sehr starke (charakteristische) grüne Linien und mehrere andere Linien oder Streifen über das Spektrum verteilt. Auch Mitscherlich erwähnt (1862) die beiden grünen Linien und einen breiten Streifen im Roten. Auf Grund eingehender Untersuchungen kommt er zu dem Schlusse, daß das Spektrum aus dem des Metalls und seines Oxyds zusammengesetzt ist. In den *Annales de Chimie* (1864) geben Christoffle und Beilstein eine Photographie des Baryum- und Phosphorspektrums und weisen auf die analoge Anordnung der Hauptlinien im Grünen hin. Die von ihnen beobachteten Linien stimmen mit den von Kirchhoff überein. Huggins erhält das Ba-Spektrum durch Funken zwischen Elektroden aus einem Baryumamalgam. Er findet es sehr schön, da die Linien, wie er sagt, sehr scharf und intensiv seien. Liveing und Dewar haben einige Ba-Linien umkehren können. Ciamician zeigt, daß die Spektren von Ca, Sr, Ba homologe Liniengruppen besitzen, deren Wellenlangen vom Ca zum Ba also mit dem Atomgewichte zunehmen. Eder und Valenta bringen das Chlorid und Nitrat des Baryums in der Bunsenflamme zum leuchten. Die von ihnen beobachteten und gemessenen Banden schreiben sie alle dem Oxyd oder Chlorid zu. Lehmann photographiert mittels selbst sensibilisierter Platten das ultrarote Spektrum des Baryums und findet es sehr linienreich; Banden hat er nicht beobachtet. Sehr schöne Photographien des Ba-Spektrums mit Wellenlängenskala finden sich im Atlas der Emissionsspektren von Hagenbach und Konen. Als Lichtquelle diente  $BaCl_2$  im Kohlebogen, in der Leuchtgassauerstoffflamme und zwischen einer Funkenstrecke. Die letzten spektroskopischen Angaben über das Ba finden sich bei Olmstedt. Er untersucht die Verbindungsspektren von Ca, Sr, Ba in der Leuchtgassauerstoffflamme und findet beim Ba vom

Gelben bis ins Ultraviolett eine Menge von Banden, die er bis auf  $0,1-0,01 \text{ \AA}$  genau mißt.

Messungen des Linienspektrums existieren von Kirchhoff, Huggins, Thalén, Lecoq, Lockyer (namentlich der Linien zwischen 3900 und 4500  $\text{Å}$ ) und Kayser und Runge. Am umfangreichsten und genauesten sind die Messungen der beiden letztgenannten Spektroskopiker. Sodann verdienen noch zwei neuere Messungen roter Ba-Linien Erwähnung: die von Heinrich Hermann und Hans Lehmann.

Wie aus der Literatur hervorgeht, sind besonders über das Bandenspektrum des Baryums im Orangen und Roten bis jetzt nur wenig genaue und umfangreiche Messungen vorgenommen worden. Es wurde dies überhaupt erst möglich, seitdem Platten hergestellt werden konnten, die auch im Roten eine größere Empfindlichkeit besitzen. Da diese Platten sich aber nur einige Tage hielten, bot auch jetzt die Photographie von den *D*-Linien aufwärts immer noch Schwierigkeiten, bis es in jüngster Zeit der englischen Firma Wratten and Wainwright gelungen ist, Platten herzustellen, die bis  $\lambda = 8000 \text{ \AA}$  empfindlich sind und diese Empfindlichkeit längere Zeit behalten. Die vorliegende Arbeit wird daher die Kenntnis des Ba-Spektrums wesentlich erweitern.

#### **Eigene Untersuchungen, Apparate und Methode.**

Der vorliegenden Arbeit liegen 2 Photographien zugrunde. Beide wurden hergestellt an einem großen Rowlandschen Konkavgitter von 6,6 m Krümmungsradius und 16000 Linien pro inch. Die Dispersion ist derart, daß auf 3,91 mm der Platte 10  $\text{Å}$  kommen. Die Aufstellung dieses Gitters ist die von Abney zuerst angegebene, bei der Gitter und Kamera auf einem Kreise diametral gegenüber stehen und unbeweglich sind, während der Spalt auf der einen Hälfte dieses Kreises, dessen Durchmesser gleich dem Krümmungsradius des Gitters also gleich 6,6 m ist, mittels Rollen verschoben werden kann. Als Lichtquelle benutzte ich den galvanischen Bogen zwischen homogenen Kohlestäben, der bei einem Strom von 220 Volt nach Einschaltung von Widerständen mit einer Stromstärke von 6—8 Ampère brannte. Die untere positive Kohle versah ich mit einer etwa 3 mm weiten Bohrung, in welche  $\text{BaCO}_3$  eingestampft wurde. Hierdurch erhielt ich für 10—20 Minuten eine schöne hellgrüne Baryumflamme. Nahm die Färbung ab, so ersetzte ich die

positive Kohle durch eine in gleicher Weise präparierte. Mittels einer Linse wurde das Bild des Bogens in natürlicher Größe auf den Spalt entworfen. Die Linse wurde so aufgestellt, daß stets nur das vom Rande des Bogens kommende Licht auf den Spalt gelangte, da hier die Grünfärbung am intensivsten war. Beim Anzünden des Bogens wurde der Spalt vollständig abgeblendet, um zu verhindern, daß direktes Licht der glühenden Kohle auf die Platte fiel. Aus diesem Grunde war auch die Benutzung einer selbstregulierenden Bogenlampe ausgeschlossen.

Da auf die eine Platte das Ba-Spektrum von etwa 5800—7000 Å photographiert wurde, mußten hier die sich überlagernden violetten Strahlen des Spektrums II. Ordnung mittels eines Lichtfilters unschädlich gemacht werden. Als solches benutzte ich eine etwa 1 cm dicke Schicht einer konzentrierten Kaliumdichromatlösung. Eine solche Schicht absorbiert vom Ultraviolett an alle Strahlen bis etwa zur Wellenlänge 5200 Å, so daß man bei Anwendung dieses Filters das Spektrum I. Ordnung bis zur Wellenlänge 10000 Å ungestört photographieren kann.

Als Vergleichsspektrum wurde der ultraviolette Teil des Eisenpektrums II. Ordnung benutzt, da für die Wellenlängen von 4500 Å nach längeren Wellen hin noch keine Messungen vorlagen, die der jetzt zu fordernden Messungsgenauigkeit entsprachen. Eine Quarzlinse diente bei den Eisenaufnahmen als Lichtfilter. Bei der Aufnahme des Ba-Spektrums wurde die ganze Platte belichtet, das Vergleichsspektrum dagegen wurde durch Verschieben einer Blende auf die obere Hälfte der Platte beschränkt. Die Expositionsdauer mußte bei der Aufnahme des Ba-Spektrums auf 6—8 Stunden ausgedehnt werden, da sonst die feinen Bandenlinien nicht deutlich genug auf der Platte sichtbar wurden. Bei der Aufnahme des Eisenpektrums genügte eine Expositionszeit von 4 Minuten.

Photographiert wurde auf die oben erwähnten rotetempfindlichen Platten. Entwickelt wurde bei vollständiger Dunkelheit mit Agfa-Glycerin-Entwickler. Nach 10 Minuten langer Entwicklung und dem Fixieren in unterschwefligsaurem Natron erhielt ich glasklare Platten, die auch die schwächsten Linien deutlich wiedergeben. Durch Vergleich mit einem in derselben Stellung aufgenommenen Spektrum des Kohlebogens konnte ich konstatieren, daß von diesem nichts auf meiner Photographie des Ba Spektrums zu sehen war.

*Meßmethode:* Zum Ausmessen der Platten benutzte ich die nach Prof. Kayzers Angabe von Wolz in Bonn konstruierte Teil-

maschine. Die Schraube hat eine Ganghöhe von  $\frac{1}{3}$  mm,  $\frac{1}{1000}$  einer Umdrehung ist ablesbar, so daß die Maschine  $\frac{1}{3000}$  mm zu messen gestattet. Eine besondere Korrektion ist nicht erforderlich. Das Messen der Aufnahmen geschah nach der von Prof. Kayser angegebenen Methode, wobei zur Erzielung größerer Genauigkeit und zur Eliminierung des kleinen periodischen Fehlers der Schraube jede unabhängige Messung das Mittel aus 4 Einstellungen an verschiedenen Stellen desselben Schraubenganges ist. Das Mikroskop der Teilmaschine gibt eine zehnfache Vergrößerung; zum Einstellen hat es ein Fadenkreuz und mehrere parallele Fäden. Ich benutzte stets das Fadenkreuz, wobei Eisen- und Baryumlinien in gleicher Höhe gemessen werden. Zum Heraussuchen der Normalen benutzte ich den Atlas des Eisenspektrums von Kayser und Runge, die zugehörigen Wellenlängen entnahm ich den Kayser'schen Normalen von 1903. Aus den Abweichungen der gemessenen Normalen und den Wellenlängen der Kayser'schen Tabelle wurde eine Korrektionskurve konstruiert, nach der die gemessenen Wellenlängen korrigiert wurden. Das Mittel aus zwei solchen Messungen wurde als endgültiger Wert angenommen.

Die angewandte Meßmethode hat allerdings eine Ungenauigkeit im Gefolge; denn die Koinzidenz einer Linie I. Ordnung mit der ihr entsprechenden II. Ordnung ist nicht vollkommen, ein Fehler, der von den nicht zu vermeidenden Unregelmäßigkeiten in der Furchung des Gitters herrührt. Eine weitere Fehlerquelle für einige Linien liegt darin, daß sie so schwach sind, daß sie wohl unter der Lupe, nicht aber unter dem Mikroskop der Teilmaschine gesehen werden können. Ich mußte daher diese Linien unter der Lupe mit einer Nadel anpunktieren und das Fadenkreuz auf diesen Punkt einstellen. Von den so verursachten Fehlern abgesehen wird die Ungenauigkeit der Messungen nicht mehr als 0,008 Å betragen.

#### Aussehen und Charakteristik des Spektrums.

Bei oberflächlichem Betrachten meiner Photographie des Ba-Spektrums scheint es, als ob sie nur ein Linienspektrum enthalte.

Aber bei genauerem Hinschauen und besonders unter der Lupe zeigt sich die Platte von einer Unzahl schwacher teils sehr feiner teils ganz verschwommener Linien übersät, die bald ein dichtes Gewirr bald Lichtungen bilden. Eine regelmäßige Anordnung wie



bei den kanellierten Spektren ist nicht zu erkennen. Das Ganze macht den Eindruck, als ob zahllose aufgelöste Banden und Serien regellos übereinander gelagert seien. Es zeigt sich aber insofern eine Regelmäßigkeit, als die meisten Linien in Paaren angeordnet sind. Besonders schon und klar, ohne von irgendwelchen anderen Linien überlagert zu sein, treten diese Paare hinter den *D*-Linien nach der langwelligen Seite des Spektrums hin auf. Die Linien dieser Paare sind alle von fast gleicher Intensität und unter dem zehnfach vergrößernden, die Intensität also zehnfach verkleinernden, Mikroskope der Teilmaschine noch eben sichtbar. Die Ausmessung dieser Paare hat ergeben, daß sie als 2 Linienserien einer nach Rot abgeschattierten Bande aufzufassen sind und zwar so, daß jedesmal die rechte Linie eines Paares zu der einen, die linke zu der anderen Serie gehört. Die Gesetzmäßigkeit, die die Linien einer Serie verbindet, besteht darin, daß ihre Schwingungszahlen eine arithmetische Reihe II. Ordnung bilden und durch die Deslandressche Formel  $N = a - b n^2$  darstellbar sind. Da der erste Teil der beiden Linienserien mit den Köpfen von einem Gewirr unzähliger feiner Linien überlagert ist, war es mir nicht möglich, die Serien bis zu den Köpfen zu verfolgen. Ich mußte daher die Ordnungszahl  $n$  der Formel durch Rechnung bestimmen. Die aus je 3 Gleichungen erhaltenen Werte für  $n$  waren um 0,02 bzw. 0,04 von einer ganzen Zahl verschieden; ich nahm für  $n$  die nächstliegenden ganzen Zahlen und berechnete jetzt aus 2 Gleichungen die Konstanten  $a$  und  $b$ . In Tabelle II sind unter  $A_1$  und  $A_2$ , die durch Messung erhaltenen Werte der Schwingungszahlen mit den durch Rechnung erhaltenen zusammengestellt. Die Schwingungszahlen sind fünfstellig angegeben;

$\frac{1}{\lambda} \cdot 10^8$  bedeutet demnach die Schwingungszahl für 1 cm, d. h. die Zahl der Schwingungen, welche die Lichtquelle macht, während das Licht sich um 1 cm fortpflanzt. In der ersten Kolonne der Tabelle II stehen die Ordnungszahlen der Linien nach Serien geordnet, in der letzten Kolonne finden sich die Differenzen zwischen den gemessenen und berechneten Schwingungszahlen. Wie man sieht, sind die Abweichungen größtenteils derart gering, daß sie noch innerhalb der Fehlergrenze liegen, also ohne weiteres vernachlässigt werden können. Erst gegen Ende der Serie  $A_1$ , die beträchtlich weiter verfolgt werden konnte als die Serie  $A_2$ , treten Abweichungen auf, die wegen ihrer Größe nicht mehr als Messungsfehler angesehen werden können. Die Liniendistanz wird bedeutend kleiner als die Gleichung von

Deslandres es verlangt, eine Erscheinung, die zuerst von Kayser und Runge an der 3. Cyanbande nachgewiesen wurde.

Geht man im Spektrum nach der langwelligen Seite hin weiter, so trifft man ein Gewirr äußerst schwacher Linien an, die fast einen kontinuierlichen Grund bilden, bis kurz hinter der Linie 6063,357 die Linienpaare wieder kenntlich hervortreten, wenn auch nicht in derselben Klarheit wie die vorhin beschriebenen. Sie sind ebenfalls als 2 Serien von Linien aufzufassen, deren Schwingungszahlen eine arithmetische Reihe II. Ordnung bilden. Diese Serien durch die Formel  $N = a \pm bn^2$  darzustellen, war allerdings nicht möglich; dagegen zeigte sich die durch Fabry eingeführte Modifikation der Deslandresschen Formel:

$$N = A \pm (Bn + C)^2$$

als passend. Hier bedeutet  $N$  wieder die Schwingungszahlen,  $A$  die Schwingungszahl des Kopfes, also eine Konstante,  $B$  und  $C$  sind gleichfalls Konstanten.  $n$  durchläuft die Reihe der ganzen Zahlen von 0 an. Die nach dieser Formel berechneten Werte der Schwingungszahlen beider Serien stehen mit den durch Messung erhaltenen in Tabelle II unter  $B_1$  und  $B_2$ . Wie aus den Differenzen ersichtlich ist, stellt die eben angeführte Formel von Fabry diese beiden Serien ziemlich gut dar.

Es folgt nun im Spektrum nach Rot hin eine weite Strecke, auf der die Bandenlinien derart schwach und zahlreich sind, daß an ein Ausmessen derselben nicht zu denken war. Erst hinter der Linie 6341,950 lichtet sich das Gewirr und wieder zeigt sich eine schöne Gruppe von Doppellinien. In ganz auffallender Weise fällt der Abstand zwischen den Linien des 10. und 11. Paares aus der Regelmäßigkeit heraus, und zwar so, daß die nach Rot liegende Linie des 11. Paares um etwa 0,1 A nach Rot hin verschoben erscheint. In den folgenden Paaren zeigt sich eine entsprechende Verschiebung. Ich habe daher die 10 ersten Paare zu den beiden Serien  $C_1$  und  $C_2$  und die 12 folgenden zu den Serien  $C_3$  und  $C_4$  zusammengefaßt. Zur mathematischen Darstellung dieser Serien ist die Formel  $N = A - (Bn + C)^2$  mit demselben Erfolge wie bei den Serien  $B_1$  und  $B_2$  angewandt worden.

Die letzten Linien der Serien  $C_3$  und  $C_4$  sind schon sehr schwach. Etwas weiter nach Rot hin ist überhaupt keine Bandenlinie mehr sichtbar. Vor der äußerst intensiven Linie 6497,278 treten jedoch wieder einige sehr schwache Linien auf, hinter ihr werden sie stärker und zahlreicher, um von der Linie 6527,683 an

sich in regelmäßigen Abständen zu folgen. Während aber in dem bis jetzt besprochenen Teile des Ba-Spektrums die Bandenlinien zu Paaren angeordnet waren, treten sie hier einzeln auf. In gleicher Weise wie bei den Serien  $C_1$ ,  $C_2$ ,  $C_3$  und  $C_4$  erscheint auch hier die zweite Hälfte der Linien um etwa 0,2 A gegen die erste verschoben, so daß sie zur mathematischen Darstellung in die beiden Serien  $D_1$  und  $D_2$  geteilt werden mußten. Die Formeln  $N = a - b n^2$  bzw.  $N = A - (B n + C)^2$  geben, wie die Tabelle II unter  $D_1$  bzw.  $D_2$  zeigt, die beiden Serien recht gut wieder. Weiter nach dem langwelligen Ende des Ba-Spektrums sind keine Bandenlinien mehr sichtbar, wohl aus dem Grunde, weil für die längeren Wellen die Platten nicht mehr genügend empfindlich sind.

Die Konstanten  $a$  und  $b$  sowie  $A$ ,  $B$  und  $C$  der beiden Formeln finden sich nebst Angabe der Ordnungszahlen der zu ihrer Berechnung verwandten Linien in der Tabelle III zusammengestellt. Nach der Formel stellen die Konstanten  $a$  und  $A$  die Schwingungszahlen der Köpfe der zugehörigen Serien dar, mußten also dem 3. Deslandresschen Gesetz gehorchen. Da jedoch alle diese Werte nur durch Rechnung erhalten werden konnten, und zwar aus Stücken der Serien, die schon beträchtlich weit vom Kopfe abliegen, so sind sie zu ungenau, als daß aus ihnen eine der Wirklichkeit entsprechende Gesetzmäßigkeit für die Lage der Köpfe aufgestellt werden könnte. Es sei nur bemerkt, daß die berechneten Köpfe der Serien  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $B_1$ ,  $B_2$ ,  $C_1$  und  $C_3$  bis auf einige  $A$  mit Bandenköpfen des Ba-Spektrums zusammenfallen, das Hagenbach und Koenen in der Leuchtgassauerstoffflamme mittels  $BaCl_2$  erhalten haben.

Das Linienspektrum des Baryums habe ich zwischen 5160 und 7100 A gemessen. In Tabelle I sind meine Resultate mit den Messungen von Kirchhoff, Huggins, Thalén und Kayser und Runge zusammengestellt. Die Intensitäten  $i$  habe ich in der Weise bezeichnet, daß ich für die schwächsten Linien die Intensität 1 und für die stärksten die Intensität 10 genommen habe. Übrigens machen diese Angaben über die Intensitäten keinen Anspruch auf absolute Genauigkeit, da sie nur auf subjektiver Abschätzung beruhen. Die beigefügten Intensitätsangaben von Kayser und Runge sind in der Weise zu verstehen, daß 1 die größte und 6 die geringste Intensität bedeutet. Die meisten früher gemessenen Linien konnte ich als vorhanden konstatieren, ausgenommen die Linien 6889, 5889, 5744 und 5490 von Huggins, 5809 von Thalén und 5978,72, 5721,66, 5381,25, 5379,05, 5309,20 und 5279,72 von Kayser und Runge. Da

keine einzige dieser Linien von 2 Beobachtern als Ba-Linie gemessen worden ist, so ist es wahrscheinlich, daß es gar keine Ba-Linien sind, sie vielmehr von Verunreinigungen herrühren. Von den von Hermann und Lehmann gemessenen Linien finden sich nur die intensivsten auf meiner Photographie, ein Zeichen dafür, daß die Empfindlichkeit der Platten in dem fraglichen Bereich schon stark abgenommen hat. Wie die Tabelle zeigt, sind 28 Ba-Linien von mir neugefunden worden.

Es handelt sich jetzt noch um die Frage, ob die von mir gemessenen Bandenlinien dem Baryum selbst oder dessen Oxyd angehören. Eder und Valenta, denen zur Beurteilung ein großes eigenes Untersuchungsmaterial zu Gebote stand, bezeichnen die von ihnen gemessenen Banden fast alle als Oxydbanden. Da aber kein einziger ihrer Bandenköpfe mit den von mir berechneten auch nur annähernd übereinstimmt, so läßt sich aus dieser Angabe kein Schluß ziehen. Die Verschiedenheit der Spektren wird durch die verschiedenen Temperaturen bedingt sein, da Eder und Valenta zu ihrer Untersuchung die Bunsenflamme gebrauchten, während ich den elektrischen Bogen benutzte. Im Atlas der Emissionsspektren von Hagenbach und Koenen findet sich über das Bandenspektrum des Baryums folgende Bemerkung: „Dieselben (die Banden) zerfallen in 2 Klassen. Die der ersten haben diffuses Aussehen und rühren wahrscheinlich vom Chlorid her. Sie fehlen in der Tat, wo  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  benutzt wurde. Die übrigen Banden lösen sich unter der Lupe in feine regelmäßig gelagerte Linien auf, die nach Violett hin zu Kanten zusammenlaufen. Sie gehören entweder dem Oxyd oder dem Metall an. Letzteres ist wahrscheinlicher, da sich die fraglichen Banden nach Bau und Kantenrichtung gänzlich von denen der Oxyde des Ca, Sr usw. unterscheiden.“ Da nun die von mir untersuchten Banden mit den letztgenannten sowohl nach der Beschreibung als auch nach der Lage übereinstimmen, so ist es wohl ziemlich wahrscheinlich, daß sie dem Metall angehören. Eine weitere Stütze findet diese Annahme durch die Untersuchungen Olmstedts. Die von ihm im kurzwelligen Teile des Ba-Spektrums gemessenen Banden stimmen in ihrem Bau offenbar mit den meinigen überein und werden daher auch gleichen Ursprungs sein. Auf Grund eines Vergleichs mit den Verbindungsspektren von Ca und Sr sowie mit Bandenspektren anderer Metalle kommt er aber zu dem Schlusse, daß seine Ba-Banden dem Metall selbst angehören müssen. Ich glaube daher berechtigt zu sein, auch die von mir beobachteten Banden dem Metall zuzuschreiben.

Tabelle I.

Kirchhoff	Huggins	Lehmann	Hermann		Hoeller	
				i 10 Max.		i 10 Max.
—	—	708,876	7090,51	9	7090,388	1
—	—	706,872	7069,64	1	—	—
—	—	706,128	7060,26	10	7060,330	8
—	—	704,958	—	—	—	—
—	—	703,909	—	—	—	—
—	—	703,092	—	—	—	—
—	—	698,887	6980,82	1	—	—
—	—	698,497	6987,27	3	—	—
—	—	696,541	—	—	—	—
—	—	696,163	6962,77	0	—	—
—	—	694,156	—	—	—	—
—	—	692,788	—	—	—	—
—	6889	—	—	—	—	—
—	—	687,390	6874,35	2	—	—
—	—	—	6868,04	4	6868,057	2
—	—	686,664	6865,93	8	6866,265	4
—	—	686,130	—	—	—	—
—	—	685,626	—	—	—	—
—	—	684,140	—	—	—	—
—	—	683,184	—	—	—	—
—	—	682,626	—	—	—	—
—	—	680,931	—	—	—	—
—	6780	—	6772,07	4	6772,156	1
—	—	—	6761,90	1	—	—
		<b>Thalén</b>	<b>Kayser und Runge</b>	<b>i 10 Max.</b>		
—	—	—	—	—	6718,021	1
—	—	—	—	—	6708,122	3
—	6697	—	—	—	6694,158	6
—	6677	—	6675,30	6	6675,598	6
—	—	—	—	—	6654,453	2
—	6589	—	6595,55	6	6595,626	7
—	—	—	—	—	6531,805	2
—	6523	6526	6527,56	4	6527,683	7
—	—	—	—	—	6514,552	2
6497	6499	6496	6498,93	4	6499,142	7
—	—	—	6497,07	3	6497,278	10
—	—	—	—	—	6488,583	2
—	—	6483	6483,10	4	6483,208	6
—	—	—	—	—	6479,888	2
—	—	—	—	—	6464,341	2
—	—	—	—	—	6455,855	2
—	6452	6449	6451,05	4	6451,141	6
—	6344	6343	6341,88	4	6341,050	6
—	—	—	—	—	6233,806	2
—	—	—	—	—	6174,767	3
6141	—	6141	6141,93	1	6142,045	10
6110	6113	6110	6111,01	3	6111,030	8

Kirchhoff	Huggins	Thalén	Kayser und Kunge	Hoeller		
				i i Max.	i to Max.	
—	—	—	6083,63	6	6083,729	2
6063	6064	6062	6063,33	3	6063,357	8
6018	6021	6018	6010,09	3	6019,774	7
—	5998	5992	5997,31	4	5997,382	7
—	—	—	5978,72	6	—	—
5971	5973	5971	5971,94	2	5972,010	7
—	—	—	5965,06	5	5965,079	2
—	—	—	—	—	5962,777	2
—	—	—	5907,88	3	5907,912	4
—	5904	5905	—	—	5905,315	2
—	5880	—	—	—	—	—
5853	5850	5853	5853,91	1	5854,000	7
5827	5823	5827	5826,50	2	5826,550	7
—	—	—	5819,21	4	5819,249	3
—	—	5809	—	—	—	—
—	—	5804	—	—	5805,920	5
—	—	—	5800,48	3	5800,557	7
—	—	—	5784,24	5	5784,280	3
5780	5774	5780	5777,84	1	5777,900	9
—	5744	—	—	—	—	—
—	—	—	5721,66	6	—	—
—	—	—	—	—	5720,986	2
—	—	—	—	—	5718,584	2
—	—	—	—	—	5716,250	2
—	—	—	5713,62	4	5713,682	3
—	—	—	5709,82	4	5709,900	1
—	—	—	—	—	5706,385	1
—	—	—	—	—	5705,105	2
—	—	—	5680,34	3	5680,400	5
—	—	—	—	—	5629,216	2
—	—	—	—	—	5625,898	2
—	—	—	—	—	5623,430	2
—	—	—	5620,41	5	5620,451	2
—	—	—	—	—	5619,397	2
—	—	—	—	—	5616,106	2
—	—	—	—	—	5614,141	2
—	—	—	5593,45	4	5593,550	2
5534	5538	5535	5535,00	1	5535,830	10
5518	5518	5518	5519,37	2	5519,376	6
—	5490	—	—	—	—	—
—	—	—	5437,66	5	5437,600	4
—	—	—	—	—	5433,812	2
5424	—	5425	5424,82	—	5424,850	6
—	—	—	—	—	5416,582	3
—	—	—	—	—	5405,140	4
—	—	—	5393,47	6	5393,510	1
—	—	—	5381,25	6	—	—
—	—	—	5379,05	6	—	—
—	—	—	5365,46	6	5365,550	1
—	—	—	—	—	5349,710	4
—	—	—	5309,20	5	—	—
—	—	—	5305,99	5	5305,996	1
—	—	—	—	—	5303,567	3
—	—	—	5302,07	4	5303,005	4
—	—	—	5294,40	5	5294,355	2

Kirchhoff	Huggins	Thalén	Kaysers und Runge	Hoeller		
				i	i <sub>10</sub> Max.	
—	—	—	5291,16	6	5291,100	1
—	—	—	5279,72	6	—	—
—	—	—	5277,84	4	5277,860	2
—	—	—	5267,20	3	5267,239	5
—	—	—	5253,94	6	5253,980	1
—	—	—	5177,60	5	5177,620	2
—	—	—	5175,74	4	5175,778	—
—	—	—	5160,27	4	5160,279	5

Tabelle II.

n Serie		λ gemessen	1/λ · 10 <sup>8</sup> = N <sup>g</sup> gemessen	N berechnet	Differenz gem. — ber.	
A <sub>1</sub>	A <sub>2</sub>				A <sub>1</sub>	A <sub>2</sub>
	32	5886,175	16988,96	16988,63		+0,33
34		5886,533	16987,93	16987,97	-0,04	
	33	5887,463	16985,24	16984,91		+0,33
35		5887,829	16984,19	16984,17	+0,02	
	34	5888,850	16981,24	16981,07		+0,17
36		5889,205	16980,22	16980,26	-0,04	
	36	5891,688	16973,06	16973,06		0,00
38		5892,048	16972,03	16972,10	-0,07	
	37	5893,086	16969,04	16968,88		+0,16
39		5893,493	16967,86	16967,86	0,00	
	38	5894,624	16964,61	16964,59		+0,02
40		5895,047	16963,39	16963,50	-0,11	
	40	5897,755	16955,60	16955,66		-0,06
42		5898,188	16954,36	16954,47	-0,11	
	41	5899,360	16950,09	16951,03		-0,04
43		5899,820	16949,67	16949,78	-0,11	
	42	5901,002	16946,27	16946,28		-0,01
44		5901,446	16945,00	16944,99	+0,01	
	43	5902,732	16941,31	16941,42		-0,11
45		5903,186	16940,00	16940,08	-0,08	
	44	5904,450	16936,38	16936,44		-0,06
46		5904,929	16935,00	16935,07	-0,07	
	45	5906,270	16931,16	16931,35		-0,19
47		5906,742	16929,81	16929,94	-0,13	
48		5908,564	16924,58	16924,71	-0,13	
	47	5909,944	16920,63	16920,82		-0,19
49		5910,421	16919,27	16919,36	-0,09	
	48	5911,844	16915,19	16915,38		-0,19
50		5912,296	16913,90	16913,91	-0,01	
	49	5913,775	16909,60	16909,83		-0,23
51		5914,253	16908,31	16908,34	-0,03	
	50	5915,766	16903,08	16904,17		-0,19
52		5916,216	16902,69	16902,66	+0,03	
	51	5917,727	16898,38	16898,39		-0,01
53		5918,252	16896,88	16896,88	0,00	
	52	5919,793	16892,48	16892,50		-0,02
54		5920,279	16891,09	16890,98	+0,11	

" Serie		$\lambda$ gemessen	$\frac{1}{\lambda} \cdot 10^8 = N$ gemessen	N berechnet	Differenz gem. - ber.	
A <sub>1</sub>	A <sub>2</sub>				A <sub>1</sub>	A <sub>2</sub>
	53	5921,960	16886,30	16886,49		-0,19
55		5922,419	16884,99	16884,97	+0,02	
	54	5924,117	16880,15	16880,36		-0,21
56		5924,583	16878,82	16878,86	-0,04	
	55	5926,264	16874,03	16874,13		-0,10
57		5926,759	16872,63	16872,63	0,00	
	56	5928,488	16867,71	16867,78		-0,07
58		5928,963	16866,35	16866,29	+0,06	
	57	5930,725	16861,34	16861,31		+0,03
59		5931,241	16859,88	16859,85	+0,03	
	58	5933,039	16854,77	16854,73		+0,04
60		5933,544	16853,33	16853,28	+0,05	
	59	5935,394	16848,08	16848,04		+0,04
61		5935,890	16846,67	16846,62	+0,05	
	60	5937,779	16841,31	16841,23		+0,08
62		5938,276	16839,90	16839,84	+0,06	
	61	5940,204	16834,44	16834,31		+0,13
63		5940,684	16833,08	16832,95	+0,13	
	62	5942,680	16827,42	16827,27		+0,15
64		5943,154	16826,08	16825,95	+0,13	
	63	5945,203	16820,28	16820,12		+0,16
65		5945,681	16818,93	16818,85	+0,08	
	64	5947,793	16812,96	16812,85		+0,11
66		5948,252	16811,66	16811,62	+0,04	
	65	5950,421	16805,53	16805,47		+0,06
67		5950,860	16804,29	16804,29	0,00	
	66	5953,093	16797,99	16798,97		+0,02
68		5953,499	16796,84	16796,85	-0,01	
	67	5955,780	16790,41	16790,36		+0,05
69		5956,135	16789,41	16789,31	-0,10	
	68	5958,540	16782,63	16782,63		0,00
70		5958,898	16781,62	16781,64	-0,02	
	69	5961,323	16774,79	16774,79		0,00
71		5961,662	16773,84	16773,87	-0,03	
72		5964,453	16765,99	16765,90	+0,09	
73		5967,283	16758,04	16757,91	+0,13	
75		5973,165	16741,54	16741,60	-0,06	
76		5976,089	16733,35	16733,37	-0,02	
77		5979,078	16724,98	16724,93	+0,05	
78		5982,118	16716,48	16716,39	+0,11	
79		5985,224	16707,81	16707,74	+0,07	
80		5988,411	16698,92	16698,98	+0,06	
81		5991,655	16689,88	16690,10	-0,22	
82		5994,981	16680,62	16681,12	-0,50	
91		6025,430	16596,36	16595,32	+1,04	
92		6028,980	16586,55	16585,23	+1,32	
93		6032,623	16576,54	16576,04	+0,50	
94		6036,420	16566,11	16564,73	+1,38	
95		6040,155	16555,87	16554,31	+1,56	
96		6044,084	16545,10	16543,79	+1,31	
97		6048,009	16534,46	16533,16	+1,30	
98		6051,859	16523,85	16522,41	+1,44	



n Serie	λ gemessen	$\frac{1}{\lambda} \cdot 10^8 = N$ gemessen	N berechnet	Differenz	
				gem. - ber. B <sub>1</sub>	B <sub>2</sub>
0	6071,935	16469,21	16469,21	0,00	
	6072,812	16466,83	16466,83		0,00
1	6073,573	16464,77	16464,78	-0,01	
	6074,474	16462,33	16462,31		+0,02
2	6075,224	16460,30	16460,26	+0,04	
	6076,162	16457,76	16457,70		+0,06
3	6076,904	16455,74	16455,65	+0,09	
	6077,894	16453,07	16452,96		+0,11
4	6078,656	16451,00	16450,96	+0,04	
	6079,695	16448,19	16448,13		+0,06
5	6080,440	16446,18	16446,18	0,00	
	6081,550	16443,18	16443,18		0,00
6	6082,287	16441,18	16441,31	-0,13	
	6083,465	16438,00	16438,13		-0,13
7	6084,090	16436,31	16436,36	-0,05	
	6085,385	16432,81	16432,98		-0,17
8	6085,934	16431,33	16431,32	+0,01	
	6087,302	16427,64	16427,69		-0,05
9	6087,834	16426,20	16426,20	0,00	
	6089,266	16422,34	16422,34		0,00
10	6089,763	16421,00	16420,99	+0,01	
	6091,300	16416,86	16416,86		0,00
11	6091,833	16415,42	16415,60	-0,27	
	6093,464	16411,03	16411,28		-0,25

Serie		λ	$\frac{1}{\lambda} \cdot 10^8 = N$	N	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>
C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>					
	-1	6358,223	15727,66	15727,58		+0,08
0	0	6358,697	15726,49	15726,49	0,00	
	0	6360,684	15721,58	15721,58		0,00
1	1	6361,266	15720,14	15720,23	-0,09	
	1	6363,171	15715,44	15715,53		-0,09
	1	6363,827	15713,81	15713,87	-0,06	
2	2	6365,632	15709,36	15709,33		+0,03
	2	6366,390	15707,49	15707,42	+0,07	
3	3	6368,224	15702,97	15702,98		-0,01
	3	6369,039	15700,96	15700,87	+0,09	
4	4	6370,858	15696,47	15696,48		-0,01
	4	6371,767	15694,23	15694,23	0,00	
5	5	6373,554	15689,83	15689,83		0,00
	5	6374,533	15687,42	15687,49	-0,07	
6	6	6376,309	15683,05	15683,03		+0,02
	6	6377,360	15680,47	15680,66	-0,19	
7	7	6379,152	15676,06	15676,00		-0,03
	7	6380,084	15673,78	15673,74	+0,04	
8	8	6382,029	15668,99	15668,99		0,00
	8	6382,955	15666,72	15666,72	0,00	

Serie		λ	$\frac{1}{\lambda} \cdot 10^8 = N$	N	C <sub>3</sub>	C <sub>4</sub>
C <sub>3</sub>	C <sub>4</sub>					
	0	6385,810	15659,72	15659,72		0,00
0	0	6386,882	15657,09	15657,09	0,00	
	0	6388,824	15652,33	15652,46		-0,13
1	1	6389,952	15649,57	15649,63	-0,06	

17\*

n Serie		$\lambda$ gemessen	$\frac{1}{\lambda} 10^8 = N$ gemessen	N berechnet	Differenz gem. — ber.	
$C_3$	$C_4$				$C_3$ $C_4$	
	2	6391,858	15644,90	15645,02		-0,12
2		6393,030	15642,93	15642,10	-0,07	
	3	6394,028	15637,39	15637,45		-0,06
3		6396,117	15634,48	15634,45	+0,03	
	4	6398,057	15629,74	15629,74		0,00
4		6399,260	15626,81	15626,81	0,00	
	5	6401,256	15621,93	15621,88		+0,05
5		6402,428	15619,07	15619,05	+0,02	
	6	6404,557	15613,88	15613,87		+0,01
6		6405,628	15611,27	15611,22	+0,05	
	7	6407,872	15605,80	15605,72		+0,08
7		6408,862	15603,39	15603,31	+0,08	
	8	6411,280	15597,51	15597,42		+0,09
8		6412,125	15595,45	15595,33	+0,12	
	9	6414,764	15589,04	15588,98		+0,06
9		6415,453	15587,36	15587,27	+0,09	
	10	6418,325	15580,39	15580,39		0,00
10		6418,837	15579,14	15579,14	0,00	
	11	6421,942	15571,61	15571,65		-0,04
11		6422,281	15570,79	15570,93	-0,14	
Serie $D_1$					$D_1$	
32		6513,726	15352,19	15352,19	0,00	
33		6515,074	15349,02	15348,98	+0,04	
34		6516,456	15345,76	15345,67	+0,09	
35		6517,877	15342,42	15342,26	+0,14	
36		6519,350	15338,95	15338,75	+0,20	
37		6520,887	15335,34	15335,13	+0,21	
38		6522,474	15331,61	15331,43	+0,18	
39		6524,072	15327,85	15327,62	+0,23	
40		6525,796	15323,80	15323,71	+0,09	
42		6529,296	15315,59	15315,59	0,00	
43		6531,057	15311,45	15311,39	+0,06	
44		6532,857	15307,24	15307,03	+0,21	
45		6534,724	15302,86	15302,79	+0,07	
46		6536,680	15298,29	15298,19	+0,10	
47		6538,656	15293,66	15293,60	+0,06	
48		6540,629	15289,05	15288,90	+0,15	
49		6542,678	15284,26	15284,10	+0,16	
50		6544,788	15279,33	15279,20	+0,13	
51		6546,976	15274,23	15274,21	+0,02	
52		6549,171	15269,11	15269,11	0,00	
53		6551,413	15263,88	15263,92	-0,04	
54		6553,717	15258,51	15258,63	-0,12	
55		6556,018	15253,16	15253,24	-0,08	
56		6558,443	15247,52	15247,75	-0,23	
57		6560,860	15241,90	15242,17	-0,27	
58		6563,316	15236,20	15236,47	-0,27	
Serie $D_2$					$D_2$	
0		6565,059	15230,07	15230,07	0,00	
1		6568,512	15224,15	15224,12	+0,03	
2		6571,099	15218,15	15218,05	+0,10	

№ Serie	$\lambda$ gemessen	$\frac{1}{\lambda} \cdot 10^8 = N$ gemessen	$N$ berechnet	Differenz gem. — ber.
$D_1$				
3	6573,768	15211,97	15211,92	+0,05
4	6576,494	15205,67	15205,66	+0,01
5	6579,252	15199,29	15199,29	0,00
6	6582,061	15192,81	15192,82	-0,01
7	6584,861	15186,35	15186,25	+0,10
8	6587,765	15179,66	15179,65	+0,01
9	6590,747	15172,78	15172,78	0,00
I 2	6599,793	15151,99	15151,80	+0,19
I 3	6602,910	15144,84	15144,59	+0,25

Tabelle III.

Bezeichnung der Serien	$a$ resp. $A$	$b$ resp. $B$	$C$	berechnet aus:
$A_1$	17051,59	0,0552		39, 53, 70.
$A_2$	17047,18	0,0572		36, 51, 68.
$B_1$	16580,67	0,2079	10,5577	0, 5, 9.
$B_2$	16560,21	0,2309	9,6634	0, 5, 9.
$C_1$	15930,78	0,2174	14,2930	0, 5, 9.
$C_2$	15841,33	0,2731	10,9431	0, 5, 8.
$C_3$	16024,14	0,1936	19,1586	0, 4, 10.
$C_4$	15837,40	0,2702	13,3298	0, 4, 10.
$D_1$	15402,83	0,0494		32, 42, 52.
$D_2$	15395,85	0,2289	12,8757	0, 5, 9.

Vorliegende Arbeit fertigte ich auf Vorschlag von Herrn Prof. Dr. H. Kayser im physikalischen Institut der Universität Bonn an. Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Herrn Lehrer auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank auszusprechen, da er durch anregendes Interesse und vortreffliche Ratschläge den Fortgang der Arbeit in zuvorkommendster Weise gefördert hat.

Literatur.

H. Deslandres, Spectre du pôle négatif de l'azote. Loi générale de répartition des raies dans les spectres de bandes. C. R. 103. 375—379. 1886.

H. Deslandres, Loi de répartition des raies et des bandes, commune à plusieurs spectres de bandes. Analogie avec la loi de succession des sons d'un corps solide. C. R. 104. 972—976. 1887.

- H. Kayser, Handbuch der Spektroskopie, I und II.  
 H. Kayser, Spektralanalyse.  
 H. Kayser, Normalen aus dem Eisenspektrum. Ann. d. Phys.  
 Kirchhoff und Bunsen, Chemische Analyse durch Spektralbeobachtungen.  
 Pogg. Ann. **CX**, 1860; **CLV**, 1875.  
 Kirchhoff, Untersuchungen über das Sonnenspektrum. 1861.  
 Mitscherlich, Beiträge zur Spektralanalyse. Pogg. Ann. **116**, 1862.  
 Mitscherlich, Über die Spektren der Verbindungen und der einfachen Körper.  
 Pogg. Ann. **121**, 1864.  
 Christoffle et Beilstein, Ann. de Chim. (4) **3**, 280—283, 1864.  
 Huggins, On the Spectra of some of the chemical Elements. Phil. Trans.  
 139—160, 1864. II.  
 Thalén, Mém sur la déterm. C. R. 1864.  
 Lockyer, Researches in Spectrum-Analysis in connexion with the Spectrum  
 of the Sun. Phil. Trans. 253—275, 1873; 639—658, 1873; 479—494, 1874.  
 Lecoq de Boisbaudran, Spectres lumineux, p. 57—68, 1874.  
 Liveing and Dewar, On the Reversal of the Lines of Metallic Vapours.  
 Proc. of the Roy. Soc. of London **28**, 352—358, 1879.  
 Lockyer, Studien zur Spektralanalyse, p. 142—143 und p. 146—147, 1879.  
 Ciamician, Spektroskopische Untersuchungen. Wiener Berichte **76**, 2. 499  
 bis 517, 1877; **82**, 2. 425—457, 1880.  
 H. Kayser und C. Runge, Über die Spektren der Elemente. Berichte der  
 Berliner Akademie 1891.  
 Eder und Valenta, Über den Verlauf der Bunsenschen Flammenreaktion  
 im ultravioletten Spektrum. Flammenspektrum von Kalium, Natrium, Lithium,  
 Strontium, Baryum und das Verbindungsspektrum der Borsäure. Wien 1893.  
 Hans Lehmann, Photographie der ultraroten Spektren der Alkalimetalle.  
 Inaug.-Diss., Freiburg i. Br. 1901.  
 Hagenbach und Konen, Atlas der Emissionsspektren der meisten Elemente  
 nach photographischen Aufnahmen. 1905.  
 Ch. M. Olmstedt, Die Bandenspektren nahe verwandter Verbindungen.  
 Inaug.-Diss., Bonn 1906.  
 Fabry, On the Spectra of the Alkalineearth fluorides in the electric arc.  
 Astrophys. Journal **1905**, 356—370.  
 Thiele, On the law of spectral series. Astrophys. Journal **6**.  
 King, Some new peculiarities in the structure of the cyanogen bands. Astro-  
 phys. Journal **14**, 323—330, 1901.  
 J. Leinen, Die Theorie Thieles über die Struktur der Banden geprüft an  
 der dritten Kohlebande. Inaug.-Diss., Bonn 1905.  
 Jungbluth, Über Gesetzmäßigkeiten und Eigentümlichkeiten in der Struktur  
 der dritten Cyanbandengruppe. Inaug.-Diss., Bonn 1904.  
 H. Hermann, Messung der Wellenlängen roter Linien in einigen Bogenspektren.  
 Inaug.-Diss., Tübingen 1904.  
 Hans Lehmann, Photographie der ultraroten Spektren der Erdalkalimetalle.  
 Ann. d. Phys. **8**, 1902.

## Referate.

## Bücherbesprechungen.

**Hugo Buchholz.** Das mechanische Potential, nach Vorlesungen von L. Boltzmann bearbeitet, und Die Theorie der Figur der Erde. Zur Einführung in die höhere Geodäsie (angewandte Mathematik). I. Teil. 470 S. Verlag von Johann Ambrosius Barth, Leipzig 1908. M. 15,—, geb. M. 16,—.

Mit dem vorliegenden ersten Teil seines Lehrbuches der höheren Geodäsie hat der Verfasser unstreitig allen, die sich mit diesem Gebiet befassen wollen, einen guten Dienst erwiesen. In sehr klarer, verständlicher, aber alle Weitschweifigkeit vermeidenden Weise geschrieben, führt dieses Werk in die hier auftretenden Probleme ein. Ungefähr die Hälfte des ersten Bandes ist einer Darstellung der Potentialtheorie gewidmet. Die Grundlage bildet eine von L. Boltzmann im Wintersemester 1892/93 in München gehaltene Vorlesung über das mechanische Potential. Wenn auch hier nicht direkt Neues geboten wird, so ist doch gerade diese erste Hälfte in hohem Grade anregend durch die eigenartige Gestaltung, die ein bekannter Stoff in den Händen eines so originellen Denkers, wie Boltzmann es war, erhalten hat. Die wunderbare Klarheit, die Boltzmanns Schriften auszeichnet, findet sich auch hier, so daß das Werk auch als Einführung in die Potentialtheorie empfohlen werden kann. Man muß dem Verf. Dank wissen, daß er uns auf diese Weise eine der Boltzmannschen Vorlesungen erhalten hat; es entsteht der lebhafteste Wunsch nach einer Herausgabe aller Vorlesungen, die Boltzmann gehalten hat, soweit er sie nicht, wie in der Maxwell'schen Theorie und der Mechanik, schon selbst besorgt hat.

Nachdem sodann die Anziehung der Ellipsoide behandelt ist, folgt in der zweiten Abteilung die spezielle höhere Geodäsie. Es werden in diesem Bande zunächst die Grundzüge der klassischen mechanischen Theorie der Gestalt der Erde nach Clairaut und Laplace gegeben, und dann die geodätischen Fundamentalbestimmungen auf der Erdoberfläche besprochen.

Sein Ziel, ein kürzeres in die höhere Geodäsie einführendes Buch in möglichst klarer, namentlich auch dem Anfänger verständlicher Darstellung zu schaffen, wird der Verf. sicher erreichen, wenn, wie zu hoffen und nicht anders zu erwarten, der zweite Band dem ersten an Klarheit und Übersichtlichkeit gleicht. F. A. Schulze.

**W. C. D. Whetham.** Die Theorie der Experimentalelektrizität. Aus dem Englischen übersetzt von Prof. G. Siebert. Johann Ambrosius Barth, Leipzig 1907. 352 S. M. 8,—, geb. M. 8,80.

Der Zweck, den der Verf. mit diesem Buche verfolgt, hat er selbst in der Vorrede auseinandergesetzt. „Es soll nicht eine vollständige Darstellung der Elektrizitätslehre geben. Es soll mehr anregend als erschöpfend sein, mehr eine wirkungsvolle Skizze als ein vollendetes Gemälde. Der Zweck des gegenwärtigen Unternehmens war, eine gründliche und klare Kenntnis derjenigen physikalischen Lehren zu vermitteln, welche zum Verständnis der neueren Teile des Gegenstandes erforderlich

sind.“ Man darf diesen Zweck wohl auch als erreicht bezeichnen. Es weht in dem ganzen Buch durchaus ein frischer moderner Zug. Überall treten die modernen Anschauungen in den Vordergrund. Erwähnt sei speziell die Theorie der galvanischen Elemente, der Elektrolyse. Die beiden letzten Kapitel sind den neuen Errungenschaften auf dem Gebiete der Leitung der Elektrizität in Gasen und der Radioaktivität in einem ihrer großen Bedeutung angemessenen Umfang gewidmet. Daß fast ausschließlich die englische Literatur berücksichtigt ist, erklärt sich wohl aus dem ursprünglichen Zweck des Buches, als Nachschlagebuch für Vorlesungen zu dienen, die der Verf. am Trinity College in Cambridge gehalten hat.

F. A. Schulze.

**Johs. J. C. Müller.** Wärmelehre. Verlag von Johann Ambrosius Barth, Leipzig 1907. 192 S. M. 4,—, geb. M. 4,80.

Wenn auch neuerdings ein Mangel an kurzen wie an ausführlichen guten Darstellungen der Wärmelehre nicht mehr besteht, so wird doch das vorliegende Buch einen Platz in der Reihe dieser Werke behaupten können. In geschickter, kurzer, aber doch alles Wesentliche hervorhebender Art der Darstellung werden die Hauptlehren der Wärmetheorie besprochen. Dem Zweck entsprechend — das Buch ist aus Vorträgen des Verf. am Bremer Technikum entstanden — ist außer den sonst in rein physikalischen Lehrbüchern behandelten Grundlehren ein im Verhältnis zum übrigen etwas umfangreicher Abschnitt über Wärmekraftmaschinen eingeschaltet. Er wird aber sicher auch solchen Lesern, denen die technischen Anwendungen ferner liegen, als eine Art Sammlung von Beispielen und Illustrationen zu den vorher abgeleiteten beiden Hauptsätzen der mechanischen Wärmetheorie, von denen namentlich der zweite in seiner Bedeutung nicht leicht gleich erfaßt wird, gute Dienste leisten. Hervorgehoben sei noch, daß am Schluß auch eine, wenn auch etwas knappe Erörterung der neuen Strahlungsgesetze und des Wanner'schen Pyrometers gegeben wird.

F. A. Schulze.

Auf der XV. Hauptversammlung der **Deutschen Bunsen-Gesellschaft** für angewandte physikalische Chemie am 28., 29., 30. und 31. Mai 1908 in Wien werden u. a. folgende Vorträge gehalten:

**Zusammenfassende Vorträge über Photochemie:**

**Luther** (Leipzig): Die photochem. Prozesse.  
**Trautz** (Freiburg i. B.): Chemilumineszenz.  
**Byk** (Berlin): Elektrochem. u. elektromagn. Theorien der photochem. Prozesse.  
**Stobbe** (Leipzig): Photochemie org. Verb.  
**Schaum** (Marburg): Anwendung der Photochemie auf die Photographie.  
**Scheffer** (Berlin): Beiträge zur physikal. Chemie der photographischen Platte.  
**von Hübl** (Wien): Die Farbenphotographie.  
**Wiesner** (Wien): Anwendung photochem. Lichtmessungen.

**Einzelvorträge:**

**Lüb** (Berlin): Über die chemischen Wirkungen der dunklen Entladung.  
**Le Blanc** (Leipzig): Gilt das Massenwirkungsgesetz bei der stillen elektrischen Entladung?  
**Kowalski** (Freiburg i. Sch.): Beiträge zur Photolumineszenz.  
**Weigert** (Berlin): Ozonzersetzung durch Licht.  
**Luther** (Leipzig): Zur Energetik photochemischer Vorgänge.  
**Fredenhagen** (Leipzig): Temperaturstrahlung oder Reaktionsstrahlung.

Für die Redaktion verantwortlich: Prof. K. Schaum in Marburg a. L.

# Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie

VI. Band.

1908.

Heft 7.

## Beitrag zur Kenntnis des Solarisationsphänomens und weiterer Eigenschaften des latenten Bildes.

Von

A. P. H. Trivelli.

Mit 16 Figuren.

(Fortsetzung aus Heft 6.)

### VII. Das partielle Verschwinden des Bildes durch eine schwächere Belichtung während des Entwickelns.

R. Lyle<sup>67)</sup> bekam bei schwächerer Belichtung die in VI. unter 2 mitgeteilten Erscheinungen. Das partielle Verschwinden des Bildes gibt der Platte scheinbar das Äußere von einer in einen Neutralitätszustand gelangten Schicht. Er schrieb dies auch dem Erreichen des ersten Zerorzustandes der Janssenschen Periodizitäten zu. Bei meinen Versuchen stellte es sich heraus, daß die Übereinstimmung damit nicht weiter geht, als daß kein Bild zu beobachten ist. Die scheinbare Neutralität der Platte zeigt eine geringe Schwärzung; der erste Zerorzustand ist aber gerade bezeichnet durch das Auftreten einer maximal erreichbaren Schwärzung. Die Ursache des Verschwindens des Bildes kann also darin nicht gesucht werden. In der Durchsicht gibt auch die Platte nicht die Polarisation auf den durch die erste Belichtung am intensivsten belichteten Teilen, sondern auf den am schwächsten belichteten Stellen bleiben normal kopiert. Dazwischen befindet sich die partielle Verschwindung des Bildes.

Die Dauer der schwächeren sekundären Belichtung ist natürlich nun von überwiegendem Einfluß auf das Nichterreichen oder Erreichen des relativen Schwellenwertes einer Tiefenschicht. An den dünneren Stellen des Bildes wird die Entwicklungsfähigkeit der angrenzenden Tiefenschichten stärker zunehmen als an den dichteren, da sie der freien Oberfläche näher liegen und also einen geringeren relativen Schwellenwert besitzen. Dabei wird das Licht

durch die Teile des Bildes mit größerer Schwärzung mehr abgeschwächt, als von denjenigen mit geringerer Schwärzung. Zwei Ursachen arbeiten also daran, die äußersten Kontraste des Bildes aufzuheben.

Bei größeren Schwärzungsunterschieden des Bildes sieht man, daß an den dünneren Stellen die Platte am ersten polarisiert, was bewirkt, daß die Hervorrufung des entwickelten Bildes aufgehoben bzw. stark vermindert wird. Man bekommt also da wieder das Zusammenfallen zweier entgegengesetzter Bildformen, wovon die untere eine größere Schwärzung besitzt.

An den Stellen der größten Schwärzung des Bildes ist die Zunahme der Entwicklungsfähigkeit so schwach, daß das Polarisieren gegen die anderen Stellen zurückbleibt.

Dazwischen muß man den Übergangszustand von normal in polarisiert bekommen, d. h. den Neutralitätszustand, der an den dünnsten Stellen des Bildes anfängt und bei zunehmender Entwicklungs- und Belichtungsdauer nach den dichteren Teilen zu fortschreitet.

### VIII. Erklärung der Sabatierschen Polarisation durch Solarisation.

Die Übereinstimmung der Sabatierschen Polarisation mit dem Solarisationsphänomen tritt noch stärker in den Vordergrund, wenn man bedenkt, daß die Polarisation desto besser auftritt, je kräftiger die primäre Belichtung stattfindet. Umgekehrt, wenn man der Platte im voraus eine kräftige diffuse Belichtung gibt und danach eine tüchtige Bildbelichtung, bekommt man auch eine polarisierte Kopie. Dies ist die sogenannte Zeroplatte von F. E. Nipher, womit schon früher von R. Neuhauss<sup>69)</sup> nach seinen Angaben Versuche gemacht sind.

Da die kopierende Eigenschaft des entwickelten Bildes ganz außer Betracht gelassen werden kann, muß dasselbe Phänomen auch auftreten, wenn die sekundäre diffuse Belichtung stattfindet, *bevor* die Platte in den Entwickler gelegt wird. Dies findet auch wirklich statt.

Wir können also aus diesen Erscheinungen in Verbindung mit der Vorstellung der Bildform vorläufig schließen, daß die Sabatiersche Polarisation eine Solarisationserscheinung ist, welche hierbei nur in anderer Form zustande kommt. Nur spricht dagegen die unter VII. näher besprochene Erscheinung.



### IX. Der Clayden-Effekt.

1899 beobachtete Clayden<sup>69)</sup> bei einer Blitzphotographie, daß eine Anzahl Seitenäste des hellen Blitzstrahles polarisiert erscheinen (schwarzer Blitz). Dies konnte nicht als Solarisation durch starke Überbelichtung erklärt werden.

R. W. Wood<sup>70)</sup> gelang es mittels starker elektrischer Entladungserscheinungen dieselbe Erscheinung zu erhalten, wenn die Aufnahme mit einem kleinen Diaphragma geschah und die Platte danach während kurzer Zeit dem diffusen Licht exponiert wurde. War die erste Belichtungsdauer länger als ungefähr  $\frac{1}{50000}$  Sekunde, dann wurde wieder eine normale Kopie erhalten, ganz übereinstimmend mit Claydens Blitzphotogrammen, wo der Hauptstrahl mit einer stärkeren Lichteinwirkung auf die Platte vollkommen normal blieb. Im Anfange schrieb man dies einer besonderen Eigenschaft des Bromsilbers zu: bei einer bestimmten kritischen Belichtung von äußerst kurzer Dauer (ungefähr  $\frac{1}{50000}$  Sekunde) solle es seine Empfindlichkeit der zweiten Belichtung gegenüber verlieren.

Diese Erklärung konnte nicht mehr Stand halten, als R. W. Wood und L. Radke ungefähr zu gleicher Zeit zeigten (ersterer durch neue Versuche), daß diese kritische Belichtung abhängig ist von dem Verhältnis der beiden Belichtungen.

R. W. Wood<sup>71)</sup> entdeckte die Abhängigkeit von der Lichtintensität. Je intensiver das Licht der elektrischen Entladung war, desto größer mußte auch die Lichtintensität der Nachbelichtung sein.

L. Radke<sup>72)</sup> entdeckte die Abhängigkeit der kritischen Belichtung von der Belichtungsdauer. „Ich exponierte auf schwarzem Hintergrunde eine brennende Kerze fünfmal nebeneinander auf einer Platte: 5,  $3\frac{1}{2}$ , 1,  $\frac{1}{2}$  und  $\frac{1}{100}$  Sekunden und belichtete dann die unverhüllte Platte nachträglich ca. 2 Sekunden mit einem brennenden Streichholz. Die Entwicklung ergab, daß die Nachbelichtung genügt hatte, um den Lichteindruck der drei kürzeren Expositionen durchweg und den Lichthof, sowie den oberen, durchleuchteten Rand der  $3\frac{1}{2}$  und 5 Sekunden exponierten Kerze umzukehren, während die stärker vorbelichteten Stellen unbeeinflusst blieben. Der Versuch zeigt also, daß die Vorbildung lange nicht so kurz zu sein braucht, wie von Wood angegeben, da die Nachbelichtung von 2 Sekunden schon einer Exposition von einer Sekunde umzukehren vermag. Die Dauer der Nachbelichtung steht also bei den angeführten Beispielen in einem gewissen Verhältnis zur ersten Lichteinwirkung.“

Es gibt sehr langsam vor sich gehende chemische Reaktionen an Bromsilber-Gelatineplatten, welche eine Einwirkung zustande bringen, die ganz übereinstimmt mit der von der Belichtung verursachten ist. In dem Entwickler zeigt solches Bromsilber die Eigenschaften des belichteten Bromsilbers. J. M. Eder<sup>13)</sup> weist darauf hin, daß es sogar Solarisationserscheinungen zeigen kann. Folgendes zeigt, daß auch dieses bei dem Clayden-Effekt möglich ist.



Figur 8.

Faksimile eines direkten Positivs, auf Eastmanfilm durch Kameraaufnahme erhalten.

Vor einiger Zeit zeigte einer meiner Freunde mir ein paar Kameraaufnahmen auf Eastman-Films,<sup>14)</sup> welche ich als einen Clayden-Effekt unter andern Umständen erkannte. Sie waren einfach belichtet, aber waren ungefähr 3 Jahre in einer Kamera gewesen ohne andere Fürsorgen als Vorbeugung des Lichtzutrittes. Die diffuse Belichtung war hierbei also ersetzt durch einen analog wirkenden chemischen Zerlegungsprozeß auf das Bromsilber durch Dämpfe, welche von dem Zelluloid herkommen und in das Bromsilber diffundiert waren.

Figur 8 ist eine kurz belichtete Aufnahme in freier Luft und zeigt verschiedene Abnormitäten. Die ganze Kopie ist fast polarisiert mit Ausnahme von der Luft bei *a*, wo die kritische Belichtung überschritten ist. Die Hunde in dem Vordergrund, welche dort die am stärksten lichtreflektierenden Objekte sind, zeigen den Anfang der Bildung einer normalen Kopie, ebenso wie die Schultern der Frauenfigur rechts, deren linke Schulter (nicht vom Leser aus) besonders dadurch eine falsche Plastik angibt. Die kritische Belichtung tritt also zusammen mit oder nach dem Erreichen der größten Durchsichtigkeit des Bildes ein.

Zwischen diesem Anfange des normalen Kopierens und der polarisierten Kopie befindet sich ein heller Streifen, welcher bei stärkerer Belichtung schmaler erscheint. Der Hund links zeigt eine größere Schwärzung der normalen Kopie als der Hund rechts, wobei der helle Streifen breiter ist. Dieser Streifen zieht sich hin auf die weißesten Teile, gerade umgekehrt als bei den Umrissen der Baumblätter und des kahlen Stammes in den Hintergrund. (Einige Ausläufer sind sogar ganz hell.) Hierbei befinden sich diese Streifen auf den dunkelsten Teilen und nehmen nach der rechten Seite des Blätterwipfels an Breite ab, an welchen eine geringere Lichtintensität gewirkt hat.

Die Mauer ist an der linken Seite stärker belichtet als an der rechten Seite, zeigt sich dort etwas dunkler und bleibt doch polarisiert, was besser auf dem Originalfilm als auf der Reproduktion ersichtlich ist. Die linke Seite des Baumwipfels zeigt einen stärkeren Lichthof als die Rechte, während auf den mit größeren Lichtkontrasten bewirkten Teilen der Luft bei *a* ganz und gar kein Lichthof zu finden ist. Jedoch sollte hierbei der Lichthof umgekehrt haben wirken müssen, nämlich nicht an den dunkelsten Teilen eine Schwärzungsabnahme, sondern an den helleren Teilen eine Schwärzungszunahme bewirkend.

Auffallend ist die relativ geringe Schwärzung der Luft bei *a* und die geringe Farbenempfindlichkeit für grün, wo das dunkelblonde und dunkelbraune Haar der beiden Frauenfiguren eine stärkere Lichteinwirkung gezeigt haben, was auf der ursprünglichen Aufnahme besser zu sehen ist. Die Mauer auf dem Hintergrunde ist weiß, so daß die Farbeneinwirkung des Roten hierbei nicht zu konstatieren ist.

Figur 9 gibt die kritische Belichtung noch frappanter wieder. Es ist eine Interieuraufnahme von einigen Sekunden, welche alle

Objekte im Zimmer und sogar einen großen Teil des Lichthofes des rechten Fensterlichtes polarisiert wiedergibt. Was durch die Fenster draußen gesehen wird, ist normal kopiert; dabei ist also die kritische Belichtung überschritten. Der Lichthof hat größtenteils die Bleiränder des gefärbten Glases wieder normal erscheinen lassen, andernteils bei stärkerer Lichteinwirkung rechts wieder eine große Schwärzung gegeben. Der rechte und der linke Unterteil zeigen über eine große bzw. über eine kleinere Oberfläche Schwär-



Figur 9. Faksimile einer teilweise negativen, teilweise direkt positiven, auf Eastmanfilm erhaltenen Kameraaufnahme.

zungsunterschiede, welche einer ungleichen Einwirkung der chemischen Reaktionen während des Aufbewahrens der Films zugeschrieben werden müssen. Figur 8 zeigt dieses auch, aber in geringerem Maße, aber dabei ist es durch den Detailreichtum des Bildes weniger auffallend. Bei der geringeren Einwirkung rechts sieht man die Bilder demgemäß dünner werden.

Die von J. Gaedicke <sup>7b)</sup> angegebene Lichtempfindlichkeitsteigerung durch eine unter dem anfänglichen Schwellenwert der Platte bleibende Nachbelichtung ist hierbei nicht zu konstatieren. Man

würde dann in den Teilen allergeringster Lichteinwirkung erst eine normale Kopie, wenn auch eine sehr flau, beobachten müssen.

Inwieweit man in der Praxis mittels alter Films in der Kamera direkt Positive erzeugen könnte, ist nur durch Erfahrung festzustellen.

### X. Der Herschel-Effekt.

1839 beobachtete J. Herschel, daß die weniger brechbaren Strahlen des Spektrums die Wirkung der mehr brechbaren aufheben können. Claudet <sup>79)</sup> bestätigte dieses später und zeigte, daß die Platte danach imstande war, von neuem ein Bild zu geben und zog daraus die Folgerung, daß die Platte durch die sekundäre Belichtung in ihren ursprünglichen Zustand zurückgebracht war.

Warnerke <sup>77)</sup> beschrieb folgenden Versuch: Wurde eine Platte mit einem Stift, ohne die Gelatine zu schädigen, unter Druck beschrieben, danach belichtet und dann wieder in derselben Weise an einer andern Stelle beschrieben, dann erschien das vor dem Belichten Geschriebene hell auf einem dunkeln Hintergrunde und das nach dem Belichten Geschriebene kam zum Teile gar nicht zum Vorschein oder dunkler als der Hintergrund. Warnerke verfällt dabei wieder in die gleiche Folgerung wie die andern: durch den Druck ist die Empfindlichkeit des Bromsilbers vermindert. Daß dieser Druck an sich entwickelbares Bromsilber erzeugt, wird dabei außer acht gelassen.

H. W. Vogel <sup>78)</sup> sagt, daß eine Bromsilber-Gelatineplatte mit Judsonblaulösung gebadet nach der Belichtung im Spektrum zuerst die Polarisation im Rot und viel später im Grün zeige.

W. Abney <sup>79)</sup> machte eine Reihe von Versuchen, wobei er nach primärer Belichtung die Platte in einer oxydierenden Substanz badete und danach im Spektrum exponierte; dabei wurde ebenfalls eine Änderung der Farbenempfindlichkeit beobachtet. Er faßte diese Erscheinung aber als Solarisation auf.

Eine Reihe vorzüglicher Untersuchungen wurde von P. Villard mit den damals neu entdeckten Röntgenstrahlen gemacht. Er schrieb das Ergebnis den antagonistischen Wirkungen des Lichtes zu.

P. Villard <sup>80)</sup> konstatierte, daß die Erscheinung nicht mit allen Platten gleich gut auftrat; unter den von ihm untersuchten Platten war die Jouglé-Platte, grünes Etikett, am besten. Diese ergaben den Röntgenstrahlen und später dem gewöhnlichen Lichte ausgesetzt polarisierte Bilder. Die umgekehrte Folge der beiden Belichtungen

— die Platten wurden also zuerst dem gewöhnlichen Lichte und später den Röntgenstrahlen ausgesetzt — gab keine Polarisation. Auch er beobachtete, daß die Polarisation beim Einwirken von rotem Lichte am besten auftritt und daß man auf diese Weise Platten für infrarot empfindlich machen kann. Die Platte ist empfindlich für das ganze Spektrum, zeigt aber ein Minimum im Grün. „On peut dire cependant que l'émulsion est devenue réellement panchromatique, . . .“ Weiter gebrauchte er schwaches Licht bei der Nachbelichtung.

R. Luther und W. A. Uschkoff<sup>81)</sup> bestätigten die Untersuchungen von P. Villard insoweit, daß sie gleichfalls konstatierten, daß die Röntgenstrahlen bei der sekundären Bestrahlung nur Summierung mit der primären Lichteinwirkung gaben; dagegen erhält man eine Verminderung des photographischen Effekts der primären Bestrahlung mit Röntgenstrahlen durch sekundäre Belichtung mit Tageslicht.

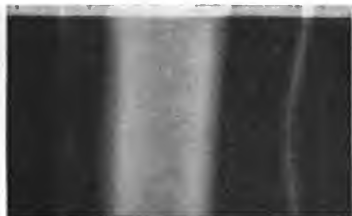
J. Sterry<sup>82)</sup> beobachtete, daß bestimmte Arten chemischer Schleier durch schwaches Licht aufgehoben werden können. Chlor-silber-Gelatineplatten mit Entwicklung sind dafür geeignet.

Auch die von E. Englisch<sup>83)</sup> vermeintlich neu entdeckten Periodizitäten der Schwärzungskurve einer Bromsilber-Gelatineplatte sind nichts anderes als ein Herschel-Effekt, wobei die Abweichungen der intermittierenden Belichtung zuzuschreiben sind. Man hat seine Ergebnisse bestritten und Vikt. Vojtech<sup>84)</sup> führte sie auf Ungenauigkeiten beim Arbeiten zurück. Die Sache liegt so, daß Englischs Gegner nicht den Herschel-Effekt bekamen, der nur bisweilen auftritt und von noch anderen Faktoren<sup>85)</sup> als den schon genannten abhängig ist.

R. W. Wood<sup>86)</sup> beschrieb eine Anzahl der obenerwähnten Versuche von neuem als Clayden-Effekt, damit also die Identität der beiden Erscheinungen voraussetzend. Ist die Lichtintensität der Nachbelichtung zu groß, dann findet keine Polarisation statt. Röntgenstrahlen geben bei der sekundären Belichtung keine Polarisation. Er bestätigte weiter die auftretende Farbenempfindlichkeit bei der sekundären Belichtung und entdeckte die neue Tatsache, daß gleichzeitige Einwirkung von Röntgenstrahlen und Lampenlicht nicht die Summe der beiden Komponenten, sondern einen darunter bleibenden photographischen Effekt auf die Platte erzeugt (Wood-Effekt).

Dies ist auch zu konstatieren bei einem mir zur Verfügung gestellten Röntgenogramm von P. H. Eykman. Die Platte wurde

Röntgenstrahlen mit einem sogenannten Verstärkungsschirm (Calciumwolframatschirm) ausgesetzt und vor dem Entwickeln einige zur Seite gestellt. Das Calciumwolframat zeigt Nachlumineszenz,<sup>67)</sup> durch also die Platte noch weiter exponiert wird. Röntgenographiert man ein Stück Knochen, ein dünnerer und ein dickerer mit Variation versehener Kupferdraht. Figur 10 gibt eine Reproduktion eines Negativs. Die Stellen des dünnen Kupferdrahts zeigen Entwicklung des Bromsilbers, welche fast ebenso stark ist auf dem Grunde, wo die Röntgenstrahlen und die Lumineszenz des Calciumwolframat zusammen am intensivsten eingewirkt haben. Ein dunkler Streifen an dem Rande zeigt bis wie weit der Calcium-



Figur 10. Faksimile eines Röntgennegativs.

Der obere Teil ist ohne, der untere Teil mit Calciumwolframatschirm hergestellt.

Calciumwolframatschirm die Platte deckte; dort haben also die Röntgenstrahlen allein eingewirkt. Die Stelle des dünnen Kupferdrahts zeigt keine Spur von Entwicklung. Die Belichtung der Röntgenplatte unter dem dünnen Kupferdraht hatte also unter dem Schwellenwertgefunden.

Irradiation durch den Calciumwolframatschirm kann die Entwicklung an dieser Stelle nicht zugeschrieben werden; dasselbe gilt auch bei dem dicken Kupferdraht und am Rande des Schirmes nicht werden. Die Röntgenstrahlen müssen also wirklich an allen Stellen in der Weise gewirkt haben, daß wohl der Schirm selbst und dieser auf das Bromsilber einwirkte, indem die Wirkung der Röntgenstrahlen unter dem Schwellenwert blieb. Dies ist aber zu großen Absorption der Röntgenenergie durch den Schirm zugeschrieben werden oder was weniger wahrscheinlich

ist, der von B. Walter<sup>85)</sup> entdeckten Wirkung der sekundären Strahlen der phosphoreszierenden Teile der Glaswand der Röntgenröhre; dies ändert nichts an dem erhaltenen photographischen Effekt.

Hieraus ist also ersichtlich, daß die schwache Lumineszenz des Calciumwolframatschirms einen größeren photographischen Effekt zustande gebracht hat als an den intensiver belichteten Stellen, wo zugleich die Röntgenstrahlen eingewirkt haben.

P. H. Eykman zeigte mir auch eine Platte, bei welcher der Schirm nach der Bestrahlung nur mit einer unbelichteten Platte in Kontakt gebracht worden war;<sup>86)</sup> diese zeigte ein sehr dünnes Bild, woraus hervorgeht, daß die stärkste Einwirkung des Schirmes direkt nach der Transformation der absorbierten Röntgenenergie stattfindet. Könnte man also bei einem Röntgenogramm mit einem Calciumwolframatschirm der Einwirkung der Röntgenstrahlen vorbeugen, dann würden viel kürzere Expositionen hinreichen, ein gutes Bild zu erzeugen. Bis jetzt hat sich dieses noch nicht als möglich erwiesen.

#### XI. Die Identität des Clayden- und des Herschel-Effekts.

Denkt man sich in Figur 8 die Luft, die Hunde und die Schultern der Frauenfigur rechts aus der Platte geschnitten und in Figur 9 dasselbe mit den Fenstern und den Lichthof, dann würde auf den Platten kein Clayden-, sondern ein Herschel-Effekt zu konstatieren sein. Der Unterschied besteht also nur darin, daß beim ersten auf einigen Teilen der Platte die kritische Belichtung überschritten ist und beim andern nicht; dies ist ein gradueller, kein wesentlicher Unterschied.

Bei der Untersuchung des Herschel-Effekts hat man bis jetzt die Aufmerksamkeit stets mehr auf die Lichtarten gelenkt, bei denen er auftritt; bei der Untersuchung des Clayden-Effekts hat man mehr auf die kritische Belichtung acht gegeben.

Schon die Erscheinung, daß die kritische Belichtung keinen absoluten Wert hat, sondern einen abhängigen, weist auf die Unmöglichkeit hin, in dem Clayden-Effekt eine ihrem Wesen nach ganz andere Erscheinung zu sehen als in dem Herschel-Effekt. R. W. Wood<sup>87)</sup> behandelte u. a. schon den Herschel-Effekt als Clayden-Effekt.

Weitere Übereinstimmung findet man in der Erscheinung selbst. Claudet<sup>81)</sup> sagt, daß nach Aufhebung der Entwicklungsfähigkeit,



das heißt also, wenn die höchste Transparenz durch die sekundäre Belichtung erreicht ist, die Platte von neuem imstande ist, eine normale Kopie zu liefern. Bei dem Clayden-Effekt sieht man dasselbe bei der Überschreitung der kritischen Belichtung. (Figur 8 und 9.)

P. Villard<sup>93)</sup> konnte spektroskopisch zeigen, daß grünes Licht bei der sekundären Belichtung am schwächsten einwirkte, was auch in Figur 8 zu beobachten ist. Auch die Möglichkeit der von mir besprochenen Ersetzung der ersten Belichtung durch eine damit analog wirkende chemische Reduktion fällt zusammen mit dem, was J. Sterry entdeckte.

Man kann also den Clayden-Effekt und den Herschel-Effekt als im Wesen identische Erscheinungen auffassen, wobei ersterer ein besonderer Fall des zweiten ist.

Für das Auftreten der beiden Erscheinungen ist aber notwendig, daß die primären Belichtungen über den Schwellenwert hinausgehen. Ist dies nicht der Fall, dann tritt die bekannte Auto-sensibilisation auf.

## **XII. Das Verhalten des Herschel-Effekts bei weit vorgerückter Belichtung.**

Hiervon sind mir einige Fälle bekannt. P. Villard<sup>93)</sup> gibt dies in einer Figur wieder ohne darauf näher einzugehen. Die Platte war dabei zur Hälfte mit Röntgenstrahlen bestrahlt und später derart einem Spektrum ausgesetzt, daß dessen eine Hälfte auf diese Stelle, die andere dagegen auf den unbelichteten Plattenteil fiel. Auf diesem Teile zeigt die Platte um das blaue Gebiet des Spektrums herum Solarisation. Auf der ersten Hälfte sieht man nicht, daß dieses wieder normal erscheint, aber der Verlust der Entwicklungsfähigkeit des Bromsilbers hat zugenommen.

Auch die W. Abneyschen Versuche<sup>94)</sup> sind nichts anderes als ein Herschel-Effekt bei weit vorgerückter Belichtung, so daß er dieselben als identisch mit der Solarisation betrachtete.

Ähnliches ist in Figur 11 zu sehen, einer von P. H. Eykman mir freundlichst zur Verfügung gestellten Aufnahme. Es ist eine Reproduktion der ursprünglichen Aufnahme, wobei durch zweimaligen Kontaktdruck, zuerst auf einer Chlorbromsilberplatte mit

Entwicklung und dann auf Zelloidinpapier, die Kontraste sehr verstärkt sind.

Die Platte war aus der Schachtel genommen, dem Tageslicht ausgesetzt, danach stark mit Röntgenstrahlen bestrahlt unter Ausschließung andern Lichtes und darauf wieder dem Tageslichte ausgesetzt und dabei entwickelt. Die Kopie erschien polarisiert,



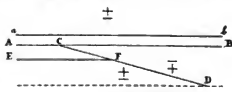
Figur 11. Faksimile einer Röntgenaufnahme, zeigt ein direktes Positiv.

Die Platte wurde vorher längere Zeit dem Tageslicht ausgesetzt und nach der Aufnahme bei Tageslicht entwickelt.

Das Tageslicht hat bei *a* durch Reflexion stärker eingewirkt als an den andern Stellen und zeigt dort eine Zunahme an Verlust der Entwicklungsfähigkeit.

Bei schief reflektiertem Lichte zeigt die Platte keine Spur von einem Oberflächenbild; dies liegt also in der Tiefe. Figur 12 gibt die Bildform graphisch wieder. Wir wollen annehmen, daß durch die erste Belichtung die Platte von der freien Oberfläche ab bis *AB* solarisiert ist. Diese Distanz kann man so kurz nehmen wie man

will. Die kräftige sekundäre Belichtung mit Röntgenstrahlen vermochte nur diesen Solarisationsprozeß bis zu größerer Tiefe fortzusetzen und so ist eine Bildform mit der Grenzlinie  $CD$  entstanden, wobei  $ACD$  die Entwicklungsfähigkeit behalten hat,  $BCD$  verloren, so daß  $ACD$  eine polarisierte Kopie ergeben muß. Die darauffolgende Tageslichtbelichtung hat die Solarisationsgrenze  $AB$  nach der Tiefe zu verschoben bis  $EF$  (was aus der stärker belichteten Stelle von Figur 11 bei  $a$  ersichtlich ist), weshalb sich nur ein dünneres Bild entwickeln kann, so daß als entwicklungsfähige Bildform  $EFD$  resultiert. Der Rest braucht keinen Totalverlust an Entwicklungsfähigkeit zu zeigen, muß aber doch eine Abnahme erlitten haben, wobei wieder die Schwärzung der polarisierten Kopie als Tiefenbild dominiert. Diese Abnahme wurde noch dadurch vermehrt, daß die Entwicklung bei Tageslicht geschah, wodurch ebenso wie bei der Sabatierschen Polarisation die Entwicklungsfähigkeit weiter aufgehoben wurde.



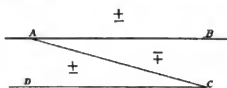
Figur 12.

Bei diesen weit vorgerückten Belichtungen ist von einem Wiederauftreten der Entwicklungsfähigkeit nach der Abnahme nichts mehr zu konstatieren. Während Figur 11 dieses über die ganze Platte zeigt, ist bei dem Versuche von P. Villard bei dem kontinuierlichen Übergang nach Rot zu, wo der Herschel-Effekt am besten auftrat, auch nirgends mehr die kritische Belichtung bemerkbar, wie bei Versuchen von W. Abney. Hieraus geht also hervor, daß bei weit vorgerückten Belichtungen der Herschel-Effekt sich wie eine Solarisationserscheinung verhält.

Auf eine merkwürdige Erscheinung machte mich P. H. Eykman an seiner Aufnahme (Figur 11) noch aufmerksam. Die Knochen in der Hand zeigen einen hellen Rand, als ob dort die Röntgenstrahlen stärker als in dem übrigen Fleishteile eingewirkt hätten. Auf der dünneren Stelle des Bildes bei  $a$  tritt die Erscheinung bei den Nagelgliedern der Finger so stark auf, daß es den Anschein hat, als ob die Röntgenstrahlen von der Haut mehr zurückgehalten werden als von dem inneren Fleishteile. Ich vermag noch nicht zu unterscheiden, ob diese Erscheinung lediglich durch das Verhalten der photographischen Platte bedingt ist; es erscheint nicht unmöglich, daß die Ursache anderweit gesucht werden muß (sekundäre Röntgenstrahlen?).

### XIII. Die Bildform beim Herschel-Effekt.

Besieht man die Originalaufnahmen von Figur 8 und 9 an den Teilen, die nur die Polarisation zeigen, also mit Hinterlassung derjenigen Teile, welche Abnormitäten zeigen, so sieht man sogar bei genauer Betrachtung überall einen gleichmäßigen Oberflächenglanz. Die polarisierte Kopie muß also in der Tiefe liegen. Wir wollen annehmen, daß die diffuse primäre Belichtung entwicklungsfähiges Bromsilber von der Oberfläche  $AB$  bis  $CD$  liefert (Figur 13). Die



Figur 13.

sekundäre Belichtung hat ein Bild  $BAC$ . Der andere Teil  $ACD$  behält seine Entwicklungsfähigkeit, weil die Belichtung dabei unter dem relativen Schwellenwert stattgefunden hat; bei  $BAC$  zeigt das Bromsilber eine verminderte oder total aufgehobene Entwicklungsfähigkeit. Geschah diese Aufhebung direkt, ohne vorangehende Verminderung, so würde ein Querschnitt der Platte unter dem Mikroskop direkt unter der Oberfläche gleich aufgehellt sein müssen an Stellen größerer und geringerer Schwärzung. Dies ist nicht der Fall. Überall dort sieht man noch stets eine feine Granulation. Auch zeigen die hellsten Stellen keine vollkommene Transparenz.  $BAC$  repräsentiert also noch eine sehr schwache normale Kopie. Daß unter  $DC$  noch ein Schleierstreifen vorkommen sollte, ist bei den kurzen Belichtungen unwahrscheinlich. Weiter zeigt Figur 9 an der rechten unteren Ecke deutlich, daß je dünner der Schleier der diffusen Belichtung ist, desto dünner die polarisierte Kopie wird.

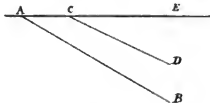
Aus dieser Beobachtung bei Figur 9 geht hervor, daß bei der sekundären Belichtung der Schwellenwert kleiner ist, als bei der primären Belichtung, d. h. die Lichtmenge, welche nötig ist, um den Anfang der Abnahme der Entwicklungsfähigkeit einzuleiten, ist geringer als die bei dem ursprünglichen Zustande des Bromsilbers für den Beginn der Zunahme erforderliche.

Findet beim Herschel-Effekt keine diffuse Belichtung statt, sondern fällt zweimal hinterher dasselbe Bild übereinander bei verschiedenartiger Belichtung, dann würde man eine Bildform bekommen können, wie Figur 14 graphisch wiedergibt. Dieser Fall bezieht sich auf die doppelte Belichtung mit Röntgenstrahlen und die Nachlumineszenz des Calciumwolframatschirmes. Die schwächere

Belichtung mit Röntgenstrahlen wird dabei von derjenigen der Lumineszenz übertroffen.

Beim Gebrauche des Calciumwolframatschirmes wird auf den Röntgenogrammen beobachtet, daß die am schwächsten belichteten Teile mehr Details zeigen, als bei der gleich lang dauernden Belichtung mit Röntgenstrahlen allein, während dies bei den intensiver bestrahlten Teilen gerade umgekehrt ist.

Gesetzt, daß die Röntgenstrahlen nur die Bildform  $ECD$  (Figur 14) gegeben haben sollten, dann würde die Lumineszenz an sich eine Bildform  $EAB$  gegeben haben müssen. In  $ECD$  heben die Röntgenstrahlen und die Lumineszenz zusammen die Entwicklungsfähigkeit auf, so daß nur  $DCAB$  zu dem eigentlichen Bilde beiträgt. Es ist augenscheinlich, daß nur der Teil  $AC$  eine günstige Gradation abgeben kann; in dem Teile  $CE$  sind die Verhältnisse



Figur 14.

viel ungünstiger, was von dem gegenseitigen Verlauf der Linien  $CD$  und  $AB$  abhängen wird. Die weitere Ableitung von Bedingungen, wie die Grenzlinien  $AB$  und  $CD$  laufen müssen, um von  $C$  bis  $E$  eine partielle Verminderung von Details zu geben, hat keinen Wert, da diese Supposition doch nicht der Wirklichkeit entspricht. Hierbei würde man doch bei den kürzeren Belichtungen, die unter den Schwellenwert der Röntgenstrahlen und über denjenigen der Lumineszenz fallen, ein Oberflächenbild beobachten müssen, während der Rest ein Tiefenbild zeigen müßte. Dies ist bei der Originalaufnahme von Figur 10 nicht ersichtlich; überall ist das Oberflächenbild wahrzunehmen.

Die Ursache kann der Reihe von schnell hintereinander folgenden, abwechselnd schwächer und stärker auf die Platte einwirkenden verschiedenen Belichtungen zugeschrieben werden, so daß jede Zunahme der Entwicklungsfähigkeit des Bromsilbers durch die darauf folgende Lumineszenz des Calciumwolframats wieder aufgehoben wird, wobei ein Überschuß übrig bleibt, um demselben Bromsilber wieder ein entwicklungsfähiges latentes Bild zu geben, das durch die darauf folgende Röntgenenergieabsorption verstärkt wird. In diesem Falle ist also der totale photographische Effekt eher der Differenz aus derjenigen der Calciumwolframatlumineszenz und derjenigen der Röntgenstrahlen gleich.

#### XIV. Die Theorie des latenten Bildes.

##### a) Allgemeine Übersicht.

Bei der Theorie des latenten Bildes hat man zwei Tatsachen zu beobachten, welche in unmittelbarer Verbindung miteinander stehen:

1. Die Einwirkung des Lichtes auf die Silberhaloide;
2. die physikalische oder physikalische und chemische Veränderung dieser Silberhaloide als eine Folge dieser Einwirkung.

Bezüglich der ersten wurde von J. C. Bose<sup>95)</sup> eine mechanische „straintheory“ aufgestellt, womit er die zweite erklärte,<sup>96)</sup> während J. Joly<sup>97)</sup> auf Grund der Beobachtung der Lichtempfindlichkeit des Bromsilbers in flüssigem Wasserstoff (bei dessen Temperatur alle chemischen Reaktionen aufhören, soweit man es hat untersuchen können) chemische Veränderungen des Silberhaloids ganz außer Betracht läßt und auf Grund der Elektronentheorie eine Erklärung gibt. Diese Theorie wurde von A. J. Bull<sup>98)</sup> in der „London and Provincial Phot. Soc.“ verteidigt, von J. Klingdon<sup>99)</sup> und J. M. Eder<sup>100)</sup> kritisiert.

Die eigentliche Theorie des latenten Bildes befaßt sich tatsächlich nur mit der physikalischen oder physikalischen und chemischen Veränderung des Silberhaloids als einer Folge der Lichteinwirkung; sie umfaßt also nur die sekundären Erscheinungen. Zu denjenigen, welche die Veränderung des Silberhaloids nur physikalisch auffassen, gehört Hardwich<sup>101)</sup> mit seiner Strukturtheorie, welche sich ursprünglich speziell auf das Jodsilber in der Kollodionemulsion beschränkte, später von F. Hurter und V. C. Driffield<sup>102)</sup> ausgearbeitet und von G. Bredig<sup>103)</sup> kritisiert wurde. Daneben hat man noch die Theorie von A. Guntz<sup>104)</sup> der das latente Bild auffaßt als eine physikalische Modifikation des unbelichteten Bromsilbers.

Zu den Theorien, welche auch die chemische Veränderung des Silberhaloids in Anbetracht zogen, gehört diejenige von J. Sterry,<sup>105)</sup> welcher die ursprüngliche Hardwichtsche Strukturtheorie ausarbeitete, was von J. M. Eder<sup>106)</sup> kritisiert wurde, weiter die Silberkeimtheorie von Arago<sup>107)</sup> und Bayeux,<sup>108)</sup> welche später von R. Abegg<sup>109)</sup> verteidigt und vor allem von J. M. Eder,<sup>110)</sup> K. Schaum<sup>111)</sup> und Waterhouse<sup>112)</sup> als nicht genügend erwiesen charakterisiert wurde.

Alle diese Theorien sind nicht in so guter Übereinstimmung mit den photographischen Erscheinungen, wie die Subhaloidtheorie von Choiselat und Ratel,<sup>113)</sup> welche mehrfach angefochten und verteidigt wurde, bis M. Carey Lea<sup>114)</sup> in den Publikationen seiner hervorragenden Untersuchungen: „On Red and Purple Chloride, Bromide and Jodide of Silver; Heliochromy and on the Latent Photographic Image“ eine bedeutende Stütze für dieselbe lieferte. Diese Theorie wurde später von H. Weiss<sup>115)</sup> und vor allem von J. M. Eder<sup>116)</sup> weiter ausgearbeitet und von letzterem auf dem internationalen Kongreß für angewandte Chemie in Rom 1906<sup>117)</sup> verteidigt.

B. Homolka<sup>118)</sup> nimmt auf Grund seiner Entwicklungsversuche mit Indoxyl und Thioindoxyl an, daß sich neben dem Subbromid ein Perbromid bildet. Diese Schlußfolgerung ist darum schon nicht haltbar, da die quantitative photochemische Zerlegung nicht in Übereinstimmung zu bringen ist mit der quantitativen Bildung des Indigos bzw. Thioindigos und also nur der Reduktion des Silberhaloids durch das Indoxyl bzw. Thioindoxyl in seiner Entwicklungsfunktion zuzuschreiben ist. Auch J. M. Eder<sup>119)</sup> erachtet die Bildung des Silberperbromids für zweifelhaft.

R. Luther<sup>120)</sup> und J. M. Eder<sup>121)</sup> halten das Entstehen fester Lösungen des Silbersubhaloids mit Silberhaloid für unwahrscheinlich, was von M. Carey Lea,<sup>122)</sup> E. Baur<sup>123)</sup> und L. Günther<sup>124)</sup> angenommen wird. Lüppo-Cramer<sup>125)</sup> betrachtet das Silbersubhaloid selber als eine feste Lösung von (kolloidalem) Silber in Silberhaloid, so daß er tatsächlich wieder Anhänger der Silberkeimtheorie geworden ist, sei es auch in einer andern Form.

Während R. Luther<sup>126)</sup> das Subhaloid des latenten Bildes für eine einfache chemische Verbindung hält, nimmt J. M. Eder<sup>127)</sup> das Vorhandensein mehrerer Subhaloidarten an. Auch aus den Untersuchungen von O. Wiener<sup>128)</sup> geht das Bestehen mehrerer Subchloride nebeneinander mit physikalisch verschiedenen Eigenschaften hervor.

#### b) Die photochemische Veränderung der Silberhaloide.

Die Erscheinung, daß das entwickelte Bild einer normalen Kopie unter den gewöhnlichen Verhältnissen stets an der Oberfläche liegt, hat die Vermutung erregt, daß bei der Bildung der Substanz des latenten Bildes der atmosphärische Sauerstoff eine Rolle spiele. Die photochemische Bildung des latenten Bildes würde demnach

ein Oxydations-, also kein Reduktionsprozeß sein, wie die Subhaloidtheorie annahm. Dies war der Grundgedanke, auf den Meldola<sup>129)</sup> und später Tugolessow<sup>130)</sup> ihre Theorie des latenten Bildes gründeten. Dies ist natürlich für die Subhaloidtheorie eine Lebensfrage. Nachdem V. Langyel<sup>131)</sup> mitgeteilt hatte, keine Einwirkung des Sauerstoffes zeigen zu können, teilte W. Braun<sup>132)</sup> mit, daß bei seiner Untersuchungsreihe wohl Einwirkung des Sauerstoffes während der Belichtung auf der Platte konstatiert war. Um diese Frage endgültig zu lösen, haben P. H. Eykman und ich<sup>133)</sup> auf zwei ganz verschiedenen Wegen, wobei wir sogar eine eventuelle Absorption des Sauerstoffes von der Bromsilber-Gelatine ausschlossen, zeigen können, daß die photochemische Bildung des latenten Bildes kein Oxydationsprozeß durch Sauerstoff sein kann. Diese Ergebnisse wurden später von E. Schloemann<sup>134)</sup> bestätigt.

Die photochemische Bildung der Substanz des latenten Bildes bei der Solarisation wird von einigen auch einem Oxydationsprozesse zugeschrieben. W. Abney<sup>135)</sup> nahm die Bildung eines Oxybromides an und gründete diese Schlußfolgerung auf die Beobachtung, daß Kaliumbichromat, Kaliumpermanganat, Perhydrol, sowie einige verdünnte anorganische Säuren Solarisation fördern. Die weiter von ihm angegebene Solarisationshemmung durch reduzierende Stoffe wie Pyrogallol, Ferrosulfat, Ferrocyanalkium, Nitrite und Sulfite sind nur aus dem Nichtauftreten oder Auftreten der Polarisation erschlossen und können ganz auf verzögerte Entwicklung zurückgeführt werden.

Lüppo-Cramer<sup>136)</sup> erachtet die Oxydationstheorie der Solarisation für absurd und weist auf das Solarisieren der Platte auch unter Sauerstoffausschluß hin und behauptet, daß alle die Agenzien, welche die Solarisation hindern, halogen-absorbierende Substanzen sein sollten. Als charakteristisches Beispiel erwähnt er das Silbernitrat, wovon die solarisationsstörende Wirkung nach ihm der Halogenabsorption, nicht der Oxydation zuzuschreiben ist und betrachtet diese Wirkung als derjenigen der Nitrite, der Sulfite und des Hydrochinons analog.

Diese Auffassung steht im Widerspruch mit seiner Kritik der Oxydationstheorie, wobei er auch auf den kontinuierlichen Halogenverlust bei fortgesetzter Belichtung des Silberhaloids hinweist, und mit seiner Beobachtung, daß Bromwasser die Solarisation bei Bromsilber aufhebt, ja sogar das ganze latente Bild aufheben kann.<sup>137)</sup> *Die Halogenabsorption muß also die Solarisation fördern.* Die eben



erwähnte Förderung der Solarisation von W. Abney ist nicht der Oxydation, sondern der Halogenabsorption zuzuschreiben!

Daß die Oxydation der Substanz des latenten Bildes die Solarisation aufhebt, konstatierte J. M. Eder<sup>138)</sup> mit seiner Chromsäure — und K. Schaum und W. Braun<sup>139)</sup> mit ihrer Ammoniumpersulfat-Reaktion. Daß man hierbei wirklich keine verzögerte Entwicklung allein hatte, konnte ich beobachten durch die Bildung eines matten Oberflächenbildes. Auch zeigte Lüppo-Cramer,<sup>140)</sup> daß das Silber-subhaloid der Poitevinschen Photochromien durch Oxydation eine Rückverwandlung bis zu Silberhaloid erleidet, und J. M. Eder<sup>141)</sup> beschrieb dasselbe bei seinen Untersuchungen der Salpetersäure-Reaktion auf das latente Bild:

„Die Salpetersäure wirkt also auf verschieden stark belichtetes Bromsilberkollodium in variabler Weise und zwar:

1. Das normale kurz belichtete, latente Bild auf reinem Bromsilberkollodium wird von Salpetersäure zerstört;

2. das stärker belichtete normale Bild (Negativ) wird nicht zerstört, sondern nur geschwächt;

3. das solarisierte, latente (positive) Lichtbild wird von verdünnter Salpetersäure mäßig, von konzentrierter Salpetersäure in großem Ausmaß zerstört, so daß es sich im Entwickler dann nicht mehr als solarisiertes (positives) sondern schwaches Negativ entwickelt, dessen Dichte von der Insolation, der Dicke der sensiblen Schicht und der Art des Entwickelns abhängig ist.“

H. W. Vogels<sup>142)</sup> Annahme, daß eine Wiedervereinigung der Komponenten bei der Solarisation stattfindet, ist also nicht richtig.

### Anmerkungen.

(Die ersten drei Anmerkungen gehören zu dem im vorigen Heft abgedruckten Teile.)

19) Phot. Archiv 1895. 300.

28) Die räumliche Verteilung der Körner in den entwickelten Teilen der Schicht (d. h. der Bildform) ist auch von Belichtung und Entwicklung abhängig und bedingt ebenso die Schwärzung.

32) Phys. Ztschr. 1902. 177.

67) Phot. Centralbl. 1902. 146.

68) Phot. Rundschau 1900. 254.

69) Eders Jahrb. f. Phot. u. Repr. 1901. 610. — Camera Obscura 1901.

513. — J. M. Eder, Handb. d. Phot. 1906. I. T. 2. 312; 1903. III. 834.

70) Nature 41. Nr. 1570. 104. — J. M. Eder, Handb. d. Phot. 1906. I. T. 2. 312.

71) Astrophys. Journ. 1903. XVII. 361.

- 72) Phot. Mitt. **1903**. 61.  
 73) J. M. Eder, Handb. d. Phot. **1906**. I. T. 2. 296. — Diese Zeitschrift 1905. **III**. 350.  
 74) Das Objektiv war ein lichtschwacher Aplanat und wurde bei der Interieur-aufnahme mit voller Öffnung, bei der Aufnahme in freier Luft abgeblendet verwendet.  
 75) Eders Jahrb. f. Phot. u. Repr. **1898**. 122.  
 76) Ann. Chim. Phys. 1848. 3. série. **XXII**.  
 77) Phot. Archiv **1881**. 120.  
 78) H. W. Vogel, Handb. d. Phot. **1890**. I. 221.  
 79) H. W. Vogel, Handb. d. Phot. **1890**. I. 224.  
 80) Soc. d'Encouragement pour l'Industrie nat. Extrait de bulletin Nov. **1899**.  
 81) Phys. Ztschr. **1903**. 866.  
 82) Eders Jahrb. f. Phot. u. Repr. **1903**. 425. Diese Untersuchung kenne ich nur als Referat. Original in: The Phot. Journ. 1903. **43**. 290.  
 83) Phys. Ztschr. **1901**. 1. — Eders Jahrb. f. Phot. u. Repr. **1902**. 73.  
 84) Phot. Korresp. **1904**. 398. — Eders Jahrb. f. Phot. u. Repr. **1905**. 386.  
 85) Diese werden später eingehend besprochen.  
 86) Astrophys. Journ. 1903. **XVII**. 361.  
 87) Fortschritte auf dem Gebiete der Röntgenstrahlen. 1901. **IV**. 180.  
 88) Fortschritte auf dem Gebiete der Röntgenstrahlen. 1901. **IV**. 241.  
 89) Der Calciumwolframatschirm war zu gleicher Zeit mit der Aufnahme von Figur 10 den Röntgenstrahlen ausgesetzt.  
 90) Astrophys. Journ. 1903. **XVII**. 361.  
 91) Ann. Chim. Phys. 1848. 3. série. **XXII**.  
 92) Soc. d'Encouragement pour l'Industrie nat. Extrait de bulletin. Nov. 1899.  
 93) S. Ann. 92.  
 94) H. W. Vogel, Handb. d. Phot. **1890**. I. 224.  
 95) Proc. Roy. Soc. 1902. **70**. 154.  
 96) Proc. Roy. Soc. 1902. **70**. 185.  
 97) Brit. Journ. of Phot. **1905**. 581.  
 98) Brit. Journ. of Phot. **1906**. 169.  
 99) The Phot. Journ. **1906**. 56.  
 100) Eders Jahrb. f. Phot. u. Repr. **1906**. 475.  
 101) Manual. d. Phot. Chemie **1863**. 37.  
 102) J. M. Eder, Handb. d. Phot. **1902**. III. 74. — Eders Jahrb. f. Phot. u. Repr. **1899**. 193.  
 103) Eders Jahrb. f. Phot. u. Repr. **1899**. 365.  
 104) Revue des sciences phot. **1905**. 304. — Phot. Wochenbl. **1905**. 81 u. 89.  
 105) Eders Jahrb. f. Phot. u. Repr. **1899**. 289.  
 106) J. M. Eder, Handb. d. Phot. **1906**. I. T. 2. 277. — Diese Zeitschrift 1905. **III**. 329.  
 107) J. M. Eder, Handb. d. Phot. **1898**. II. 110 verweist auf: Historique et description du Daguerréotypie. **1839**. 19.  
 108) Dieselbe Quelle verweist auf: Journ. Chémie méd. **1840**. Nr. 1.  
 109) Phot. Korresp. **1899**. 276—332 u. 463.  
 110) Phot. Korresp. **1899**. 276—332, 463 u. 650. — Eders Jahrb. f. Phot. u. Repr. **1900**. 80.  
 111) Phys. Ztschr. **1901**. 538.

- 112) Anthony's Phot. Bull. **1899**. 315. — Intern. phot. Monatsschr. f. Med. **1899**. 233.
- 113) Compt. rend. 1843. **16**. Nr. 25; **17**. Nr. 4. — J. M. Eder, Handb. d. Phot. **1898**, II. 111.
- 114) Americ. Journ. of Science 1887. **33**. 349. — Phot. Korresp. **1887**. 287 344 u. 371.
- 115) Ztschr. f. phys. Chemie 1905. **54**. 305. — Chem. Zentralbl. **1906**. I. 807 — Eders Jahrb. f. Phot. u. Repr. **1906**. 473.
- 116) Sitzungsber. d. Kaiserl. Akad. d. Wiss. zu Wien, mathem.-naturw. Klasse **CXIV**. Abt. IIa. Juli 1905. — Diese Zeitschrift 1905. **III**. 329. — J. M. Eder, Handb. d. Phot. **1906**, I. T. 2. 277. — Phot. Korresp. **1905**. 425 u. 476; **1906**. 81, 134, 181 u. 231; **1907**. 79.
- 117) Eders Jahrb. f. Phot. u. Repr. **1906**. 380.
- 118) Phot. Korresp. **1907**. 55. — Eders Jahrb. f. Phot. u. Repr. **1907**. 359.
- 119) Eders Jahrb. f. Phot. u. Repr. **1907**. 363.
- 120) Ztschr. f. phys. Chemie **30**. 680.
- 121) S. Anm. 116.
- 122) Americ. Journ. of Science 1887. **33**. 349.
- 123) Ztschr. f. phys. Chemie **45**. 618.
- 124) Abhandl. d. naturw. Ges. Nürnberg 1904. **15**. 26.
- 125) Phot. Korresp. **1906** u. **1907**. — Lüppo-Cramer, Phot. Probleme **1907**. 193.
- 126) Ztschr. f. phys. Chemie **30**. 680.
- 127) Eders Jahrb. f. Phot. u. Repr. **1900**. 80. — S. weiter Anm. 113.
- 128) Eders Jahrb. f. Phot. u. Repr. **1896**. 55.
- 129) Chemistry of Phot. **1891**. 53.
- 130) Phot. Korresp. **1903**. 594.
- 131) W. A. 1898. **66**. 1162.
- 132) Diese Zeitschrift 1904. **II**. 290.
- 133) D. A. 1907. **22**. 199.
- 134) Diese Zeitschrift 1907. **V**. 183. — Phot. Korresp. **1907**. 509.
- 135) Proc. Roy. Soc. 1873. **27**. 291 u. 451. — Phil. Magaz. 1880. (5.) **5**. 61; **10**. 200.
- 136) Lüppo-Cramer, Phot. Probleme **1907**. 138.
- 137) Eders Jahrb. f. Phot. u. Repr. **1902**. 481.
- 138) Phot. Korresp. **1902**. 647. — Eders Jahrb. f. Phot. u. Repr. **1903**. 23. — J. M. Eder und E. Valenta, Beiträge zur Photochemie 1904. **II**. 168. — J. M. Eder, Handb. d. Phot. **1903**. III. 828.
- 139) Phot. Mitt. **1902**. 224.
- 140) Phot. Korresp. **1907**. 439.
- 141) S. Anm. 116.
- 142) H. W. Vogel, Handb. d. Phot. **1890**. I. 225; **1894**. II. 71.

(Fortsetzung folgt im nächsten Heft.)

## Untersuchungen über den roten Teil des mit Calciumchlorid erzeugten Bogenspektrums.

Von

C. F. O. Meisenbach.

Mit 1 Figur.

### Einleitung.

#### Frühere Arbeiten.

Der Ausbau der Spektrographie bringt neben den Versuchen, Gesetzmäßigkeiten in den einzelnen Spektren und Beziehungen zwischen verschiedenen Spektren aufzufinden, die Aufgabe mit sich, möglichst viele Spektren kennen zu lernen und sie bild- und zahlenmäßig festzuhalten. Die Genauigkeit, die hierbei durch direkte Beobachtung und Zeichnung erreicht werden kann, genügt schon lange nicht mehr; für die photographische Aufnahme dagegen versagte bis vor kurzem die Technik, wenn es sich um den orangen oder roten Teil eines Spektrums handelte. Zwar konnte man durch H. W. Vogel die Herstellung rotempfindlicher Platten; aber das Verfahren war umständlich und die Empfindlichkeit der Platten nur von kurzer Dauer. Seit kurzem bringt nun die Firma Wratten and Wainwright in Croydon, England, rotempfindliche Trockenplatten in den Handel, bei denen diese Nachteile wegfallen. Einem dankenswerten Vorschlage von Herrn Prof. Kayser folgend, unternahm ich mit Hilfe dieser Platten im hiesigen physikalischen Institute die Untersuchung des Calciumbogenspektrums vom Gelbgrünen bis zum Roten.

Von früheren Beobachtern ist vornehmlich das Linienspektrum des Calciums untersucht worden. Kirchhoff und Bunsen<sup>1)</sup> verfolgen in ihren Arbeiten spektralanalytische Zwecke, Mitscherlich<sup>2)</sup> glaubt gesetzmäßige Beziehungen zwischen den Banden der Calciumhaloide und den Atomgewichten angeben zu können. Huggins<sup>3)</sup> erwähnt das Auftreten von 2 oder 3 nebeligen, vielleicht auflösbaren Banden im roten Teile des Spektrums. Lecoq de Boisbaudran<sup>4)</sup> gibt die Lage von Banden im Flammen- und Funkenpektrum und sucht nachzuweisen, welche Banden dem Oxyd und welche dem Chlorid des Calciums zuzuschreiben sind. Zu ähnlichen Ergebnissen kommen Eder und Valenta.<sup>5) 6)</sup> Kayser und Runge<sup>7)</sup> haben bei ihren Untersuchungen des Linienspektrums einige Male

schwache Banden erhalten und gemessen, ihre Resultate aber nicht veröffentlicht. Auch Hagenbach und Konen<sup>8)</sup> bekommen Banden bei ihrer Aufnahme des Calciumbogenspektrums, ohne dieselben jedoch näher zu untersuchen.

### Eigene Untersuchungen.

#### Anordnung.

Zu meinen Untersuchungen benutzte ich ein großes Rowland'sches Konkavgitter von 6,6 m. Krümmungsradius und 16000 Linien pro inch = 6300 Linien pro Zentimeter in der Kruppschen Aufstellung;<sup>9)</sup> die Dispersion des Gitters ist so groß, daß 2 Linien, deren Wellenlängen sich nur um 1 Å unterscheiden, auf der photographischen Platte einen Abstand von 0,391 mm haben. Als Platten dienten, wie schon erwähnt, Colour Sensitive Plates, Pinacyanol bathed der Firma Wratten and Wainwright; in ihrer Behandlung und Entwicklung mit Glyin folgte ich dem Vorgange von Kochen.<sup>10)</sup> Photographiert wurde das Calciumspektrum in der I. Ordnung; das Bild des Bogens wurde mit einer Glaslinse auf den Spalt geworfen, wobei eine Lösung von Kaliumdichromat als Lichtfilter in den Gang der Strahlen gesetzt war. Bei einer Spannung von 220 Volt brannte der Bogen ruhig bei einer Stromstärke von 5 bis höchstens 8 Ampère. Um eine möglichst langdauernde Calciumfärbung des Bogens zu erzielen, wurde die untere positive Kohle tief ausgebohrt, mit Kaliumchlorid gefüllt, und dieses durch ein kurzes Schließen des Stromes zum Schmelzen gebracht, wobei es zum Teil in die Poren der Kohle eindrang. Dieser Vorgang wurde so oft wiederholt, bis die Poren keine Substanz mehr aufnahmen und diese infolgedessen nach dem Erkalten im Bohrloche zurückblieb und es ausfüllte. Die so zubereitete Kohle wurde zur Herstellung des Calciumbogens verwandt, und es war dann möglich, den Bogen mit kräftiger Calciumfärbung 10–15 Minuten ohne Unterbrechung brennen zu lassen und die Platte zu exponieren; die Expositionszeit betrug 4 Stunden.

Über den Rand des Calciumspektrums I. Ordnung wurde dann zwecks Ausmessung des Spektrums nach der Koinzidenzmethode das Eisenspektrum II. Ordnung überlagert, wobei das Bild des Bogens durch eine Quarzlinse auf den Spalt geworfen wurde; es genügte ein Expositionszeit von 3 Minuten. Das Ausmessen der Platten erfolgte auf der Kayerschen Teilmaschine des Institutes in üblicher Weise;<sup>11)</sup> die von mir benutzten Kayerschen Normalen

aus dem Bogenspektrum des Eisens<sup>12)</sup> führe ich zunächst in Tabelle I auf, um eine eventuelle spätere Umrechnung meiner Zahlen zu ermöglichen, und gehe dann zur Beschreibung des Spektrums über.

Tabelle I. Benutzte Eisennormalen.

2728,914	2807,087	2976,253	3059,202	3231,091
47,080	13,391	83,690	75,840	39,564
57,508	2907,630	94,554	91,687	53,043
62,125	41,462	99,630	3100,057	57,724
81,936	65,381	3009,690	25,770	3348,056
97,877	67,016	31,753	3200,595	55,355
2804,622	2970,223	3037,505	3216,057	3366,993

## Beschreibung des Spektrums.

Das von mir photographierte Spektrum zeigt außer dem Linienspektrum zwei Konglomerate von Banden. Das Linienspektrum führe ich in zwei Tabellen auf, von denen Tabelle II die Wellen-

Tabelle II. Linienspektrum des Calciums.

$\lambda$	$\frac{1}{\lambda} \cdot 10^{10}$	Breite in $\text{\AA}$	Abweichung		Bemerkungen
			Mittlere	Max.	
5513,172	1813838	—	0,001		
82,204	1791407	0,317	0,001		
89,002	1789228	0,485	0,002		
90,357	8795	0,315	0,002		
94,724	7398	0,418	0,001		
98,738	6117	0,372	0,001		
5601,533	5226	0,309	0,002		
03,093	4729	0,303	0,000		
5857,768	1707135	0,442	0,001		
67,875	4194	—	0,004		
6006,412	1664887	0,184	0,008		
6103,036	1638529	0,347	0,003		
22,529	3312	0,388	0,005		
61,592	1622957	—	0,004		matt
62,466	2727	0,409	0,001		
64,057	2308	—	0,008		matt
66,737	1603	—	0,010		matt
69,351	0916	0,211	0,008		
69,853	0784	0,249	0,002		
6439,395	1552941	0,462	0,008	0,011	unscharf n. Rot
50,143	0353	0,307	0,006	0,007	
55,898	1548971	0,229	0,009	0,012	
62,876	7300	0,432	0,007	0,011	unscharf n. Rot
71,973	5124	0,329	0,010	0,014	
94,108	1539857	0,399	0,007	0,009	unscharf n. Rot
99,966	8470	0,269	0,006	0,009	
6573,090	1521354	—	0,002	—	matt
6708,157	1490722	—	0,009	—	sehr matt
6718,025	1488533	0,263	0,002	—	

Tabelle III. Vergleich verschiedener Beobachtungen.

Meisenbach Bogen	Kayser u. Runge Bogen	Rowland Bogen	Thälén Bogen	Lehmann	Eder und Valenta Funke
5513,172	5513,07	5513,198	—		5513,120
82,204	82,16	82,198	5580,6		82,167
89,002	88,96	88,985	87,6		88,948
90,357	90,30	90,343	89,0		90,324
94,724	94,64	94,691	93,4		94,632
98,738	98,68	98,711	97,2		98,681
5601,533	5601,51	5601,505	5600,2		5601,475
03,093	03,06	03,083	01,7		5603,009
5857,768	5857,77	5857,674	5856,5		
67,875	67,94	67,785	—		
6006,412	—	—	—		
6103,036	6102,99	6102,937	6101,7		
22,529	22,46	22,434	21,2		
61,592	61,60	61,503	61,2		
62,466	62,46	62,390	—		
64,057	63,98	63,968	—		
66,737	66,75	66,651	65,5		
69,351	69,36	69,249	68,0		
69,853	69,87	69,778	68,7		
6439,395	6439,36	6439,293	6439,0		
50,143	49,99	50,033	49,0		
55,898	—	55,820	54,3		
62,876	62,75	62,784	61,3		
71,973	71,85	71,885	70,4		
94,108	93,97	94,004	92,2		
99,966	99,85	99,880	98,0	6508,02	
6573,090	—	6573,030?	—	71,93	
6708,157	—	—	—	6706,98	
6718,025	—	6717,940	6716,4	14,47	
			—	67,02	
			—	82,85	
			—	6838,50	
			6877,0	—	
			7131,2	—	
			7146,2	7146,45	
			99,3	99,83	
			7277,1	—	
			7323,0	7322,95	
				7600,74	
				12,34	
				8499,20	8498,32
				8543,08	8542,48
				8662,10	8662,42
					Hermann

langen  $\lambda$  nach meinen Messungen in  $\text{Å}$  sowie die zugehörigen Schwingungszahlen  $\frac{1}{\lambda} 10^{10}$  gibt, d. h. die Zahl der Schwingungen, welche die Lichtquelle macht, während das Licht sich um 1 m fortpflanzt; ferner bei den stärksten Linien ihre Breite in  $\text{Å}$  und außerdem als einen Maßstab für die erreichte Genauigkeit die mittlere

Abweichung des Wertes für  $\lambda$  von den gemessenen, zu seiner Berechnung benutzen; wurden hierbei mehr als zwei Werte in Betracht gezogen, so ist auch die maximale Abweichung angegeben. Tabelle III gibt eine Zusammenstellung von Messungen verschiedener Beobachter.<sup>7) 13) 14) 15) 8) 16)</sup> Nur die Linie 6006,412<sup>\*)</sup> findet sich bei diesen nicht vor; jedoch führt Huggins<sup>8)</sup> im Funkenspektrum bei 6002 und Kirchhoff<sup>17)</sup> ebenda bei 6003,1 eine Linie auf.

Die Bandenkonglomerate liegen von 5450—5570 und von 5920 bis 6370. Man sieht, daß hier eine große Anzahl teils nach Rot, teils nach Violett abgeschattierter Bandengruppen übereinander liegen, die teils gar nicht, teils stark aufgelöst sind. Dadurch kommt ein so verwirrtes Bild zustande, daß man die einzelnen Bandengruppen nur für ganz kurze Strecken als solche erkennen und messen kann und daher leider eine genauere Untersuchung der Struktur der Banden unmöglich wird.

Nach unseren sonstigen Kenntnissen über Bandenspektren läßt sich das Aussehen durch die Annahme erklären, daß hier zahlreiche Banden verschiedenen Ursprungs zusammenfallen. Man wird zunächst an Banden des Chlorids und des Oxyds denken müssen, aber es ist auch möglich, daß sich noch Banden des Metalls selbst dazu fügen. Lecoq de Boisbaudran hat in seinem Atlas<sup>4)</sup> auf Tafel XI das Flammenspektrum von Calciumchlorid mit und ohne Zufügung von Chlor veröffentlicht. Er gibt dabei auch die von mir beobachteten Banden, die freilich bei der von ihm benutzten kleinen Dispersion absolut anders aussehen. Aber er findet, daß bei Zufügung von Chlor Teile aus den Banden verschwinden, wodurch die Übereinanderlagerung wenigstens zweier Bandenarten erwiesen ist.

Die erste Bandenstelle bezeichnet Lecoq mit  $\beta$  bei dem ohne Zufügung von Chlor erzeugten Flammenspektrum; sie enthält nach ihm hauptsächlich 2 Bänder bei 5517 und 5543; nach der Zufügung von Chlor treten diese beiden Bänder wiederum auf, aber bedeutend schwächer. Eder und Valenta<sup>5)</sup> meinen, diese Gruppe gehöre nur zum Oxyd; sie messen 2 Banden bei 5517 und 5543,5, aber die veröffentlichte Photographie zeigt, daß die angewandte Dispersion durchaus ungenügend ist. Nach meiner Aufnahme erstreckt sich zwischen 5450 und 5570 eine Reihe von unzähligen feinen Linien, die nach der Mitte der Reihe hin im allgemeinen an

\*) Hier wie im folgenden bedeuten die Zahlen Wellenlängen in Ångströmeinheiten; bei der Beschreibung des Spektrums dienen sie gleichzeitig als Skala.



Intensität zunehmen; jedoch verschwinden diese Linien an einzelnen Stellen fast ganz, während sie andererseits in meist scharf begrenzten Gebieten, die hierdurch ein bandenförmiges Aussehen erhalten, gehäuft auftreten. Fehlstellen in der Breite von je etwa 2 Å liegen bei 5492, 5496, 5504. Häufungsstellen liegen von 5525,01—5527,23; von etwa 5528—5530,98, von 5534,50—5541,82 und von 5544,41 bis etwa 5550. Diese letzte Stelle ist wohl die von Eder und Valenta bei 5543,5 angegebene Bande. Außerdem wird die Reihe der dünnen Linien noch durch kräftigere Linien unterbrochen, die wohl als nicht aufgelöste Banden anzusehen sind. Tabelle IV enthält die kräftigeren Linien nebst kurzer Charakteristik, hierbei steigen die Intensitätsangaben von 1 für die geringste bis zu 4 für die größte Intensität, ohne Anspruch auf große Genauigkeit zu machen.

Tabelle IV.

$\lambda$	i	Bemerkungen	$\lambda$	i	Bemerkungen
5473,72	2		5507,52	2	
75,99	3	unscharf nach Violett	10,08	2	
83,41	3	" " "	10,80	3	unscharf nach Violett
89,96	2	scharf	11,68	3	" " "
90,74	1	} hierzwischen Fehlstelle	15,82	4	scharf
92,96	2		22,41	2	unscharf nach Rot
94,06	3		25,01	1	} hierzwischen Häufungs- stelle. Bandenkopf?
94,58	2	} hierzwischen Fehlstelle	27,23	2	
97,66	4		unscharf nach Violett	28,—	1
98,55	4	unscharf nach Rot (?)	30,98	2	} hierzwischen Häufungs- stelle
5500,39	3		34,50	2	
02,64	3	} hierzwischen Fehlstelle	41,82	2	} hierzwischen Häufungs- stelle. Bande
04,73	2		44,41	2	
5506,56	3		5550,—	1	

Die zweite weit charakteristischere Bandenstelle erstreckt sich von 5920—6370. Zunächst lasse ich in Tabelle V die überhaupt gemessenen Wellenlängen nebst Intensitätsangabe und kurzer Charakteristik der einzelnen Linien folgen.

Diese zweite Bandenstelle bezeichnet Lecoq<sup>4)</sup> mit  $\gamma \delta \alpha$  in dem ohne Zufügung von Chlor erzeugten Spektrum. Die von ihm angewandte kleine Dispersion gestattet hier noch weniger einen Vergleich mit meiner Aufnahme. Eder und Valenta<sup>5)</sup> geben einige Zahlen für diese Bandengruppe. Nach ihnen gehören zum Chlorid Banden bei 5934, 6044, 6069, 6183, 6202, 6322, 6349; dagegen zum Oxyd Banden bei 5983 und 6265. Eine Photographie ist nicht veröffentlicht; vermutlich war jedoch die Dispersion so klein,

Tabelle V.

$\lambda$	i	Bemerkungen	$\lambda$	i	Bemerkungen	
5934,30	4	K. unscharf n. Violett	5992,7	2		
34,93	1					
35,39	4		6003,43	2	} unscharf	
35,73	4	K. " " "	03,76	1		
36,82	4		04,02	2		
37,00	4	K. " " "	04,6	2		
38,25	4		05,1	2		
38,41	4	K. " " "	06,1	2		
39,94	4	K. " " "	06,412	2	z. Linienspektrum gehörig	
41,61	4	K. " " "				
43,38	3	K. " " "	73,04	4	} unscharf n. Violett	
43,96	2		74,07	4		
44,36	2		75,17	4		
44,81	2		76,59	4		
45,27	3	K.				
46,91	2		88,40	3	K. unscharf n. Violett breit	
47,28	3	K.	89,64	3	K. } Bandengruppe	
47,82	1		90,37	3		
48,29	1		91,10	3		
48,93	2		91,91	3		
49,41	3	K.	92,80	3		
49,83	1					
50,23	1		97,01	4	} unscharf n. Violett } Doppel-	
50,59	1		97,59	4		linie
51,12	1		98,19	4		} Doppel-
51,37	2		98,60	4		
51,67	3	K.	6103,036	2	z. Linienspektrum gehörig	
52,06	1		13,73	2	K. unscharf n. Rot?	
52,61	1		14,4	2	K. " " " ?	
53,13	2		20,95	2		
53,61	2		22,529	2	z. Linienspektrum gehörig	
54,05	3	K.	27,7	3	unscharf n. Rot	
55,70	1		28,7	3		
56,01	2		61,592		} Linienspektrum	
56,55	3	K.	62,466			
56,99	2		64,057			
57,41	1		66,737			
58,44	1		69,351			
58,91	2		69,853			
59,28	3	K.				
59,85	2					
62,2	2	K.?	71,55	2		
65,5	2	K.?	72,7	3	} breit	
69,-	1	K.?	75,37	3		
73,9	2	K.?	78,1	2		
78,3	3	K.?				
			79,42	3	K. breit	
83,46	3	} breit } Bande bis 5992,7	79,90	1	K.	
84,20	3			80,43	2	K.
84,63	3			81,02	2	K.
85,69	3			81,55	3	K.
86,20	3			82,25	3	K.
86,88	2			82,97	3	K.
87,85	2			83,86	4	K.
5992,-	2		unscharf	6184,96	3	} Bandengruppe

$\lambda$	i	Bemerkungen	$\lambda$	i	Bemerkungen	
6185,52	2	Doppellinie?	6213,69	1		
85,95	2		14,84	1		
86,8	3	Bande?	16,61	2	unscharf n. Violett	
89,3	1		19,—		K. } Bande?	
90,2	1		24,67	2		
90,65	1				36,04	
92,76	2					2
93,62	3				2	
95,00	2		unscharf	37,36	2	
95,32	2		"	46,61	2	unscharf n. Violett
6205,72	4		K.	48,31	3	" " "
06,06	1		K.	49,51	3	" " "
06,48	2	K.			51,—	
06,96	2	K.	59,45	3		K. } Bande
07,55	3	K.			61,36	
08,21	3	K.	62,13	3		} Doppellinie
08,97	3	K.			76,5	
09,81	3	K.	6278,00	2		K. } Bande
10,74	4	K.				
6211,77	4	K.				

daß ein ins Einzelne gehender Vergleich mit meiner Aufnahme unmöglich ist. Aber es scheint mir zweifellos, daß ihrer ersten und dritten bis fünften Chloridbande meine aufgelösten Banden bei 5934, 6073, 6179 und 6205 entsprechen; dem ersten Oxydband entspricht wohl mein Band von 5983—5992.

Unter Zugrundelegung der Tabelle V und der beigegebenen Abbildung stellt sich das Bandenkonglomerat wie folgt dar: Etwa bei 5920 beginnt dasselbe mit einem fast kontinuierlichen Grunde, der aus dicht nebeneinander gelagerten dünnsten Linien besteht. Bei 5934 fängt eine erste, nach Rot laufende Gruppe von Banden an, deren Köpfe sich bis 5978 verfolgen lassen; ihr Abstand nimmt nach Rot hin zu, ihre Intensität ab. Von der sechsten oder siebenten Bande an zeigt sich ganz deutlich Auflösung der Banden in Linien, von denen ich einen Teil gemessen und in der Tabelle angegeben habe. Jede Bande ist nach Violett hin abgeschattiert. Die Linien sind nicht sehr scharf, und es sind nur so wenige vorhanden bis zur nächsten Kante, höchstens fünf, daß man die Struktur der einzelnen Banden nicht untersuchen kann. Die Abschattierung scheint aber mehr durch Abfall der Intensität von der Kante aus als durch wachsenden Abstand der Linien hervorgebracht zu werden. Das Ende dieser Bande läßt sich nicht angeben, da sich hinter 5978—6006 eine Anzahl stärkerer Linien auf dieselbe auflagert; 15 von diesen sind in der Tabelle enthalten. Bei 6006,412 erscheint



Photographie der zweiten Bandenstelle.

dann eine Linie, die ich wegen ihres Aussehens dem Linienspektrum des Calciums zuschreibe. Von dieser Linie an nach Rot zu folgt wieder ein fast kontinuierlicher, allmählich stärker werdender Grund, der von dünnen Linien gebildet wird; bei 6057 und bei 6067 rücken diese Linien besonders nahe zusammen, so daß wir hier Häufungsstellen erhalten. Dieser Grund wird von 6073—6076 unterbrochen durch eine Gruppe von vier nach Violett zu unscharfen Linien, die ich als wenig dispergierte Banden auffasse. Dann folgt von 6088 bis 6093 eine nach Rot zu laufende Bandengruppe; nur die beiden Köpfe 6088,40 und 6089,64 sind deutlich nach Violett abschattierte Banden. Bei 6097 und 6098 hebt sich hierauf je eine Doppellinie kräftig vom lichtschwachen Untergrunde ab. Dann treten die zum Linienspektrum gehörigen Linien 6103; 6122,5 und die ganze Linien-  
gruppe von 6161—6169 aus dem Grunde hervor, der etwa von 6109 an stärker wird und einzelne seiner Linien zu messen gestattet; von 6113—6115 glaube ich eine nach Violett laufende Gruppe von fünf Banden annehmen zu dürfen; jedoch konnte ich nur die Wellenlänge der beiden stärksten, am violetten Ende liegenden Köpfe bestimmen. Eine nach Rot laufende Gruppe von Bandenköpfen, die ihrerseits nach Violett schattiert sind, folgt nun von 6179—6183,86; nach einigen weiteren Linien scheint zwischen 6189 und 6194 eine nach Rot laufende Bandengruppe zu liegen. Weiterhin kann man von 6205—6212 zehn nach Violett schattierte kräftige Bandenköpfe messen, die eine nach Rot laufende

Bandengruppe bilden. Dieses Band wiederholt in kleinerem Maßstabe das Bild der ersten Bandengruppe bei 5934. Dann verläuft das Bandenkonglomerat als allmählich schwächer werdender Untergrund bis zu seinem Ende bei etwa 6370; einige deutlicher hervortretende Linien sind in der Tabelle angegeben. Eine schwache Bande mit dem Kopfe 6224,67 scheint bei 6219 zu enden; weiterhin hebt sich eine Gruppe von drei nach Violett schattierten Linien

Tabelle VI.

Bandengruppe	$a$	$2b$	Nicht benutzt bei der Berechnung
I	16864,42	-0,3460	9, 23, 24, 25
II	16433,23	-0,1410	12
III	16190,93	-0,0963	20
IV	16115,12	-0,2314	—

Tabelle VII. Bande I.

$n$	$\lambda$	$\frac{1}{\lambda} \cdot 10^8$ gemessen	$\frac{1}{\lambda} \cdot 10^8$ berechnet	Differenz gem. — ber.
9	5934,30	16851,19	16850,41	0,78
10	35,73	47,14	47,12	0,02
11	37,00	43,52	43,49	0,03
12	38,41	39,53	39,51	0,02
13	39,94	35,18	35,18	0,00
14	41,61	30,47	30,51	-0,04
15	43,38	25,44	25,50	-0,06
16	45,27	20,09	20,13	-0,04
17	47,28	14,41	14,42	-0,01
18	49,41	08,38	08,37	0,01
19	51,67	02,00	01,97	0,03
20	54,05	16795,29	16795,22	0,07
21	56,55	88,25	88,13	0,12
22	59,28	80,54	80,69	-0,15
23	62,2	72,33	72,90	-0,57
24	65,5	63,05	64,77	-1,72
25	5969,—	16753,22	16756,30	-3,08

deutlich vom Grunde ab bei 6246—6250. Von 6251 an tritt nochmals ein Intensitätsmaximum auf, das bei 6259 scharf abgegrenzt ist und auch wohl als Bande aufgefaßt werden darf. Nach einer kräftigen Doppellinie bei 6262 folgen noch mehrere schwache Banden, von denen die stärkste bei 6276,5 endende ihren Kopf bei 6278,00 hat.

Die Struktur einiger Banden; das Deslandressche Gesetz.

Nach Deslandres' lassen sich die Schwingungszahlen der Linien einer aufgelösten Bande und ebenso diejenigen der Kanten einer

Gruppe von Banden<sup>19)</sup> nahezu durch die Formel  $N = a + bn^2$  wiedergeben, wo  $a$  und  $b$  Konstante sind,  $n$  die Ordnungszahl einer beliebigen Bandenlinie, bzw. eines Kopfes in einer Gruppe ist, und

Tabelle VIII. Bande II.

$n$	$\lambda$	$\frac{1}{\lambda} \cdot 10^8$ gemessen	$\frac{1}{\lambda} \cdot 10^8$ berechnet	Differenz gem.-berechn.
11	6088,40	16424,69	16424,70	-0,01
12	[88,97]	—	23,08	—
13	89,64	21,33	21,32	0,01
14	90,37	19,37	19,41	-0,04
15	91,10	17,41	17,37	0,04
16	91,91	15,21	15,18	0,03
17	6092,80	16412,82	16412,86	-0,04

Tabelle IX. Bande III.

$n$	$\lambda$	$\frac{1}{\lambda} \cdot 10^8$ gemessen	$\frac{1}{\lambda} \cdot 10^8$ berechnet	Differenz gem.-berechn.
13	6179,42	16182,75	16182,80	-0,05
14	79,90	81,50	81,50	0,00
15	80,43	80,11	80,10	0,01
16	81,02	78,55	78,61	-0,06
17	81,55	77,17	77,02	0,15
18	82,25	75,34	75,34	0,00
19	82,97	73,47	73,55	-0,08
20	6183,86	16171,13	16171,68	-0,55

Tabelle X. Bande IV.

$n$	$\lambda$	$\frac{1}{\lambda} \cdot 10^8$ gemessen	$\frac{1}{\lambda} \cdot 10^8$ berechnet	Differenz gem.-berechn.
3	6205,72	16114,17	16114,08	0,09
4	06,06	13,27	13,27	0,00
5	06,48	12,19	12,23	-0,04
6	06,96	10,94	10,95	-0,01
7	07,55	09,42	09,45	-0,03
8	08,21	07,70	07,71	-0,01
9	08,97	05,73	05,75	-0,02
10	09,81	03,54	03,55	-0,01
11	10,74	16101,14	01,12	0,02
12	6211,77	16098,47	16098,46	0,01

$N$  die zugehörige Schwingungszahl bedeutet. Der Kopf der Bande hat die Schwingungszahl  $a$ , die zweiten Differenzen der Schwingungszahlen sind gleich  $2b$ .

Vier der von mir beobachteten Bandengruppen lassen sich durch die Formel darstellen, nämlich die Gruppen:

I	zwischen	5934	und	5969,
II	„	6088	„	6093,
III	„	6179	„	6184,
IV	„	6205	„	6212.

Zunächst berechnete ich aus je drei Schwingungszahlen die zugehörigen Ordnungszahlen und dann mittels der Methode der kleinsten Quadrate die Konstanten  $a$  und  $b$ ; die Schwingungszahlen, deren Benutzung mir hierbei nicht angebracht erschien, sind in der Tabelle VI neben den Konstanten  $a$  und  $2b$  angegeben. Die Tabellen VII—X zeigen den Verlauf der vier Gruppen; sie enthalten außer den Ordnungszahlen und den Wellenlängen ( $\lambda$ ) der Köpfe die zugehörigen — gemessenen — und die aus der Formel berechneten Schwingungszahlen pro Zentimeter ( $\frac{1}{\lambda} \cdot 10^8$ ), sowie die Differenz beider.

### Literatur.

- 1) Kirchhoff und Bunsen, Chemische Analyse durch Spektralbeobachtungen. Pogg. Ann. 110. 1860. — Bunsen, Spektralanalytische Untersuchungen. Pogg. Ann. 155. 1875.
- 2) Mitscherlich, Über die Spektren der Verbindungen und der einfachen Körper. Pogg. Ann. 121. 1863.
- 3) Huggins, On the spectra of some of the chemical elements. Phil. Trans. 154. 1864.
- 4) Lecoq de Boisbaudran, Spectres lumineux. Text und Atlas. Paris 1874.
- 5) Eder und Valenta, Beiträge zur Photochemie und Spektralanalyse. Wien 1903. p. 91.
- 6) Ebenda, p. 333.
- 7) Kayser und Runge, Über die Spektren der Elemente, IV. Berlin 1891.
- 8) Hagenbach und Konen, Atlas der Emissionsspektren der meisten Elemente. Jena 1905.
- 9) Konen, Über die Kruppsche Gitteraufstellung. Ztschr. f. wiss. Phot. 1903.
- 10) Kochen, Der rote Teil des Eisenspektrums. Inaug.-Diss., Bonn 1907.
- 11) Kayser, Handbuch der Spektroskopie I.
- 12) Kayser, Normalen aus dem Bogenspektrum des Eisens. Ann. d. Physik, 3. 1900.
- 13) H. A. Rowland, A preliminary table of the solar spectrum wave-lengths. Chicago 1896.
- 14) R. Thalén, Nova acta reg. soc. sc. Upsal. (3) 12. 1—49. 1884.
- 15) H. Lehmann, Photographie der ultraroten Spektren der Erdalkalimetalle. Ann. d. Physik (4) 8. 1902.
- 16) H. Hermann. Inaug.-Diss., Tübingen 1904.
- 17) Kirchhoff. Abhandl. d. Berl. Akad. 1861 und 1863.

18) Deslandres, Spectre du pôle négatif de l'azote. Loi général de répartition des raies dans les spectres de bandes. C. R. **103**, 1886.

19) Deslandres, Loi de répartition des raies et des bandes commune à plusieurs spectres des bandes. Analogie avec la loi de succession des sons d'un corp solide. C. R. **104**, 1887.

### Beiträge zur Photochemie.

#### Ergänzende Bemerkung zu der Abhandlung:

#### Anwendung der Thermodynamik auf photochemische Systeme.<sup>1)</sup>

Von Max Trautz.

Im folgenden soll eine noch allgemeinere Formulierung der photochemischen Geschwindigkeitsgleichung (27)<sup>2)</sup>

$$\frac{d \ln C_B}{dt} - 2 \frac{d \ln C_A}{dt} = \mathcal{J}_0 \cdot \kappa \cdot D \cdot \frac{T_1 - T}{R T_1 T} \cdot C_A \quad (27)$$

gegeben werden, die übrigens meiner früheren Abhandlung nichts prinzipiell Neues zufügt. In (27) waren  $C_A$  und  $C_B$  die Konzentrationen der Gase  $A$  und  $B$  im Zeitelement  $dt$ ,  $\mathcal{J}_0$  die eingestrahlte Lichtintensität,  $\kappa$  die Absorptionskonstante,  $D$  die Schichtdicke der Flächeneinheit des Systems (da nur diese betrachtet wird, gleichzeitig das Volum  $V$  des Systems),  $T$  seine Körpertemperatur,  $T_1$  die Strahlungstemperatur,  $R$  die Gaskonstante. Dabei galt die Voraussetzung, daß im Zeitelement  $dt$  [in Gl. (27) während der Reaktion, in (34) gerade beim stationären Zustand] im System gerade eben 2 Mol  $A$  und 1 Mol  $B$  vorhanden seien; so wurden besonders übersichtliche Gleichungen erhalten. Verläßt man die Voraussetzung und nimmt  $m$  Mol  $A$ ,  $n$  Mol  $B$  an, wo  $m$  und  $n$  schließlich noch von der Zeit abhängen, so wird aus (27)

$$n \frac{d \ln C_B}{dt} - m \frac{d \ln C_A}{dt} = \mathcal{J}_0 \cdot \kappa \cdot D \cdot \frac{T_1 - T}{R T_1 T} C_A \quad (27b)$$

aus der kinetischen Endgleichung (33) wird

$$\frac{d C_B}{dt} = \frac{K_1 C_A}{V} + k_1 C_A^2 - k_2 C_B = \frac{\mathcal{J}_0 \cdot \kappa \cdot (T_1 - T)}{R T_1 T} C_A + k_1 C_A^2 - k_2 C_B \quad (33a)$$

und damit wird aus der „Gleichgewichts“-Gleichung (34)

$$\frac{K_1 C_A}{k_1 V C_B} + \frac{C_A^2}{C_B} = \frac{k_2}{k_1} = \frac{\mathcal{J}_0 \cdot \kappa \cdot (T_1 - T)}{R T_1 T \cdot k_1} \cdot \frac{C_A}{C_B} + \frac{C_A^2}{C_B} \quad (34a)$$



Die Übereinstimmung von (33a) mit den Messungen von Luther und Weigert<sup>4)</sup> springt in die Augen, desgleichen die äußerst einfache Erweiterung des Massenwirkungsgesetzes.

Bei dieser Gelegenheit möchte ich nicht unterlassen, auf die Übereinstimmung meiner Grundannahmen mit denen von Warburg<sup>5)</sup> hinzuweisen. Leider war mir die Arbeit dieses Forschers bei dem am 3. Januar 1908 erfolgten Abschluß der meinen ebenso, wie die von W. Wien<sup>6)</sup> aus dem Jahre 1894 unbekannt. Letztere konnte ich wenigstens bei der Korrektur noch zitieren.

Wenige Wochen nach Abschluß meiner Arbeit, am 24. Januar 1908, hat endlich A. Byk<sup>7)</sup> in der Deutschen Physikalischen Gesellschaft Folgerungen auf Grund der Warburgschen Ansichten gezogen. Sie führten zwar zu Formeln, die wegen der Vernachlässigung der Inhomogenität und aus anderen Gründen von den meinen erheblich verschieden, komplizierter sind, doch freue ich mich, feststellen zu können, daß unsere Resultate im Hauptpunkt, der unabhängigen Formulierung von Licht- und Dunkelreaktion durchaus übereinstimmen.

Man wird aus den angeführten Gleichungen ersehen, daß sie sehr einfach sind, eine definierte Reaktionsordnung ergeben, auch für die Lichtreaktion, und was mir für ihre Verwendung im Gegensatz zu den Bykschen Gleichungen sehr wesentlich erscheint, sie sind (vgl. 33a) integrierbar und dazu noch sehr einfach integrierbar.

---

### Anmerkungen.

1) M. Trautz, Ztschr. f. wiss. Phot. **6**. 169—194. 1908.

2) l. c. S. 181.

3) l. c. S. 171. Gleichung (3) fehlt auf der rechten Seite  $Q$  infolge Druckfehlers.

4) R. Luther und F. Weigert, Ztschr. phys. Ch. **51**. 297—328; **53**. 387. 1905.

5) Warburg, Ber. d. D. Phys. Ges. **5**. 753. 1907. (13. Dez.)

6) W. Wien, Wied. Ann. **52**. 132—165. 1894.

7) A. Byk, Verh. d. D. Phys. Ges. **10**. 67—77. 1908. (24. Jan.); und später Ztschr. phys. Ch. **62**. 454—492. 1908.

Physikalisch-Chemisches Institut von Prof. G. Meyer,  
Universität Freiburg i. B., 11. Mai 1908.

(Eingegangen am 13. Mai 1908.)

## Referate.

## Bücherbesprechungen.

**Hans Schmidt.** Photographisches Hilfsbuch für ernste Arbeit.

II. Teil: Vom Negativ zum Bild. 226 S. Berlin, G. Schmidt, 1907.

Der im Jahre 1905 erschienene erste Teil des Werkes bildete eine recht wertvolle Ergänzung zu den Lehrbüchern der Photographie, indem er zahlreiche, in den einführenden Werken meist fehlende Kunstgriffe, spezielle Methoden und Vorsichtsmaßregeln schilderte. Von dem gleichen Gesichtspunkt aus ist der zweite Teil verfaßt, der sich mit dem Positivprozeß, der Vergrößerung und der Fertigstellung der Bilder beschäftigt. Die Ausführungen sind klar und sachlich; das Material ist reichhaltig, ohne Nebensächliches zu bringen. Das Buch wird ohne Zweifel der Absicht des Verf. entsprechend dazu beitragen, „das große Heer der unrationell oder unwissentlich falsch oder unachtsam Arbeitenden zu verringern“.

Karl Schaum.

**Camille Poulenc.** Les produits chimiques purs en photographie. 159 S. Paris, Ch. Mendel.

Das Buch ist vornehmlich für den nicht chemisch vorgebildeten Fach- oder Amateurphotographen bestimmt und soll ihm die Eigenschaften, die Anwendung und die Aufbewahrung der Präparate erläutern, sowie ihre Identifizierung und die Erkennung von Verunreinigungen ermöglichen. Die knapp gehaltenen Schilderungen sind leichtverständlich und sachlich; die neben den modernen Formeln angeführten verständlichen Symbole (wie  $\text{NaO} \cdot \text{CO}_2 = 53$ ) sollten nur noch in geschichtlichen Werken zu finden sein.

Karl Schaum.

**George E. Brown.** The British Journal Photographic Almanac. 1908. 1380 S. London, H. Greenwood.

Der umfangreiche, mit guten Kunstbeilagen ausgestattete Band enthält ausführliche Fortschrittsberichte, darunter vornehmlich eine vom Herausgeber verfaßte Darstellung der Farbenphotographie nach Lumière und nach Warner-Powrie.

Karl Schaum.

**Fritz Hoppe.** Wie stellt man Projekte, Kostenanschläge und Betriebskostenberechnungen für elektrische Licht- und Kraftanlagen auf? 4. Aufl. 439 S. Leipzig, J. A. Barth, 1907.

Das innerhalb weniger Jahre in vier Auflagen erschienene reichhaltige und auf gründlichster Erfahrung des bekannten Verf. basierende Werk zeichnet sich, wie schon der Titel erkennen läßt, ganz besonders dadurch aus, daß es nicht lediglich die Anschaffungskosten, sondern auch die voraussichtlichen Betriebskosten und Rentabilitäten berücksichtigt, deren Außerachtlassung bei Entwürfen schon manchen zur Bevorzugung der bei der Anschaffung, nicht aber im Betrieb billigsten Anlage verleitet hat. Das für Käufer und Verkäufer gleich nützliche Buch wird sich auch bei Institutsanlagen als trefflicher Ratgeber erweisen.

Karl Schaum.

# Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie

VL. Band.

1908.

Heft 8.

## Beitrag zur Kenntnis des Solarisationsphänomens und weiterer Eigenschaften des latenten Bildes.

Von

A. P. H. Trivelli.

Mit 16 Figuren.

(Fortsetzung und Schluß.)

### c) Der Einfluß des freigewordenen Halogens auf die photochemische Zerlegung des Silberhaloids.

Einen ganz andern Gesichtspunkt für die Auffassung der progressiven photochemischen Zerlegung der Silberhaloide gab H. Lugin.<sup>143)</sup> Er teilte mit, daß bei intensiver Belichtung eine verhältnismäßig größere Quantität des gebildeten Silbersubhaloids unter dem Einfluß des steigenden Halogendruckes dem Silberhaloid die Fähigkeit nimmt, Keimpunkte für die Metallabscheidung zu geben, und daß also halogenabsorbierende Substanzen (chemische Sensibilisatoren) das beste Mittel sind, den Halogendruck möglichst niedrig zu halten und dadurch die Solarisation zu verhindern. Er betrachtet also die Solarisation als eine Erscheinung der Verhinderung der Keimbildung. Sein Ausspruch: „Oft wird man den Beginn der Solarisation dadurch hinausschieben können, daß man kleinere Blenden wählt und dafür die Expositionszeit verlängert,“ wird bei Jodsilber-Gelatine bestätigt.<sup>144)</sup>

Doch ist dieser Satz, daß die Halogenabsorption die Solarisation verhindert, im Widerspruch mit dem Vorangehenden. Ich habe darum diese Frage näher untersucht.

Das Silberhaloid wird zerlegt durch die Einwirkung des Lichtes, aber ein blanker Silberstab in dem Lichte dampfförmigem Halogen ausgesetzt, verbindet sich damit zu Halogensilber. In Gegenwart eines Überschusses von Halogen zersetzt sich also anscheinend das Silberhaloid nicht.

Eine hochempfindliche Bromsilber-Gelatineplatte, welche teilweise mit Kollodium übergossen war, wurde dem direkten Tageslichte ausgesetzt. Dabei wurde beobachtet, daß die photochemische Zersetzung unter dem Kollodium gegenüber derjenigen der freien Oberfläche bedeutend zurückblieb und sogar nach wochenlangem Belichtung nicht nennenswert zugenommen hatte. Die violettbraune Verfärbung zeigte sich nur an der freien Oberfläche und konnte durch vorsichtiges Abschürfen entfernt werden. Eine Platte, zu gleicher Zeit von der Glasseite belichtet, zeigte ebenso ein Zurückbleiben beim photochemischen Zersetzungsprozeß und hart an dem Glase bleibt das Bromsilber augenscheinlich fast unverändert. Die Diffusionsverhinderung des Halogens arbeitet also der Zersetzung entgegen. Beim Übermaße freigewordenen Halogens findet die umgekehrte Reaktion statt, was vollkommen in Übereinstimmung ist mit dem Rückgang des latenten Bildes bei Bromsilber durch Bromwasser, wie Lüppo-Cramer<sup>145)</sup> fand.

Die Diffusion des freigewordenen Halogens wird in der Reihe: Chlor, Brom, Jod stets in verringertem Maße stattfinden wegen der Steigerung im Atomgewicht.

Der H. Lugginsche Satz muß also in dem Sinne geändert werden, daß bei einer bestimmten Lichtintensität die progressiven und die regressiven Reaktionen in einen Gleichgewichtszustand geraten, der nur durch Halogenverlust überschritten wird. (Absorption durch die chemischen Sensibilisatoren und Diffusion.)

Dasselbe wurde schon früher in anderer Weise von J. Precht<sup>146)</sup> gesagt: „Aus dem Massenwirkungsgesetz ergibt sich mit Notwendigkeit die Anschauung, daß die Abspaltung von Brom aus Bromsilber im Licht schließlich einen Gleichgewichtszustand erreichen muß, bei dem die Reaktion nicht mehr fortschreitet.“

Hiermit können die Abweichungen<sup>147)</sup> von der Reziprozitätsregel von R. Bunsen und H. Roscoe<sup>148)</sup> erklärt werden, wozu auch die soeben zitierten Erscheinungen bei Jodsilber-Gelatine gehören und der folgende merkwürdige Fall.

Während nach E. Englisch<sup>149)</sup> und Lüppo-Cramer<sup>150)</sup> die zweite Umkehrung der Solarisation bei Exposition der Platte im intensiven Sonnenlicht leicht auftritt, konnten A. und L. Lumière<sup>151)</sup> bei 1048000000 maliger Überbelichtung noch nicht einmal den zweiten neutralen Zustand Janssens erreichen.

Dies stimmt überein mit den Beobachtungen von Michalke,<sup>152)</sup> W. Abney<sup>153)</sup> und K. Schwarzschild,<sup>154)</sup> daß von der ein-

gestrahlten Energie um so weniger für den photochemischen Prozeß verwertet wird, je langsamer die Energie zuströmt, was nach obenstehendem jetzt nur als scheinbar aufgefaßt werden kann.

#### d) Die Entwicklung.

Zur Kenntnis des latenten Bildes kommt man durch die Entwicklung. Während die Belichtung eine Zersetzung des Silberhaloids verursacht mit quantitativ zunehmendem Silbersubhaloidgehalt, tritt beim Entwickeln nach einem gewissen Belichtungsmaximum eine Verringerung der Entwicklungsfähigkeit auf. Das Solarisationsphänomen ist also in dem Sinne eine Entwicklungserscheinung, daß die Entwicklung durch die veränderten Eigenschaften des latenten Bildes<sup>156)</sup> eine daraus hervorgehende Veränderung zeigt. Zur Erklärung der Solarisation ist also die Kenntnis des Wesens der Entwicklung nötig. Ohne dies bleibt die Solarisation ein unlösliches Problem.

Man unterscheidet zweierlei Entwicklungsmethoden: die physikalische und die chemische.<sup>156)</sup> Die physikalische Entwicklung kennzeichnet sich durch einen Niederschlag einer reduzierten Silberverbindung aus dem Entwickler auf dem belichteten Silberhaloid; die chemische durch eine Reduktion des belichteten Halogensilbers selber.

Von W. Ostwald,<sup>157)</sup> K. Schaum und W. Braun<sup>158)</sup> wurde vorausgesetzt, daß die Reduktion des Bromsilbers bei der chemischen Entwicklung erst dadurch zustande kommt, daß eine minimale Quantität Bromsilber in Auflösung geht als positives Silber- und negatives Haloid-Ion, wonach sich die reduzierte Substanz auf den Keimen niederschlägt. Es gelang Lüppo-Cramer<sup>159)</sup> zu zeigen, daß eine Anzahl Entwicklungsprozesse, die man früher für rein chemisch verlaufend ansah, nicht nur im Wesen wirklich physikalisch stattfanden, sondern daß jede chemische Entwicklung teilweise auch physikalisch geschah. Erst W. Scheffer<sup>160)</sup> zeigte durch eine mikroskopische Untersuchung, daß die ganze chemische Entwicklung im Wesen physikalisch stattfand, d. h. durch Molekular-Attraktion zwischen dem reduzierten Silberhaloid, der reduzierten Nährsubstanz, und den Keimen, welche durch die Belichtung entstanden sind und nach der gegebenen Theorie aus Silberhaloid bestehen. Hiermit ist also die veränderte Struktur der belichteten Bromsilber-Gelatineplatte vor und nach der Entwicklung erklärt.<sup>161)</sup>

Nichtsdestoweniger zeigt die Entwicklung der photographischen Platte nach der sogenannten chemischen Methode wirklich einen

Unterschied gegenüber der physikalischen. Lüppo-Cramer<sup>162)</sup> gelang es zu zeigen, daß die Bildsubstanz bei einer sogenannten chemisch entwickelten Platte neben gewöhnlichem Silber bei der Reduktion noch ein Zwischenprodukt enthalten muß. Es liegt nahe, in Analogie mit dem bei der Wirkung von Licht, Stannochlorid u. a. beinahe stets von Silberhaloid über Subhaloid zu Silber führenden Reduktionsprozeß anzunehmen, daß auch bei der sogenannten chemischen Entwicklung die Reduktion ebenso verläuft.<sup>163)</sup> Es stellt sich dann heraus, daß man zwischen der chemischen und physikalischen Entwicklung den Unterschied hat, daß bei ersterer das Subhaloid schwerer aufgelöst wird (wodurch keine vollkommene Reduktion stattfinden kann) als bei letzterer. Zu gleicher Zeit ist hiermit das bei den verschiedenen Entwicklern mehr oder weniger starke Zurückgehen des entwickelten Bildes im Fixierbad verständlich, was dem bei den Auskopierpapieren mit Silberhaloid analog ist.<sup>164)</sup>

Hiermit wird noch ein anderer scheinbarer Widerspruch erklärt. Sehen wir bei Chlorsilber eine geringere und bei Bromsilber eine größere Lichtempfindlichkeit auftreten, mit andern Worten, findet quantitativ dieselbe photochemische Zersetzung bei Bromsilber mit einer geringeren Lichtenergieabsorption statt als bei dem Chlorsilber, so sieht man andererseits bei der Schwärzungszunahme mit der Entwicklung, daß gerade das Umgekehrte stattfindet, worauf H. und R. E. Liesegang,<sup>165)</sup> E. König<sup>166)</sup> und Lüppo-Cramer<sup>167)</sup> hingewiesen haben. Bedenkt man, daß Chlorsilber eine höhere Lösungsfähigkeit bzw. die Fähigkeit besitzt, eine größere Anzahl Ionen in Lösung zu bringen als das Bromsilber, dann ist es verständlich, daß die Reduktion quantitativ in größerem Maße in der Zeiteinheit stattfinden kann, obgleich das Chlorsilber eine stabilere Verbindung ist als das Bromsilber.

Beim Jodsilber sehen wir dasselbe noch besser. Die Entwicklungsfähigkeit bzw. Löslichkeit ist dabei noch geringer, was mehrfach zu der unmotivierten Schlußfolgerung Veranlassung gegeben hat zu sagen, daß Jodsilber weniger lichtempfindlich ist als Bromsilber, während man doch bei der Daguerreotypie und dem nassen Kollodionsprozeß gerade das Umgekehrte beobachtet; dabei wird die Nährsubstanz für die Entwicklung von außen zugeführt. Lüppo-Cramer<sup>168)</sup> konnte denn auch Entwickler wie Amidol-Kaliumkarbonat, Triamidophenol, Diamidoresorcin und Triamidoresorcin, welche bei Bromsilber-Gelatine eine viel zu große Reaktionsgeschwindigkeit zeigen, noch bei Jodsilber-Gelatine gebrauchen.

Die höhere Lichtempfindlichkeit, welche man bei Jodbromsilberplatten den Bromsilberplatten gegenüber hat, wodurch die dunkelsten Teile des Bildes besser durchgearbeitet erhalten werden, kann also gänzlich der schnelleren Keimbildung des Jodsilbers zugeschrieben werden, indem das Bromsilber als Nährsubstanz für den Entwickler Dienst leistet. Dieses ist noch weiter aus der optischen Sensibilisation von Jodbromsilber-Gelatineplatten ersichtlich. Während das Bromsilber sich sehr gut farbenempfindlich machen läßt, scheint dieses mit Jodsilber nicht der Fall zu sein, worauf J. M. Eder,<sup>169)</sup> Lüppo-Cramer<sup>170)</sup> und andere mehr hingewiesen haben. Doch lassen beide sich von den optischen Sensibilisatoren färben, aber die Jodbromsilberplatte verhält sich dabei mehr wie eine Jodsilberplatte.

e) Die Silbersubhaloide des latenten Bildes.

Gelegentlich der 79. Versammlung Deutscher Naturforscher und Ärzte 1907 in Dresden, ist von W. Scheffer<sup>171)</sup> eine Solarisationstheorie mitgeteilt worden, welche auf seinen mikroskopischen Untersuchungen<sup>172)</sup> begründet, die Solarisation erklärt.

Beim Entwickeln der belichteten Bromsilber-Gelatineplatte schicken bestimmte Körner (Ausgangskörner) Keime aus, auf denen die reduzierte Substanz sich festsetzt, dadurch daß andere Körner (Nährkörner, früher Lösungskörner genannt) in dem Entwickler gelöst werden und das Anwachsen der Keime verursachen. In einer sehr stark belichteten Emulsion „explodieren“ zu viel keimgebende Körner und bleiben nicht hinreichend Nährkörner übrig, so daß kein Bild von genügender Dichtigkeit entstehen kann. Diese Theorie beruht also auf dem Übergang von Nährkörnern in keimgebende durch die Belichtung oder besser gesagt von Silberhaloid in Silber-subhaloid.

Diese Theorie ist nicht in Einklang zu bringen mit den von J. Sterry,<sup>173)</sup> J. M. Eder<sup>174)</sup> und Lüppo-Cramer<sup>175)</sup> gefundenen Tatsachen, daß bei primärer Fixierung auch Solarisation auftreten kann; denn hierbei wird ja die Nährsubstanz von außen zugeführt. Dasselbe hat man bei der Daguerreotypie.

Auch die Solarisationstheorie von B. Homolka:<sup>176)</sup> „In der Abnahme des Bromsilbervorrates erblicke ich den Grund der Solarisation“ ist hiermit nicht in Einklang zu bringen, abgesehen noch von der Tatsache, daß sie beide nicht in stande sind, die zweite Umkehrung der Solarisation zu erklären, und keine Rechenschaft

geben von der Tatsache, daß man sogar bei den stärksten Überbelichtungen in der Emulsion immer noch ein Übermaß an Silberhaloid, d. h. Nährsubstanz, zeigen kann.

Es stellt sich also heraus,<sup>177)</sup> daß der Silbersubhaloidkeim seine Keimeigenschaft bei weiterer Belichtung verliert, das heißt durch die weitere photochemische Zersetzung übergegangen ist in ein anderes Subhaloid mit geringerem Halogengehalt, welches keine Keimeigenschaft besitzt. Nennen wir ersteres das  $\alpha$ -Silbersubhaloid und das zweite das  $\beta$ -Silbersubhaloid.

Das Wiederauftreten der Entwicklungsfähigkeit bei fortgesetzter Belichtung, die sogenannte zweite Umkehrung der Solarisation könnte man dann wieder entweder einem neu gebildeten  $\gamma$ -Silbersubhaloid zuschreiben oder, da die dritte Umkehrung nicht sicher konstatiert ist, einem metallischen Silberkeime oder, was ebenso gut möglich ist, beiden. Hierbei muß direkt in den Vordergrund gestellt werden, daß es eben noch nicht ausgeschlossen ist, daß vor dem  $\alpha$ -Silbersubhaloid noch ein oder mehrere halogenreichere Subhaloide gebildet werden, welche keine Keimeigenschaft besitzen, denn eine primäre Belichtung der Platte unter dem Schwellenwert weist auf stattgefundene photochemische Zersetzungen durch das Auftreten der Autosensibilisation<sup>178)</sup> hin, so daß der Schwellenwert nicht als mit der photochemischen Induktion<sup>179)</sup> identisch betrachtet werden kann. Ebenso wenig darf man aus obenstehendem die Schlußfolgerung ziehen, daß das  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Silbersubhaloid nicht aus mehr als einem Silbersubhaloid besteht.<sup>180)</sup> Aus all diesem geht also hervor, daß man *Lichtempfindlichkeit und Entwicklungsfähigkeit keinesfalls identifizieren darf*, wie allgemein getan wird.

#### f) Die Theorie des Herschel- bzw. Clayden-Effekts.

Schon beim Besprechen des Herschel- und Clayden-Effekts ist angegeben, wie man ziemlich allgemein versucht hat diese Erscheinungen durch die Annahme zu erklären, daß das belichtete Silberhaloid durch eine zweite Belichtung wieder in seinen ursprünglichen Zustand zurückgebracht wurde oder seine Empfindlichkeit verliert (Identifizierung von Lichtempfindlichkeit und Entwicklungsfähigkeit), worüber J. M. Eder<sup>181)</sup> die Bemerkung macht: „Diese Beobachtung läßt sich mit den bekannten Theorien der Entstehung der Lichtbilder schwer erklären.“

R. W. Wood<sup>182)</sup> versuchte später eine Erklärung zu geben durch die mechanische „Strain Theory“ von J. C. Bose,<sup>183)</sup> welche



von E. Englisch<sup>184)</sup> als nicht stichhaltig kritisiert wurde. Dieser Autor<sup>185)</sup> selbst nimmt ebenso wie H. W. Vogel<sup>186)</sup> an, daß die ursprüngliche von J. Herschel beobachtete Erscheinung Solarisation ist. Den Clayden-Effekt erachtete E. Englisch<sup>187)</sup> als vielleicht aus den von ihm, wie er meinte, neu entdeckten Periodizitäten erklärlich.

L. Weber<sup>188)</sup> vertrat die Auffassung, daß das Bromsilber zuerst eine Abnahme und darauf eine Zunahme an Lichtempfindlichkeit zeigt (Identifizierung von Lichtempfindlichkeit mit Entwicklungsfähigkeit), wodurch bei äußerst kurzen Belichtungen nur die Abnahme auftritt. Dies ist nicht stichhaltig, wenn man bedenkt, daß die primäre Belichtung an und für sich schon imstande ist, ein entwickelbares Bild zu erzeugen und daß bei einer kontinuierlich fortgesetzten Belichtung diese Erscheinung nie beobachtet worden ist.

W. Abneys Oxybromid-Theorie kann außer Betracht gelassen werden, da er die Erscheinung für Solarisation hielt, wobei sie schon behandelt worden ist.

Für das Auftreten des Herschel-Effekts ist nötig, daß die primäre Belichtung über dem Schwellenwert der Platte stattfinden muß. Es muß also ein  $\alpha$ -Silbersubhaloid gebildet worden sein.

Daß durch die sekundäre Belichtung eine regressive Reaktion zwischen dem  $\alpha$ -Silbersubhaloid und dem Halogen auftreten sollte, ist darum nicht anzunehmen, da bei weit vorgerückten Belichtungen der Herschel-Effekt mit der Solarisation zusammenfällt, wobei schon die Bildung des  $\beta$ -Silbersubhaloids ohne Keimeigenschaft konstatiert worden ist. Auch die bereits erwähnten Abneyschen Versuche zeigen, daß eine Halogenabsorption die Erscheinung fördert. Die sekundäre Belichtung arbeitet also derart, daß das durch die primäre Belichtung photochemisch gebildete  $\alpha$ -Silbersubhaloid schneller zu  $\beta$ -Silbersubhaloid reduziert wird, ehe sich von neuem  $\alpha$ -Silbersubhaloid hat bilden können. (Dabei kann es geschehen, daß das  $\alpha$ -Silbersubhaloid schon völlig photochemisch zersetzt ist, bevor das Silberhaloid von neuem solches hat liefern können. Dieses geht hervor aus der Besprechung von Figur 9. Die photochemische Induktion des  $\alpha$ -Silbersubhaloids liegt also tiefer als der Schwellenwert des Silberhaloids. *Man hat also in dem  $\alpha$ -Silbersubhaloid eine Substanz größerer Lichtempfindlichkeit als das Silberhaloid.*

Wird bei der sekundären Belichtung die ursprünglich anwesende  $\alpha$ -Silbersubhaloidmenge überschritten, dann bekommt man wieder

eine normale Kopie. Die kritische Belichtung ist also diejenige, wobei die sekundäre Belichtung *die selbe Menge  $\alpha$ -Silbersubhaloid* bildet, welche nach der primären Belichtung anwesend war.<sup>240</sup>) Die beste Gradation der polarisierten Kopie beim Herschel-Effekt erreicht man also, wenn man bei der sekundären Belichtung mit schwächeren Lichtintensitäten wirkt, wie fast alle erwähnten Versuche dartun.

Der verbesserte Lugginsche Satz sagt, daß bei einer bestimmten Lichtintensität die progressiven und die regressiven Reaktionen beim Silberhaloid in einen Gleichgewichtszustand kommen, wenn nicht das freigewordene Halogen entfernt wird. Diese Halogenentfernung, sei es durch Diffusion, sei es durch chemische Sensibilisatoren, ist also von überwiegendem Einfluß auf das Zustandekommen des Herschel-Effekts. Das am besten gelungene Experiment bekommt man also mit einer Emulsion, welche das freigewordene Halogen direkt absorbiert, oder besser, wenn man die Platte zwischen der primären und der sekundären Belichtung lange Zeit aufbewahrt, wodurch das freigewordene Halogen aus der Emulsion diffundiert. Behandeln der Platte nach der primären Belichtung mit einer halogenabsorbierenden Substanz, wie es W. Abney tat, ist noch einfacher und wir können also das von H. W. Vogel<sup>189</sup>) angegebene Judsonblau als einen sich wahrscheinlich analog verhaltenden Stoff auffassen.

Darum zeigt die direkte Zersetzung des Silberhaloids bei langsam wirkenden Reduktionsmitteln, wie bei den Sterr'schen Versuchen und den Figuren 8 und 9, wobei also das freigewordene Halogen direkt gebunden wird, so schön den Herschel-Effekt.

Die Villardsche Mitteilung, daß nicht alle Emulsionen für dieses Experiment gleich geeignet sind, ist hiermit verständlich: In den verschiedenen Emulsionen hat man qualitativ und quantitativ verschiedene chemische Sensibilisatoren.

Ebenso wird jetzt das Wesen der Erscheinungen bei der intermittierenden Belichtung deutlicher.

Daß hierbei der Effekt der Entwicklung (darum noch nicht die photochemische Zersetzung) auf die Bromsilbergelatine sich stets etwas geringer gestaltet als derjenige bei derselben Menge kontinuierlicher Belichtung wurde von W. Abney,<sup>190</sup>) K. Schwarzschild<sup>191</sup>) und anderen beobachtet. Viele Anfänger in der Photographie haben dasselbe beobachtet beim zweimal hintereinander erfolgten Aufnahmen verschiedener Objekte auf derselben Platte.

Dabei kann man sehr gut beobachten, daß man nicht die Summierung der beiden Bilder erhält, sondern daß an einer Stelle das eine, an der anderen Stelle das andere Bild dominiert.

Nach K. Schwarzschild hängt das Resultat bei dem Intermittieren der Belichtung unter anderem mehr von dem Verhältnis der Zwischenzeit zu der Dauer der gesonderten Belichtung ab; je länger die Zwischenzeit, desto geringer ist der Entwicklungseffekt.

Von der Dauer der gesonderten Belichtung ist die quantitative Halogenbildung abhängig. Je länger die Zwischenzeit dauert, desto mehr hat das Halogen die Gelegenheit durch Diffusion zu entweichen oder durch einen chemischen Sensibilisator absorbiert zu werden; desto eher wird die nächste Belichtung das  $\alpha$ -Silbersubhaloid in  $\beta$ -Silbersubhaloid und Halogen photochemisch zersetzen, wodurch der Entwicklungseffekt, abgesehen noch von der von neuem zu überschreitenden photochemischen Induktion, unter der Summe der Komponenten bleiben wird.

Der Lichtempfindlichkeitsunterschied zwischen dem Silberhaloid und dem  $\alpha$ -Silbersubhaloid zeigt sich nach den erwähnten Versuchen in höherem Maße abhängig von der Lichtart bei der sekundären Belichtung. Je unempfindlicher das Silberhaloid und je empfindlicher das  $\alpha$ -Silbersubhaloid für eine bestimmte Farbe sein wird, desto schöner wird der Herschel-Effekt auftreten. Je geringer dieser Unterschied ist, desto schneller wird das Silberhaloid neue  $\alpha$ -Silbersubhaloidkeime herstellen;<sup>103)</sup> die Polarisation tritt dann wohl wahrnehmbar auf, aber die minimale Entwicklungsfähigkeit wird schnell erreicht. Weiter ist dies natürlich auch abhängig von der anwesenden  $\alpha$ -Silbersubhaloidmenge, d. h. der Dauer der primären Belichtung. Eine vollkommene Aufhebung der Entwicklungsfähigkeit braucht dann nicht aufzutreten.

Die auftretende Farbenempfindlichkeit beim Herschel-Effekt ist also der andern Farbenempfindlichkeit des  $\alpha$ -Silbersubhaloids zuzuschreiben. Keine einzige andere von den bis jetzt ausgesprochenen Theorien des latenten Bildes vermag diese Erscheinung so einfach zu erklären wie die Subhaloidtheorie. Bei den Subhaloiden hat man doch mit Farbstoffen von ganz anderer Farbe als das Halogensilber zu tun, also mit einem ganz anderen Absorptionsspektrum, womit die Möglichkeit einer ganz anderen Farbenempfindlichkeit gegeben ist, wie auch wirklich aus den Versuchen von O. Wiener<sup>104)</sup> hervorgeht.

P. Villard erwies spektroskopisch, daß der größte Unterschied zwischen dem Schwellenwert des Silberhaloids und der photoche-

mischen Induktion des  $\alpha$ -Silbersubhaloids im Roten liegt, daß also das  $\alpha$ -Silbersubhaloid eine rotempfindliche Substanz ist. Setzt man eine Bromsilber-Gelatineplatte der Einwirkung eines kontinuierlichen Spektrums aus, dann wird die Entwicklungsfähigkeit bei zunehmender Belichtung vom Blauen nach dem Roten weiterschreiten. Während sich nach der Entwicklung herausstellt, daß bei zunehmender Belichtung die Dichtigkeit der Platte um und im Blauen zunimmt, zeigt das Gelb, das Orange und vor allem das Rot fortgesetzt eine sehr geringe Dichtigkeit. Es stellt sich heraus, daß die Ursache, warum die Dichtigkeit des Bildes nicht über ein Maximum geht, welches sehr tief liegt, dem Umstand zuzuschreiben ist, daß das  $\alpha$ -Silbersubhaloid selbst eine viel höhere Rotempfindlichkeit besitzt als das Silberhaloid, so daß schon sehr schnell ein Gleichgewichtszustand erreicht ist, wobei in einem progressiv verlaufenden Prozeß gleichviel  $\alpha$ -Silbersubhaloid gebildet als vernichtet wird.

Die Substanz des entwicklungsfähigen latenten Bildes wird als mit dem Carey Leaschen Photohaloid identisch betrachtet. Wie verhält sich dieses nun im roten Lichte?

M. Carey Lea<sup>196)</sup> setzte sein rosifarbiges Photohaloid der Einwirkung eines Spektrums aus; während unter allen Farben das Photohaloid sich veränderte, blieb es im Roten unverändert: „in the red it remained unchanged“. *Hieraus geht also hervor, daß der Subhaloidkeim des latenten Bildes eine andere Substanz sein muß, als das Carey Leasche Photohaloid.*

Das Verhalten der Röntgenstrahlen ist von dem der anderen Lichtarten verschieden.<sup>196)</sup> Nach P. Villard, R. Luther und W. A. Uschkoff und R. W. Wood zeigen sie bei sekundärer Belichtung keinen Herschel-Effekt. Man kann dies nicht einer Unempfindlichkeit des  $\alpha$ -Silbersubhaloids den Röntgenstrahlen gegenüber zuschreiben. Zwar haben F. Hausmann<sup>197)</sup> u. a. mitgeteilt, daß Röntgenstrahlen keine Solarisation gaben und also keine Bildung von  $\beta$ -Silbersubhaloid auftrat, aber P. H. Eykmann<sup>198)</sup> und später K. Schaum und W. Braun<sup>199)</sup> konnten zeigen, daß dieses wohl der Fall ist. Das  $\alpha$ -Silbersubhaloid ist also auch für Röntgenstrahlen empfindlich und das Ausbleiben des Herschel-Effekts muß also wahrscheinlich dem Umstande zugeschrieben werden, daß das Silberhaloid den Röntgenstrahlen gegenüber einen gleich großen oder geringeren Schwellenwert besitzt als die photochemische Induktion des  $\alpha$ -Silbersubhaloids. Bei der Röntgenographie würde dann durch die intermittierende Belichtung, abgesehen von der bei jedem

Schlag von neuem zu überschreitenden photochemischen Induktion, kein photographischer Effekt erhalten werden, der unter demjenigen einer event. kontinuierlichen Bestrahlung liegen würde.

g) Die Wirkung der chemischen Sensibilisatoren.

Aus dem abgeänderten Lugginschen Satze geht deutlich hervor, wie die chemischen Sensibilisatoren durch die Halogenabsorption den photochemischen Zersetzungsprozeß der Silberhaloide fördern. Sie wirken also *regressionshindernd*.

Lüppo-Cramer<sup>200)</sup> beschreibt folgenden Versuch, welcher dies bestätigt. Präzipitiertes Chlorsilber zeigt weder bei Gegenwart von Silbernitrat noch von Ammoniak, beides chlorabsorbierende Agenzien, bei seiner photochemischen Zersetzung eine Spur erhöhter Lichtempfindlichkeit; in einer Emulsion, in der also die schnelle Entweichung des freigesetzten Halogens verhindert wird, bemerkt man die Wirkung der chemischen Sensibilisatoren. Hieraus geht also hervor, daß der chemische Sensibilisator keineswegs auf das Silberhaloid einwirkt.

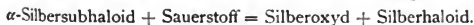
Schon aus den größeren Abweichungen der Reziprozitätsregel in einer Bromsilber-Gelatineplatte bei sehr schwachen Lichtintensitäten geht hervor, daß die Gelatine kein chemischer Sensibilisator ist, was auf anderem Wege experimentell von Lüppo-Cramer<sup>201)</sup> erwiesen wurde.

Während die chemischen Sensibilisatoren beim Auskopierprozeß sehr günstig wirken, sind sie bei den Silberhaloidemulsionen mit Entwicklung von keinem oder sogar schädlichem Einfluß, worauf Lüppo-Cramer<sup>202)</sup> hinwies. Bedenkt man, daß der  $\alpha$ -Silbersubhaloidkeim selbst ein sehr lichtempfindlicher Stoff ist, der unter Halogenverlust in das  $\beta$ -Silbersubhaloid ohne Keimeigenschaft übergeht, dann ist es klar, daß ein chemischer Sensibilisator, der zu aktiv ist, nicht die Entwicklungsfähigkeit fördert.

Eine Anzahl chemische Sensibilisatoren sind aber zu gleicher Zeit Oxydationsmittel. Aus vorstehendem geht hervor, daß die Oxydation das  $\beta$ -Silbersubhaloid in  $\alpha$ -Silbersubhaloid (Aufhebung der Solarisation) umwandelt, was man sich vorstellen kann durch die Gleichung:



das weiter oxydiert werden kann nach der Gleichung:



Diese Reaktion scheint bei den Subbromiden oft sehr langsam zu verlaufen.

Hierdurch können Komplikationen auftreten, so daß der chemische Sensibilisator auf der einen Seite die photochemische Reduktion fördert, an der anderen Seite wieder das gebildete  $\beta$ -Silbersubhaloid partiell in  $\alpha$ -Silbersubhaloid umwandelt. In diesem Falle hat man eine für den Entwicklungsprozeß günstige Wirkung des chemischen Sensibilisators, wie es der Fall ist bei der Jodsilberkollodionplatte mit Silbernitrat, das in Gegenwart des Lichtes ein starkes Oxydationsmittel ist,<sup>203)</sup> und es ist fraglich, ob die sogen. Aufhebung der Solarisation nicht ebenso diesem Umstande zugeschrieben werden muß, also eine wirkliche ist.

#### h) Der Sitz des latenten Bildes.

Laßt man Silberhaloide sich photochemisch zersetzen, so bemerkt man dabei direkt den großen Einfluß der Korngröße. Während feinkörniges Chlor- oder Bromsilber sich schnell zersetzt, letzteres in noch schnellerem Maße als ersteres, bleibt die direkt sichtbare Zersetzung der grobkörnigen Silberhaloide dabei zurück. Durch den abgeänderten Lugginschen Satz ist dies direkt erklärbar. An der Oberfläche des Silberhaloidkornes kann das freigewordene Halogen besser entweichen, resp. gebunden werden, in dem Korne wirkt es regressiv, so daß von außen nach innen die Progression abnehmen wird.

Auch H. Luggin<sup>204)</sup> weist auf dasselbe bei Jodsilber hin. Aber sogar in sehr fein verteiltem Zustande findet die direkt sichtbare photochemische Zersetzung nicht schnell statt. Das freigewordene Jod diffundiert infolge seines höheren Atomgewichts nicht nur langsamer, sondern ist dabei noch eine feste Substanz. Bei Absorption dieses Jods z. B. durch Silbernitrat tritt sicher die photochemische Zersetzung schneller auf; es ist also erklärlich, wie ein lichtempfindlicheres Silberhaloid doch eine weniger weit vorgedrückte photochemische Zersetzung geben kann.

Die Oberflächenzersetzung des Silberhaloidkornes zeigt zu gleicher Zeit, daß hier auch der Sitz des latenten Bildes zu suchen ist. (Zu derselben Anschauung sind auch H. Luggin,<sup>205)</sup> sowie Fr. Kogelmann,<sup>206)</sup> geführt worden, obschon ich ihre Herleitung nicht ganz unterschreiben kann.) Dies ist aus weiteren Ergebnissen noch mehr zu konstatieren. So gehen die von W. Scheffer<sup>207)</sup> entdeckten Ablagerungen des von dem Entwickler reduzierten Silberhaloids

stets von der Oberfläche des Silberhaloidkornes aus, was aus einem von ihm publizierten Mikrophotogramm ersichtlich ist; ferner wies Lüppo-Cramer<sup>208)</sup> auf die Abhängigkeit der Farbstoffmenge bei der optischen Sensibilisation von der zu färbenden Oberfläche (der Korngröße) bei Chlor- und Bromsilber hin.

#### i) Theorie der Solarisation.

Ist darauf hingewiesen, daß man beim Auftreten der Solarisation bei primärer Fixierung und sekundärer Entwicklung das Bestehen eines Silberhaloids annehmen kann, das keine Keimeigenschaften für die Entwicklung besitzt, so ist damit die Solarisationserscheinung noch nicht erklärt.

Der größeren Deutlichkeit halber wird in den folgenden Zeilen eine photochemische Zersetzung mit direkter Bindung des freigewordenen Halogens vorausgesetzt. In Wirklichkeit wird der Verlauf nicht so sein, wie unten angegeben wird, da die verschiedenen Platten je nach ihrer Fabrikationsart sich verschieden verhalten werden; hierbei ist ja nicht nur die Menge des chemischen Sensibilisators, sondern auch die Schnelligkeit, womit dieser das freigewordene Halogen binden wird, von Einfluß.

Belichtet man eine photographische Platte immer länger, dann wird das Silberhaloid stets  $\alpha$ -Silbersubhaloid bilden, das als Keim für die Entwicklung fungiert. Aus dem Herschel-Effekt geht aber hervor, daß dieses  $\alpha$ -Silbersubhaloid an sich schon eine sehr lichtempfindliche Verbindung ist, so daß nicht anzunehmen ist, daß eine fortwährende Aufhäufung von Keimen stattfindet. Das  $\alpha$ -Silbersubhaloid verwandelt also schnell in  $\beta$ -Silbersubhaloid und Halogen. Demzufolge tritt an der Oberfläche der Silberhaloidkörner eine Gleichgewichtslage auf, wobei die Anzahl vorrätiger Keime abhängig ist von der Bildung und der Vernichtung.

Nimmt die Menge des übrig bleibenden Kornoberflächen-Silberhaloids ab, dann wird die quantitative Bildung des  $\alpha$ -Silbersubhaloids auch abnehmen, und da dieses selbst eine größere Lichtempfindlichkeit besitzt, wird die Folge davon auch eine quantitative Abnahme sein, mit anderen Worten die Entwicklungsfähigkeit nimmt ab, d. h. die Solarisation tritt auf.

Diese Erscheinung ist also ganz abhängig von der zur Verfügung stehenden Kornoberfläche (Korngröße). Bei seinen experimentellen Untersuchungen wies Lüppo-Cramer<sup>209)</sup> öfters auf diese

Tatsache hin: „So spielt andererseits die Größe des ursprünglichen Bromsilberkornes eine ganz bedeutende Rolle bei der Entstehung des Solarisationsbildes.“

Je kleiner das Silberhaloidkorn, je größer also die Oberflächen-Silberhaloidmenge bei gleicher Totalmenge des Silberhaloids, desto weiter kann die photochemische Zersetzung fortschreiten, ohne daß eine Abnahme der Entwicklungsfähigkeit auftritt.<sup>210)</sup>

In Wirklichkeit findet dies natürlich nicht so schnell statt. Die verschiedenen Fabrikate enthalten qualitativ und quantitativ verschiedene chemische Sensibilisatoren. Dies hat mit der Diffusionsverhinderung zur Folge, daß die verschiedenen Plattenfabrikate nach verschiedenen Belichtungen zu solarisieren anfangen.

Die Thiosulfatreaktion zeigt Erscheinungen, welche jetzt erklärlich sind. Die Subhaloide zerfallen durch das Thiosulfat in Silber und Halogensilber, welches schließlich in Silberthiosulfat umgesetzt als Doppelsalz in Auflösung geht. Anstatt des  $\alpha$ -Silbersubhaloidkeimes und des  $\beta$ -Silbersubhaloids tritt also Silber auf, welches ebenfalls Keimeigenschaft besitzt, was aus der Entwicklungsfähigkeit primär fixierter Platten hervorgeht. Starke Solarisation erzeugt aber nach primärer Fixierung beim Entwickeln auch noch Solarisation, so daß die Reaktion zwischen  $\beta$ -Silbersubhaloid und Thiosulfat eine langsam verlaufende sein muß, wie es der schon zitierte Oxydationsprozeß oft ist. Behandelt man also eine hoch empfindliche Platte mit großen Körnern, das heißt mit einer geringen Oberfläche oder — mit anderen Worten — mit einer geringen  $\beta$ -Silbersubhaloidmenge, dann wird die Reaktion in der Gelatine schneller abgelaufen sein als bei einer größeren  $\beta$ -Silbersubhaloidmenge in derselben Gelatine, wie bei feinkörnigen Emulsionen. Die Entwicklungsfähigkeit wird also eine Vermehrung (nicht zu verwechseln mit Beschleunigung) zeigen, so daß die Solarisation je nach der Konzentration der gebrauchten Thiosulfatlösung und der Dauer der Einwirkung, weniger, mehr oder total aufgehoben sein wird.

Diese Erscheinung wurde experimentell beobachtet von Kogelmann,<sup>211)</sup> Vidal<sup>212)</sup> und E. Englisch,<sup>213)</sup> während Lüp্পo-Cramer<sup>214)</sup> bei primär fixierten hochempfindlichen grobkörnigen Platten, welche langsamer fixieren als feinkörnige, die Solarisation überhaupt nicht beobachten konnte.

Ganz analog verhält sich das Rhodansalz, wie von Lüp্পo-Cramer<sup>215)</sup> angegeben wurde, bei der Aufhebung der Solarisation.



## k) Die Sabatiersche Polarisation.

Bei der Sabatierschen Polarisation ist die starke Abnahme (Aufhebung) der Entwicklung nicht dem Abnehmen der Anzahl Keime zuzuschreiben, da diese doch schon ihre Funktion erfüllt haben.<sup>216)</sup> Die Verringerung der Entwicklung kann nur eine Abnahme der Entwicklungsgeschwindigkeit sein, was einer starken Verringerung, wenn nicht völligem Fehlen von Nährsubstanz zuzuschreiben ist. Die gegebene Theorie der sogen. chemischen Entwicklungsmethode zeigt, daß das Silbersubhaloid eine geringere Löslichkeit im Entwickler besitzt, als das Silberhaloid. Darum kann das schneller in Auflösung gehende Silberhaloid nach der Reduktion sich auf den Keim niederschlagen, der an seiner Stelle noch unverändert bleibt. Sobald also die sekundäre Belichtung intensiv stattfindet, wird die Nährsubstanz mit Subhaloid umhüllt werden, wodurch also die Entwicklungsgeschwindigkeit verlangsamt wird. Dies wird im Entwickler noch schneller geschehen, weil dieser eine halogenabsorbierende Substanz ist.

Wir haben es also hier mit einem Phänomen zu tun, das im Wesen keine Solarisation ist, obwohl es oberflächlich betrachtet, damit viel Ähnlichkeit zeigt.

## l) Die Abweichungen bei der optischen Sensibilisation.

1873 publizierte H. W. Vogel<sup>217)</sup> seine Entdeckung der optischen Sensibilisatoren, wobei er zeigte, daß durch Färbung der Emulsion mit organischen Farbstoffen die Lichtempfindlichkeit der Platte für bestimmte Farben zunahm. Seine Ergebnisse wurden von Monckhoven, M. Carey Lea und Spiller<sup>218)</sup> bestritten, von E. Becquerel<sup>219)</sup> jedoch bestätigt. H. W. Vogel erklärte die Erscheinung durch das Drapersche Absorptionsgesetz<sup>220)</sup>: „nur diejenigen Lichtstrahlen können photochemische Wirkung an einer Substanz verursachen, welche von ihr absorbiert werden. J. M. Eder<sup>221)</sup> bestätigte dies durch folgende Sätze: „Die Farbstoffe müssen das Bromsilberkorn färben. Die Farbstoffe, welche kräftig sensibilisieren, sind auch alle sogen. substantive Farbstoffe, d. h. sie färben die Substanzen unmittelbar und zwar wahrscheinlich durch Molekularattraktion.“ A. v. Hübl<sup>222)</sup> bestätigte diese Sätze experimentell für Kollodionemulsionen. Weiter erklärte J. M. Eder<sup>223)</sup> das Wesen dieses Phänomens als eine Energie-Übertragung.

Hiermit waren also die Bedingungen festgestellt, unter denen die optische Sensibilisation auftreten konnte. Die Praxis zeigte solche

Abweichungen, daß man unmöglich die Draperschen und Ederschen Sätze im umgekehrten Sinne verwenden konnte.

So zeigen eine Anzahl rote Sensibilisatoren an der Stelle maximaler Absorption keine maximale Lichtempfindlichkeitsteigerung. Durch Identifizierung der Begriffe Entwickelbarkeit und Lichtempfindlichkeit war diese unbewiesene Auffassung ermöglicht. Besser also war es zu sagen: keine maximale Entwickelbarkeitsteigerung.

A. v. Hübl<sup>224)</sup> erklärte diese Abweichungen durch eine Art Schirmwirkung des Farbstoffsensibilisators. Auch J. M. Eder<sup>225)</sup> betrachtet dies als möglich. Der Gebrauch eines geringen Überschusses des Farbstoffsensibilisators läßt diese Schirmwirkung deutlich erkennen, während bei den in der Praxis gebräuchlichen, äußerst verdünnten Farbstofflösungen diese Wirkung so minimal ist (wenn man noch dabei bedenkt, daß die Platte ausgewaschen wird und dasselbe bei Kollodium-Emulsion auch zu beobachten ist, worauf E. Albert<sup>226)</sup> hinwies), daß jene Tatsache ihr allein nicht zugeschrieben werden kann. E. Albert<sup>227)</sup> sucht die Ursache in einer Beziehung zwischen der anomalen Dispersion des Farbstoffes und der sensibilisierenden Wirkung, was von J. M. Eder<sup>228)</sup> kritisiert wurde. Auch der Fluoreszenz des Farbstoffes konnte dieser Autor dies nicht zuschreiben.

W. Abney<sup>229)</sup> wies auf die große Lichtunechtheit des Cyanins im Gelben hin und nahm darum an, daß zuerst eine photochemische Zersetzung des Farbstoffes stattfindet, wonach die Zersetzungsprodukte sekundär auf das Bromsilber einwirken. H. W. Vogel<sup>230)</sup> teilte mit, daß man dieses nicht immer aufrecht halten könne.

Die Theorie von O. N. Witt<sup>231)</sup> über das Lichteichtmachen lichtunechter organischer Farbstoffe, welche im wesentlichen mit der J. M. Ederschen Erklärung der Sensibilisation identisch ist, weist darauf hin, daß eine Steigerung in der Lichtempfindlichkeit des Bromsilbers begleitet sein muß von einer Abnahme der Lichtempfindlichkeit des Sensibilisators.

J. M. Eder<sup>232)</sup> kommt zu dem Schluß: „Die photochemische Extinktion eines Gemisches wird in vielen Fällen durch die photochemische Extinktion eines Bestandteiles bestimmt.“

Diese Abweichungen können auch noch auf anderem Wege erklärt werden. Im  $\alpha$ -Silbsubhaloid hat man eine Substanz anderer Farbenempfindlichkeit als das Silbersubhaloid. Daß diese Subhaloide auch optische Sensibilisation annehmen, geht hervor aus den Ver-

suchen von M. Andresen,<sup>233)</sup> welche von J. M. Eder<sup>234)</sup> näher untersucht und bestätigt wurden. Die photochemischen Zersetzungsprodukte bleiben also in Kontakt mit dem Farbstoff, so daß das  $\alpha$ -Silbersubhaloid eine veränderte Farbenempfindlichkeit bekommt. Dabei können Komplikationen auftreten, wenn der Farbstoff zu gleicher Zeit Halogenabsorbierer (chemischer Sensibilisator) ist, wodurch er sein Absorptionsspektrum ändert oder verliert und eine damit verbundene Förderung der photochemischen Zersetzungsreaktion auftritt. Es ist selbstredend, daß (ebenso wie bei der Solarisation und der intermittierenden Belichtung) Fabrikatsunterschiede infolge der mehr oder weniger schnellen Behinderung der Regression durch das freigewordene Halogen dabei auch eine Rolle spielen. Bei den Auskopierpapieren, denen man es mit mehreren Subhaloiden zu tun hat, wird die Frage noch komplizierter. Alle vorkommenden Fälle müssen von diesem Gesichtspunkte aus noch näher experimentell untersucht werden.

Die Jodsilberplatten zeigen, obgleich sie vollkommen den Bedingungen der optischen Sensibilisation genüge tun, das heißt die Bildung eines Farbstoff-Silberhaloidkomplexes gestatten, doch fast kein Resultat. So erwähnt J. M. Eder<sup>235)</sup> einen Fall mit einer Jodbromsilber-Daguerreotypieplatte, welche mit Erythrosinesilber und Ammoniumpicrat (dieses dient nur als Kompensationsfilter) sensibilisiert war. Die erwartete Grünempfindlichkeit war hierbei nicht wahrzunehmen. Bei einer Aufnahme des Sonnenspektrums erhielt man ein Bild, welches bis etwas über  $D$  mit einem Minimum im Grünen ging. Man kann noch nicht sicher sagen, daß das Erythrosinesilber die Keime für die Entwicklung liefert; wahrscheinlich wirkt dieses ebenso wie die anderen organischen Farbstoffe sensibilisierend auf das Silberhaloid. In diesem Falle darf man aus dem Fehlen von Resultaten bei Entwicklung noch nicht schließen, daß die Lichtempfindlichkeit fehlt. Aus den Lüppo-Cramerschen Untersuchungen<sup>236)</sup> mit Jodsilber-Gelatineplatten, welche fortgesetzt bei längerer Belichtungsdauer noch sehr dünne Bilder nach der Entwicklung gaben, können wir den Schluß ziehen, daß das  $\alpha$ -Silbersubjodid eine außergewöhnlich lichtempfindliche Substanz ist, und diese Eigenschaft kann durch den Sensibilisator erhöht sein. Es ist nicht nur unbewiesen, daß das Jodsilber sich nicht farbenempfindlich machen läßt, sondern noch andere Erscheinungen geringerer Sensibilisation weisen sogar darauf hin, daß das Jodsilber dieser Eigenschaft vollkommen entspricht.

## m) Schlußbetrachtung.

Aus dem Vorhergehenden sind einige Schlußfolgerungen zu ziehen, welche für die Praxis von höchster Bedeutung sein können.

Sowohl im  $\alpha$ -Silbersubbromid als im Jodid sehen wir Substanzen von viel höherer Lichtempfindlichkeit als das entsprechende Silberhaloid. Könnte man also Emulsionen zusammenstellen, worin diese Substanzen neben dem Silberhaloid, welches als Nährsubstanz für die Entwicklung unentbehrlich ist, anwesend sind, so könnte man Platten von höherer Lichtempfindlichkeit als die gegenwärtigen bekommen; ein chemischer Sensibilisator wäre dabei in jeder Hinsicht praktisch wünschenswert zur Erzielung eines brauchbaren Resultates. Solche Platten würden vollkommen der Reziprozitätsregel entsprechen und darum die Lichtverhältnisse der zu photographierenden Objekte viel genauer wiedergeben, was z. B. für die astronomische Photographie von großem Wert zur Bestimmung der Lichtintensität der Sterne auf photochemischem Wege (Photometrie) sein würde.

Das  $\alpha$ -Silbersubhaloid ist optisch zu sensibilisieren, so daß seine Anwendung eine bedeutende Ausbreitung erhalten könnte. Die genaue Farbenempfindlichkeit des  $\alpha$ -Silbersubhaloids gesondert kennen wir noch nicht sicher. Die erwähnten Versuche geben überall nur den *Unterschied* in der Lichtempfindlichkeit zwischen dem Silberhaloid und dem  $\alpha$ -Silbersubhaloid. (Die Tatsache, daß die Polarisation beim Herschel-Effekt im Roten anfängt und im Grünen die größte Unempfindlichkeit zeigt, deutet mit großer Wahrscheinlichkeit an, daß die Farbe des  $\alpha$ -Silbersubhaloids *grün* ist.) Je größer dieser Unterschied, desto günstiger ist das Resultat. Man sollte also das Beste erwarten können bei unreifen Chlorsilberplatten mit  $\alpha$ -Silbersubjodid und es ist die Frage, ob letzteres sich nicht auch reifen läßt.<sup>237</sup>) Das  $\beta$ -Silbersubhaloid scheint photochemisch eine große Unempfindlichkeit zu besitzen, was für die Praxis nur vorteilhaft sein kann.

Diese Methode gibt direkt polarisierte Kopien (Positive bei einer Kamera-Aufnahme). Einerseits scheint dies eine Beschwerde, da alle Abdruckmethoden auf dem Erzeugen einer normalen Kopie (Negativprozeß) beruhen. Aber man muß bedenken, daß auf diesem Gebiete noch sehr wenig Untersuchungen ausgeführt sind.<sup>238</sup>)

Für die direkte Farbenphotographie<sup>239</sup>) mit nebeneinander liegenden Farbelementen unter der Emulsion nach dem L. Ducos du Hauronschen System, was besonders in der letzten Zeit eine

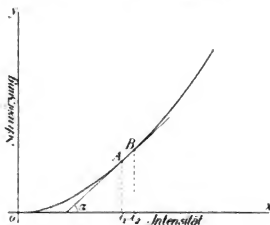
große Zukunft verspricht, welche direkt polarisierte Kopien braucht und diese zunächst auf einem Umwege zu erzeugen weiß, würde diese Methode auch von sehr großem praktischem Werte sein.

In dieser Richtung hat man photochemisch noch wenig experimentiert, und dann noch ohne sich von den auftretenden Erscheinungen Rechenschaft geben zu können, so daß wir vorläufig demgegenüber nicht allzu pessimistisch zu sein brauchen.

#### XV. Die Gradation bei einer mit dem Calciumwolframatschirm hergestellten Röntgenographie.

Nach R. Luther<sup>241)</sup> ist die totale Schwärzung mehrerer Platten hintereinander der Summe der gesonderten Schwärzungen gleich. Hat man also  $n$  Platten mit gleicher Schwärzungskurve, dann wird die Schwärzungsdifferenz zwischen zwei Punkten  $n$ -mal größer sein als auf der einzelnen Platte.

Die Gradation einer Platte wird also wiedergegeben von der Tangente des Winkels, welchen die Kurve von der Abszisse macht. Sind in Figur 15 auf der Schwärzungskurve zwei Punkte  $A$  und  $B$  mit den Schwärzungen  $Ai_1$  und  $Bi_2$ , dann wird man sagen können, daß  $tga$  die Gradation zwischen  $A$  und  $B$  wiedergibt, wenn die Verbindungslinie mit der Kurve zusammenfällt. Praktisch kann man dann sagen, daß  $tga$  der Gradation zwischen  $A$  und  $B$  gleich ist, wenn die gerade Linie  $AB$  wenig von der Kurve abweicht.



Figur 15.

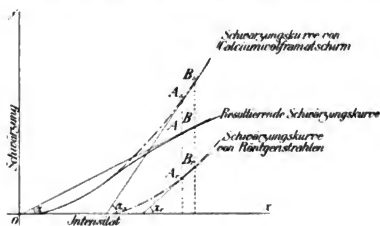
Bei den gewöhnlichen normalen Kopien zeigt die Gradation im Anfange eine Zunahme, welche bei fortgesetzter Belichtung fort-dauert, wie aus dem Verlaufe der Kurve ersichtlich ist.

Bei der Röntgenographie mit dem Calciumwolframatschirm treten Abweichungen hiervon auf. Dabei hat man auf den am geringsten belichteten Teilen, welche nur mit Röntgenstrahlen bestrahlt keinen photographischen Effekt ergeben würden, schon ein detailreiches Bild. Bei den stärker belichteten Teilen verschwinden die Details aber wieder.

Der Detailreichtum eines Bildes ist ganz abhängig von den infolge der Lichtintensitätsunterschiede während der Belichtung

erhaltenen Schwärzungsdifferenzen, wird also durch die Gradation wiedergegeben. Die Schwärzungskurve eines mit einem Calciumwolframschirm erhaltenen Röntgenogramms muß also einen von dem gewöhnlichen abweichenden Verlauf zeigen, wobei die Gradation erst gegen das Solarisationsgebiet hin abnimmt.

Aus der Theorie des Herschel-Effektes geht hervor, daß die totale Keimvernichtung durch die sekundäre Belichtung abhängig ist von der anwesenden  $\alpha$ -Silbersubhaloidmenge. Eine gleichzeitige totale Keimvernichtung findet nicht statt; wahrscheinlich verläuft dieser photochemische Prozeß nach einer Exponentialformel. Da man aber bei einem einzigen Schlag des Röntgenapparates eine



Figur 16.

äußerst geringe Menge bekommt, ist es nicht unwahrscheinlich, daß die direkt darauffolgende Lumineszenz des Calciumwolframschirmes diese vernichten wird, bevor sich von neuem aus dem Silberhaloid die Keime gebildet haben. So ist es möglich, daß man einen Herschel-Effekt mit einem resultierenden Oberflächenbild bekommt. Die Röntgenstrahlen geben aber bei sekundärer Belichtung keinen Herschel-Effekt. Wir können also sagen, daß der photographische Effekt nicht der Summe, sondern der Differenz von Belichtung und Bestrahlung ungefähr gleich sein wird. Weitvorgerückte Belichtungen können Abweichungen zeigen infolge der Zusammensetzung der Platte, wobei der mehr oder weniger großen Aufhebung der Regression Rechnung zu tragen ist.

Daß dies eine Verringerung der Gradation zur Folge haben muß, ist aus Figur 16 ersichtlich, welcher aber keine zu große Genauigkeit zugeschrieben werden darf, da bloß theoretisch aus den Daten der Verlauf der Schwärzungskurve des resultierenden Röntgenogramms wiedergegeben ist.

Stellt man die beiden durch die Lumineszenz des Schirmes und durch die Röntgenstrahlen bewirkten Schwärzungskurven, jede gesondert dar, so daß die entsprechenden Teile des Bildes in dieselbe Ordinate fallen, also die resultierenden Punkte  $A$  und  $B$  mit Röntgenstrahlen einzeln geben würden  $A_r$  und  $B_r$ , und mit dem Calciumwolframatschirm allein  $A_s$  und  $B_s$ , dann wird die Gradation zwischen den Punkten wiedergegeben durch  $t g \alpha_r$  und  $t g \alpha_s$ .

Aus der Figur ist dann ersichtlich, wie  $t g \alpha_r$  kleiner als  $t g \alpha_s$ , und  $t g \alpha_s$  sein kann.

Der Anfang der resultierenden Kurve wird dann, bis die Röntgenstrahlen den Schwellenwert der Platte überschritten haben, zusammenfallen mit der Schwärzungskurve der Lumineszenz, wodurch ein Detail im Bilde auftritt, welches sonst nicht zu erhalten sein würde.

Vollkommen richtig ist dies alles nicht, denn die Lumineszenz wird ununterbrochen fortgesetzt, zeigt aber nach jedem Schläge einen Aufblitz, so daß die Erscheinung noch komplizierter ist. Auf mathematischem Wege scheint mir die Erklärung darum einfacher, nur fehlen dafür unter anderem noch die nötigen Daten, unter welchen Umständen die photochemische Zersetzung des Silberhaloids und des  $\alpha$ -Silbersubhaloids stattfindet.

#### XVI. Die Bildform beim Clayden-Effekt.

Bezüglich der Bildform des Clayden-Effekts kann in Hauptsache auf den Herschel-Effekt hingewiesen werden.

Es ist verständlich, daß die normale Kopie nach der kritischen Belichtung wieder ein Oberflächenbild ist. Ist ein großer Teil des vorrätigen Kornoberflächensilberhaloids schon in  $\alpha$ -Silbersubhaloid und Halogen zersetzt, dann wird die sekundäre Belichtung nicht mehr von neuem soviel  $\alpha$ -Silbersubhaloid bilden können, als wenn die primäre Belichtung nicht stattgefunden hätte. Man bekommt dann eine Stelle geringerer Schwärzung als man bei einer zuvor unbelichteten Platte erhalten könnte. Diesen Fall hat man bei der Luft in Figur 8.

Bei weit vorgerückter primärer Belichtung kann dies Solarisation zur Folge haben, wobei dann das noch vorrätige Kornoberflächen-Silberhaloid nicht mehr dieselbe Menge Keime bilden kann, als zuvor anwesend war; dann fällt der Herschel-Effekt mit der Solarisation zusammen und der Clayden-Effekt ist nicht mehr zu konstatieren.

Die größere Lichtempfindlichkeit des  $\alpha$ -Silbersubhaloids gegenüber derjenigen des Silberhaloids ist auch aus dem Lichthof er-

kennbar. In Figur 8 tritt diese bei dem Blätterwipfel des Baumes auf, indem die Häuser um die Luft bei *a* nichts davon zeigen; dort war der Lichthof zu schwach, um den Schwellenwert des Silberhaloids zu überschreiten. In Figur 9 zeigen die dunkeln Bleiränder des Fensters durch den Lichthof ebenso die Vernichtung des Keimes; dagegen war dieser bei stärkerer Einwirkung rechts in stande, auf neue Keime zu bilden.

Daß der Lichtempfindlichkeitsunterschied zwischen dem Keime und dem Silberhaloid groß ist, sieht man aus den Rücken der Hunde und den Schultern der rechten Frauenfigur in Figur 8. Der schmale helle Streifen gibt an, daß noch nach einer Zeit, nachdem an der freien Oberfläche die Keime ganz vernichtet waren, das Silberhaloid erst von neuem anfang Keime zu liefern, anfangend bei den am stärksten belichteten Teilen nach den schwächer belichteten zu. Bei zunehmender Lichteinwirkung müssen diese Streifen also schmaler werden, was die Figur auch angibt, wo der linke Hund einen stärkeren Hautglanz hat als der rechte.

Ganz anders sind die hellen Streifen an dem Rand der dunkeln Objekte auf dem Hintergrund links. Diese sind ganz der Irradiation zuzuschreiben, denn bei stärkeren Lichtintensitätsunterschieden nebeneinander sind sie breiter als bei schwächeren.

Bei sehr genauer Beobachtung mit schief reflektiertem Lichte bemerkt man, daß diese hellen Streifen einen größeren Glanz besitzen als die direkt daran grenzende Umgebung. An der linken Seite des Blätterwipfels ist dieses besser zu sehen als an der rechten Seite. Das Licht der Mauer hat links stärker eingewirkt als rechts, und trotz der Polarisation der Kopie zeigt es eine größere Schwärzung. Von einem Überschreiten der kritischen Belichtung ist dabei nicht die Rede. Auch diese Erscheinung ist nach der gegebenen Theorie erklärlich. Dabei wurde ja angegeben, daß dann erst die kritische Belichtung überschritten wird, wenn die sekundäre Belichtung eine größere  $\alpha$ -Silbersubhaloidmenge gebildet hat, als vor der primären Belichtung anwesend war. Also nach dem Überschreiten des Schwellenwertes des Silberhaloids kann von neuem ein Oberflächenbild entstehen, kann von neuem die Schwärzung zunehmen und wird dabei die Kopie noch polarisiert bleiben. (Unvollkommene Polarisation.)

Alle die Abnormitäten in Figur 8 und 9 sind hiermit erklärt.

Aus allem diesem geht hervor, daß man den Herschel- resp. Clayden-Effekt auffassen kann als einen besonderen Fall der inter-



mittierenden Belichtung. Dabei treten noch Erscheinungen auf, welche scheinbar in Widerspruch mit den von mir gegebenen Erklärungen stehen. So gibt P. Villard bei seiner schon genannten Publikation eine Reihe von Aufnahmen wieder, wobei man — die Polarisation des Bildes bei verschiedenen sekundären Belichtungszeiten verfolgend — zu der Beobachtung kommt, daß erst das Silberhaloid an Entwicklungsfähigkeit zunimmt, bevor das  $\alpha$ -Silber-subhaloid eine Zersetzung zeigt. Die Villardschen Versuche weisen aber darauf hin, daß man hier nicht mit einem vollkommenen, sondern mit einem unvollkommenen Herschel-Effekt zu tun hat, das heißt, daß das freigewordene Halogen nicht ganz entfernt worden ist. Dies hat zur Folge, daß an der Stelle, wo das  $\alpha$ -Silbersubhaloid durch die primäre Belichtung gebildet ist, bei der sekundären Belichtung die weitere Zersetzung zurückbleibt gegenüber derjenigen an den primär unbelichteten Stellen.

Zum Schluß bringe ich noch Herrn P. H. Eykman meinen Dank für das für mich aufgesuchte und mir zur Verfügung gestellte Material, sowie für das rege Interesse an meiner Arbeit.

### Anmerkungen.

- 143) Eders Jahrb. f. Phot. u. Repr. 1898. 162.
- 144) J. M. Eder, Handb. d. Phot. 1906. I. T. 2. 309. — Lüppo-Cramer Phot. Probleme 1907. 152.
- 145) Eders Jahrb. f. Phot. u. Repr. 1902. 48t.
- 146) Diese Zeitschrift 1905. III. 75.
- 147) S. Anm. 2.
- 148) P. A. 1862. 117. 538.
- 149) Diese Zeitschrift 1904. II. 375.
- 150) Lüppo-Cramer, Phot. Probleme 1907. 156.
- 151) Eders Jahrb. f. Phot. u. Repr. 1894. 378. — Photograph 1888. 287.
- 152) Phot. Mitt. 1890. 27. 261.
- 153) Proc. Roy. Soc. London 1893. 54. 143.
- 154) Phot. Korresp. 1899. 109.
- 155) Dies folgt aus der Ederschen Salpetersäurereaktion.
- 156) J. M. Eder, Handb. d. Phot. 1898. II. 29; 1906. I. T. 2. 250.
- 157) W. Ostwald, Lehrbuch der allgemeinen Chemie 1893. II. 1078.
- 158) Phot. Mitt. 1902. 229. — Eders Jahrb. f. Phot. u. Repr. 1902. 476.
- 159) Lüppo-Cramer, Phot. Probleme 1897. 159.
- 160) Phot. Rundschau 1907. 142. — Phot. Korresp. 1907. 384.
- 161) S. E. Sheppard und C. E. K. Mees (diese Zeitschrift 1905. III. 355) betrachten V. Bellachs Beobachtung, daß sich die Korngröße des entwickelten Bildes beim Trocknen der Emulsion verringert als in Übereinstimmung mit G. Quinckes

Schaumstrukturtheorie der Silberhaloidkörner. Das Nichtzusammenfallen des belichteten und des entwickelten Kornes zeigt die Unrichtigkeit dieser Auffassung.

162) Phot. Korresp. **1905**, 319.

163) Siehe R. Luther, Die chemischen Vorgänge in der Photographie **1899**, 69.

164) W. Scheffers Anschauung, daß das Ausgangskorn im Innern des schwarzen entwickelten Kornes erhalten bleiben kann, betrachte ich als noch nicht genügend erwiesen.

165) Phot. Mitt. **1901**, 362. — Phot. Wochenbl. **1901**, 405. — Eders Jahrb. f. Phot. u. Repr. **1902**, 572.

166) Phot. Korresp. **1903**, 14.

167) Eders Jahrb. f. Phot. u. Repr. **1903**, 401. — Diese Zeitschrift 1903. I, 11.

168) S. Ann., 161.

169) J. M. Eder, Handb. d. Phot. **1906**, I. T. 2, 269.

170) Eders Jahrb. f. Phot. u. Repr. **1903**, 46; **1904**, 390. — Diese Zeitschrift 1903. I, 17.

171) Phot. Korresp. **1907**, 487.

172) Phot. Rundschau **1907**, 65 u. 142. — Phot. Korresp. **1907**, 233 u. 384.

173) Eders Jahrb. f. Phot. u. Repr. **1899**, 289.

174) S. Ann., 116.

175) Lüppo-Cramer, Phot. Probleme **1907**, 150.

176) Phot. Korresp. **1907**, 168.

177) Aus den primär fixierten und sekundär entwickelten Platten bei Solarisation.

178) S. hierüber: J. M. Eder, System der Sensitometrie photogr. Platten. Sitzungsber. d. Kaiserl. Akad. d. Wiss. in Wien 1899. IIa. **108**, 1407. — J. M. Eder und E. Valenta, Beitr. z. Photochemie 1904. **II**, 48.

179) P. A. 1851. **100**, 481.

180) Dies ist noch etwas verschieden von J. M. Eders Anschauung:

„Wenn es auch sehr zweifelhaft ist, ob das Solarisationsbild aus Oxybromid usw. besteht, so ist doch wahrscheinlich, daß die Substanz des normalen latenten Lichtbildes anders zusammengesetzt ist, als die des solarisierten. Vielleicht ist im normalen latenten Lichtbild ein großer Komplex von wenig zersetzten Bromsilbermolekülen als Photobromid vorhanden, während im solarisierten die Spaltung weiter geht (z. B. könnte die Bildsubstanz des latenten Bildes  $Ag_m Br_{m-1}$  und jene des solarisierten Bildes  $Ag_n Br_{n-1}$  sein, wo  $m > n$  ist) und ein gegen Entwicklerflüssigkeiten beständigeres Subbromid sich bildet, welches sich auch in anderer Weise chemisch different verhalten müßte.

„Diese Anschauung stimmt mit der Ostwaldschen *Stufenregel*, welche sagt, daß bei allen chemischen Vorgängen sich zunächst jene Reaktionsprodukte bilden, die unter den jeweiligen Umständen die *labilsten* sind. Nach diesem Naturgesetz, das geeignet ist, bei der Aufdeckung eines Reaktionsvorganges allgemeine Anhaltspunkte zu bieten, wäre es nicht unwahrscheinlich, daß das erste photochemische Zersetzungsprodukt beim Belichten des Bromsilbers (d. i. das normale latente Lichtbild) labiler, leichter reduzierbar (reaktionsfähiger) wäre, als das nächstfolgende Spaltungsprodukt, nämlich die schwerer reduzierbare Bildsubstanz des solarisierten Lichtbildes.“ (J. M. Eder, Handb. d. Phot. **1906**, I. T. 2, 310.)

Ich konstatiere nur das Existieren des  $\beta$ -Silbersubhaloids ( $Ag_a Hal_{a-a}$ ) ohne Keimeigenschaft neben dem  $\alpha$ -Silbersubhaloide ( $Ag_a Hal_{a-a}$ , wo  $a < b$  ist) mit Keimeigenschaft, welche also wesentliche Unterschiede haben (aber beide bleiben beim

Entwickeln unreduziert), wobei das quantitative Verhältnis nach verschiedenen Belichtungen graduelle Unterschiede gibt, wie weiter zu ersehen ist, während J. M. Eder die Existenz von zwei Subhaloiden mit graduellen Unterschieden annimmt, wobei das zweite erst bei der Solarisation entstehen würde.

- 181) J. M. Eder, *Handb. d. Phot.* **1906**. I. T. 2. 296.  
 182) *Astrophys. Journ.* 1903. **XVII**. 361.  
 183) *Proc. Roy. Soc.* 1902. **70**. 185.  
 184) Diese Zeitschrift 1904. **II**. 40.  
 185) *Archiv f. wiss. Phot.* **1900**. II.  
 186) H. W. Vogel, *Handb. d. Phot.* **1890**. I. 225.  
 187) *Eders Jahrb. f. Phot. u. Repr.* **1902**. 79.  
 188) *Camera Obscura* **1901**. 515. — *Eders Jahrb. f. Photogr. u. Reproduktionstechnik* **1901**. 610.  
 189) H. W. Vogel, *Handb. d. Phot.* **1890**. I. 221.  
 190) *Photography* **1893**. 682. — *Phot. Archiv* **1893**. 339. — *Eders Jahrb. f. Phot. u. Repr.* **1894**. 373.  
 191) *Phot. Korresp.* **1899**. 171.  
 193) Wahrscheinlich verläuft diese photochemische Zersetzung nach einer Exponentialformel.  
 194) *Eders Jahrb. f. Phot u. Repr.* **1896**. 55. — W. A. **1895**.  
 195) *Americ. Journ. of Science* 1887. **33**. 363.  
 196) Dies gilt auch für Druck. Über das Verhalten des  $\alpha$ -Silbersubhaloids gegen Druck behalte ich mir noch nähere Angaben vor.  
 197) *Fortschr. a. d. Geb. d. Röntgenstr.* 1901. **V**. 89.  
 198) *Fortschr. a. d. Geb. d. Röntgenstr.* 1902. **V**. Heft 4.  
 199) Diese Zeitschrift 1904. **I**. 382.  
 200) *Phot. Korresp.* **1901**. 224. — Lüppto-Cramer, *Wissenschaftl. Arbeiten* **1902**. 87. — *Eders Jahrb. f. Phot. u. Repr.* **1906**. 648.  
 201) Lüppto-Cramer, *Phot. Probleme* **1907**. 33.  
 202) *Phot. Korresp.* **1903**. 25.  
 203) M. Carey Lea (*Phot. Korresp.* **1887**. 346) sowie Lüppto-Cramer (*Phot. Korresp.* **1907**. 538) zeigten, daß das Silberphotojodid eine äußerst leicht oxydierbare Substanz ist.  
 204) *Ztschr. f. phys. Chemie* 1897. **23**. 611.  
 205) *Eders Jahrb. f. Phot. u. Repr.* **1898**. 161.  
 206) Fr. Kogelmann, Die Isolierung der Substanz des latenten photographischen Bildes **1894**. 38. — *Eders Jahrb. f. Phot. u. Repr.* **1895**. 418.  
 207) *Phot. Rundschau* **1907**. Heft 6.  
 208) *Eders Jahrb. f. Phot. u. Repr.* **1902**. 58; **1905**. 61.  
 209) *Phot. Korresp.* **1901**. 350. — Lüppto-Cramer, *Wissenschaftl. Arbeiten* **1902**. 41. — Lüppto-Cramer, *Phot. Probleme* **1907**. 146.  
 210) Die Solarisationstheorie von Fr. Kogelmann (Die Isolierung der Substanz des latenten photographischen Bildes. 1894), welche besagt, daß das Licht bei Solarisation auch diejenigen Bromsilbermoleküle photochemisch zersetzt, die im Innern des Kornes liegen, während sich die Veränderung bei normaler Belichtung hauptsächlich auf die Oberfläche des Kornes erstreckt, ist mit dieser Tatsache nicht in Einklang zu bringen.  
 211) *Eders Jahrb. f. Phot. u. Repr.* **1895**. 419.

- 212) Bull. Soc. franç. Phot. **1898**, 583.  
 213) Eders Jahrb. f. Phot. u. Repr. **1901**. 608; **1902**. 79; **1904**. 423.  
 214) Lüppo-Cramer, Phot. Probleme **1907**. 150.  
 215) Lüppo-Cramer, Phot. Probleme **1907**. 155.  
 216) Es gibt keinen einzigen Grund für die Annahme, daß diese reduzierte Substanz nur aus  $\alpha$ -Silbersubhaloid bestehen würde, welche, von der sekundären Belichtung in  $\beta$ -Silbersubhaloid zersetzt, die Entwicklung zerstören würde.  
 217) Ber. d. dtsh. chem. Ges. 1873. **6**. 1305. — Phot. Mitt. **9**. 236. — P. A. 1874. **153**. 218.  
 218) Phot. Mitt. **11**.  
 219) Compt. rend. 1874. **79**. (3.) 183.  
 220) J. M. Eder, Handb. d. Phot. **1906**. I. T. 2. 42. — Phil. Mag. **19**. 195; **51**. 161; (4.) **44**. 422. — Chem. Centralbl. **1851**. 705; **1873**. 241.  
 221) J. M. Eder, Handb. d. Phot. **1902**. III. 152. — Phot. Korresp. **1894**. 457. — Sitzungsber. d. Kaiserl. Akad. d. Wiss. in Wien **1884**. (4. Dez.) — J. M. Eder und E. Valenta, Beitr. z. Photochemie 1904. **III**. 1.  
 222) A. v. Hübl, Die Kolloidumemulsion, 70.  
 223) J. M. Eder und E. Valenta, Beitr. z. Photochemie 1904. **III**. 75.  
 224) Eders Jahrb. f. Phot. u. Repr. **1896**. 289.  
 225) J. M. Eder und E. Valenta, Beitr. z. Photochemie 1904. **III**. 20.  
 226) Ebenda 21.  
 227) Phot. Korresp. **1884**. 133.  
 228) Literatur s. Anm. 225, 22.  
 229) Literatur s. Anm. 225, 24.  
 230) Phot. Mitt. **15**, 91.  
 231) Prometheus **1894**. 625 u. 641.  
 232) Siehe Anm. 229.  
 233) Phot. Korresp. **1898**. 504. — J. M. Eder, Handb. d. Phot. **1903**. III. 764.  
 234) J. M. Eder, Handb. d. Phot. **1903**. III. 767.  
 235) J. M. Eder, Handb. d. Phot. **1906**. I. T. 2. 268.  
 236) Diese Zeitschrift 1903. **I**. 13. — Eders Jahrb. f. Phot. u. Repr. **1903**. 43.  
 237) Es gibt einige Erscheinungen, welche darauf hinweisen, daß das  $\alpha$ -Silbersubhaloid für Reifung unempfindlich ist.  
 238) Direkt positive Auskopierverfahren hat man gegenwärtig schon für Glas (Pinatype und Ausbleichverfahren) und auf Papier (für Chlorsilberpapier in Poitevins Verfahren zur Erhaltung von Photochromen). Lassaigue (J. M. Eder, Handb. d. Phot. **1898**. II. 89) machte 1839 die Beobachtung, daß im Lichte angelaufene Chlorsilberschichten, in Jodsalzlösungen gebadet, im Lichte entfärbt werden. Hrudnik (Phot. Korresp. **1903**. 35 u. 544. — Eders Jahrb. f. Phot. u. Repr. **1903**. 454) hat diese Reaktion bis zu praktischer Brauchbarkeit ausgearbeitet.  
 Lüppo-Cramer (Phot. Korresp. **1907**. 538) zeigte das außerordentlich schnelle Ausbleichen des Silbersubjodids in Gegenwart von Oxydationsmitteln. Hiermit lassen sich vielleicht positive Auskopierpapiere herstellen, welche z. B. neben die Entwicklungspapiere treten können, und scheint es nicht unmöglich, daß man ebenso, wenn auch nicht so schnell kopierend, mit dem Silbersubbromid arbeiten kann, wobei also durch teilweise Mischung von Silbersubchlorid, -subbromid und -subjodid verschieden lichtempfindliche positive Auskopierpapiere herzustellen wären.  
 Die Pigment-Leimdruckpapiere würde man sich dann in dieser Richtung aus-

gearbeitet denken können, daß der gegerbte Leim durch eine mir jetzt noch unbekannt Substanz im Lichte entgerbt, d. h. wieder in warmem Wasser löslich gemacht wird. Die übliche Übertragung des Kohledrucks könnte dann ganz fortfallen.

239) Ich nenne diese Methode ausdrücklich „direkt“, weil ich nicht einverstanden bin mit dem Urteil anderer, welche sie unter den indirekten Methoden klassifizieren wollen. Man sagt, es ist keine direkte Farbenphotographie, sondern Dreifarbenphotographie, wobei vergessen wird, daß das Ausbleichverfahren, welches man wohl zu den direkten Methoden ordnet, ebenfalls Dreifarbenphotographie ist. Auch mit A. v. Hübls Klassifikation (Phot. Rundschau 1908, 2) bin ich nicht einverstanden, wodurch das Ausbleichverfahren den indirekten Methoden zugewiesen wird. Der Unterschied ist doch nur methodisch, nicht wesentlich, d. h. ob man bei der Körperfarbenphotographie direkt nach der Belichtung (+ Entwicklung) die Farben bekommt oder erst nach späterer Zufügung der Farbstoffe.

240) Es scheint mir darum wünschenswert, unter der kritischen Belichtung noch zwei Zustände zu unterscheiden: eine *vollkommene Polarisation*, welche bei einer sekundären Belichtung unter dem Schwellenwerte des Silberhaloids auftritt, und eine *unvollkommene Polarisation*, wenn die sekundäre Belichtung den Schwellenwert des Silberhaloids überschritten hat. Ist das photochemisch freigewordene Brom nicht ganz gebunden oder diffundiert, so kann nur ein geringerer Teil des vorhandenen  $\alpha$ -Silberhaloids bei der sekundären Belichtung zersetzt werden; man bekommt dann *einen unvollkommenen Herschel-Effekt*, wie bei den Versuchen von E. Englisch, R. Luther und W. A. Uschkoff.

241) Ztschr. f. phys. Chemie 1900. 33. 252. — J. M. Eder, Handb. d. Phot. 1906. I. T. 2. 262.

Scheveningen, März 1908.

(Eingegangen am 22. März 1908.)

## Die Absorptionsspektren der Dämpfe des Benzols und seiner Homologen, sowie von Benzollösungen, bei verschiedenen Temperaturen und Drucken.

Von

Walter Noel Hartley.<sup>1)</sup>

Aus dem Englischen übersetzt von Max Iklé.

Seit dem Jahre 1877 beschäftigt sich der Verfasser mit der Untersuchung und Vergleichung der physikalischen und chemischen Eigenschaften aromatischer Substanzen in ihrer Beziehung zur chemischen Struktur oder Konstitution. Dabei ist es ihm kürzlich wünschenswert erschienen, daß mehrere scharf bestimmte Verbindungen

dungen im Dampfzustande sowohl als in Lösung untersucht werden möchten.

Auf die Arbeiten von E. Pauer,<sup>2)</sup> W. Friederichs<sup>3)</sup> und L. Grebe<sup>4)</sup> ist eingehend Bezug genommen worden. Die Dämpfe des Benzols und mehrerer seiner Abkömmlinge sind untersucht worden, und zwar: 1. bei verschiedenen Temperaturen und konstantem Druck; und 2. bei verschiedenen Drucken und konstanter Temperatur. Die früheren Messungen von Pauer, Friederichs und Grebe sind bestätigt worden und, wo sie keine vollständige Übereinstimmung aufwiesen, miteinander in Einklang gebracht worden. Die Aufzeichnung von Temperatur und Druck und die Abkürzung der Expositionszeit der photographischen Platten bedeuten wichtige Unterschiede zwischen den Arbeiten der früheren Forscher und der des Verfassers.

Über folgende Photographien werden Einzelheiten mitgeteilt:

*Absorptionsbanden im Spektrum des Benzoldampfes bei verschiedenen Temperaturen und 755,5 mm Hg Druck.*

Temperatur . . . . .	12,5°	25°	43°	53°
Anzahl der photographierten und gemessenen Banden . . . . .	55	84	82	56

*Absorptionsbanden im Spektrum des Benzoldampfes bei 11,5° und verschiedenen Drucken.*

Druck in mm . . . . .	778	483	253	21
Anzahl der gemessenen Banden . . . . .	36	38	46	44

*Desgleichen bei 100° und verschiedenen Drucken.*

Druck in mm . . . . .	683	589	478	381	279	172
Anzahl der gemessenen Banden	9	13	14	16	17	18

*Desgleichen bei 100°.*

Druck in mm . . . . .	767	591	484	332	206	142	99	88
Anzahl der gemessenen Banden	5	9	9	12	13	11	14	15

*Desgleichen bei 100°.*

Druck in mm . . . . .	92	69	43
Anzahl der gemessenen Banden	25	36	50

*Desgleichen bei 100°.*

Druck in mm . . . . .	67,5	52,5	37,5	28,5	22,5	15,5	9	5	4
Anzahl der gemessenen Banden . . . . .	31	54	60	72	75	88	52	38	30

*Absorptionsbanden im Spektrum des Toluoldampfes bei verschiedenen Temperaturen und konstantem Druck.*

Temperatur . . . . .	10°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°	100°
Anzahl der gemessenen Banden . . . . .	16	20	16	20	23	21	24	23	18

*Absorptionsbanden im Spektrum des Toluoldampfes bei verschiedenen Drucken und konstanter Temperatur.*

Druck in mm . . . . .	763	563	371	174	43
Anzahl der gemessenen Banden . . . . .	18	16	18	15	15

*Absorptionsbanden von Äthylbenzoldampf bei verschiedenen Temperaturen.*

Temperatur . . . . .	16,5°	40°	70°	100°
Anzahl der gemessenen Banden . . . . .	19	18	8	2

Hier tritt generelle Absorption auf.

*Desgleichen.*

Temperatur . . . . .	20°	36°	52°	71°	100°
Anzahl der gemessenen Banden . . . . .	17	15	5	3	Vollständige Absorption.

*Absorptionsbanden von o-Xyloldampf bei verschiedenen Temperaturen.*

Temperatur . . . . .	20°	45°	72°	100°	121°
Anzahl der gemessenen Banden . . . . .	23	21	Keine Banden, sondern generelle Absorption.		

*Absorptionsbanden von m-Xyloldampf bei verschiedenen Temperaturen.*

Temperatur . . . . .	11°	40°	70°	100°
Anzahl der gemessenen Banden . . . . .	26	41	6	5

Zwischen 2652 Å.-E. und 2429 Å.-E. tritt generelle Absorption ein.

*Absorptionsbanden von p-Xyloldampf bei verschiedenen Temperaturen.*

Temperatur . . . . .	10°	40°	70°	100°
Anzahl der gemessenen Banden . . . . .	30	25	5	7

Generelle Absorption von 2790 Å.-E. bis 2416 Å.-E.

*Absorptionsbanden von Cymoldampf bei verschiedenen Temperaturen.*

Temperatur . . . . .	17,5°	40°	70°	100°
Anzahl der gemessenen Banden . . . . .	0	7	9	9

*Absorptionsbanden von Mesitylendampf bei verschiedenen Temperaturen.*

Temperatur . . . . .	18,5°	45°	72°	100°	120°	140°
Anzahl der gemessenen Banden . . . . .	2	2	2	2	Generelle Absorption.	

Die Messungen ähnlicher Bandengruppen, welche in den Dampfspektren von Benzol, Toluol, Äthylbenzol und den drei isomeren Xylofen auftreten, werden mitgeteilt. Benzol und Toluol werden bei gewöhnlicher Temperatur, sowie  $30^{\circ}$  unter ihren Siedepunkten verglichen. Ferner werden in tabellarischer Form die Hauptwellenlängen starker Banden aufgestellt, welche dem Benzol und seinen Homologen gemeinsam zu schein scheinen. Die Intensität der Banden im Spektrum des Benzoldampfes bei  $100^{\circ}$  und verschiedenen Drucken wurde mit ihrer Intensität bei Temperaturen unterhalb des Siedepunktes verglichen, und es fand sich, daß die Banden bei  $100^{\circ}$  fast identisch sind mit denen bei tieferen Temperaturen, nur mit dem Unterschied, daß bei tieferen Temperaturen einige der Banden am weniger brechbaren Ende des Spektrums schwach und weniger scharf bestimmt sind. Das Dampfspektrum des Benzols zerfällt in Gruppen von Banden, welche durch das Übereinandergreifen zweier oder mehrerer an Intensität verschiedener Spektren ähnlicher Konstitution hervorgebracht werden. Die Anzahl der starken Banden ist 54; davon liegen 27 in jedem der beiden Spektren. Außerdem sind 30 schwache Banden vorhanden, welche gleichfalls, aber weniger regelmäßig, auf zwei Reihen mit ähnlicher Gruppierung entfallen. Die Gesamtzahl der zwischen  $12,7^{\circ}$  und  $25^{\circ}$  bei einem Druck von 759,5 mm beobachteten Banden wird somit in 4 Spektren aufgelöst, von denen zwei aus starken und zwei aus schwachen Banden bestehen.

#### Zusammenfassung und Schlußfolgerungen.

Hinsichtlich der Dampfspektren ist der Beweis erbracht, daß Benzol bei  $100^{\circ}$  dieselbe molekulare Masse hat wie bei  $25^{\circ}$  oder bei  $12,7^{\circ}$ .

Die Absorptionsbanden bei  $100^{\circ}$  sind fast identisch mit denen bei tieferen Temperaturen, mit Abweichungen hinsichtlich der Bestimmtheit im Gebiete der weniger brechbaren Strahlen. Der wichtige Einfluß der Stellung des substituierten Wasserstoffs im Benzol auf die Anzahl und die Lage der Banden in den Spektren seiner Homologen ist deutlich erwiesen.

Änderungen in den Spektren des Benzols bei verschiedenen Temperaturen und Drucken erklären sich aus dem Umstande, daß zwei verschiedene Arten von Absorption vorliegen, welche scharf definiert sind und getrennt werden können. Zunächst besteht die generelle Absorption, welche durch Temperaturerhöhung verbreitert und nach der Seite der weniger brechbaren Strahlen hin ausgedehnt



wird. Zweitens besteht die selektive Absorption, welche alle die einzelnen schmalen Banden und Bandengruppen umfaßt, welche durch Temperaturerhöhung nicht verbreitert oder verschoben werden; die Änderungen dieser Art, welche sie erleiden, sind vielmehr die Wirkung der Überlagerung seitens der generellen Absorption. Die selektive Absorption untersucht man am besten, indem man die generelle Absorption auf einen Höchstwert (bei 100°) treibt und die durch Druckerniedrigung hervorgerufenen Spektren untersucht. Auf diese Weise schaltet man alle von der generellen Absorption herührenden Veränderungen aus. Der Umstand, daß man durch Temperatursteigerung und gleichfalls durch Druckverminderung leicht die Schärfe und Bestimmtheit der schmalen Banden erhöhen kann, zeigt, daß die generelle Absorption durch Zusammenstöße zwischen den Molekülen verursacht wird, und daß die zahlreichen schmalen Banden auf Schwingungen der Atome oder Atomkomplexe in den Molekülen zurückzuführen sind. Dadurch wird der Schluß bestätigt, der aus der in den Jahren 1881,<sup>5)</sup> 1882<sup>6)</sup> und 1885<sup>7)</sup> veröffentlichten Untersuchung von Lösungsspektren gezogen wurde.

Die ähnlichen Bandengruppen, welche im Benzol und im Toluol auftreten, und die große Ähnlichkeit zwischen den Spektren des Toluols und des Äthylbenzols, sowie ferner die Ähnlichkeit zwischen *m*-Xylol, Toluol und Äthylbenzol, ist ein Beweis dafür, daß die Art der Schwingung im Benzolkern oder in der Ringstruktur durch die Substitution von Seitenketten weitgehend unberührt bleibt.

Es wird ein Unterschied gemacht zwischen den Absorptionsspektren von Dämpfen, „Dampfspektren“ genannt, einerseits und denen von Lösungen, „Lösungsspektren“ genannt, andererseits, und die Beziehung zwischen beiden wird erörtert. Auf frühere jahrelange Untersuchungen des Verfassers wird kurz Bezug genommen, und es wird gezeigt, wie seine Anschauungen durch die Untersuchung der „Dampfspektren“ ihre Bestätigung finden. Es wird auf die Unzulänglichkeit der gewöhnlichen chemischen Formeln für die Darstellung der Konstitution organischer Verbindungen hingewiesen, besonders solcher, die wie Benzol endothermischen Charakters sind; die Formeln berücksichtigen nämlich nicht die Energieverteilung im Molekül, und dadurch wird der Einblick in den physikalischen Charakter der chemischen Struktur oder Konstitution verdunkelt. Kurz gesagt: während Bindestriche und Verkettungen in der üblichen Schreibweise der Formeln einer statischen Auffassung der chemischen Struktur angehören, ist die molekulare Konstitution solcher Stoffe

wie der in Rede stehenden, wenn man sich auf die Beweise stützt, welche sich aus ihren optischen Eigenschaften ergeben, wesentlich dynamisch.<sup>6)</sup> Die Beziehung der „Lösungsspektren“ zu den „Dampfspektren“ wird unter Bezugnahme auf die von Pauer, Hartley und Dobbie und Grebe erhaltenen Ergebnisse nachgewiesen. Die von Baly und Collie<sup>7)</sup> vertretene Ansicht, daß Benzol sieben und nicht mehr als sieben „Lösungsbanden“ hat, was auf eine bestimmte Bildung und Lösung einer doppelten Verkettung der Kohlenstoffe im Ringe deuten würde, ist sorgfältig geprüft worden, und Verfasser findet sie unvereinbar mit wohlerwiesenen Tatsachen. Auf Grund der Messungen und der zahlenmäßigen Beziehungen zwischen den Wellenlängen von Banden in den „Lösungsspektren“ und den „Dampfspektren“ wird erklärt, wie vier, sechs, sieben, acht oder neun Banden in „Lösungsspektren“ gefunden werden können; von diesen sind sechs ähnlich konstituiert, und vier von diesen sechs sind wiederum nicht nur ähnlich konstituiert, sondern sehr nahezu von gleicher Breite, Intensität und Beständigkeit, d. h. sie haben denselben Extinktionskoeffizienten und sind in jeder sonstigen Hinsicht fast genau ähnlich. Sie entsprechen vier Gruppen von „Dampfbanden“, welche von den vier verschiedenen übereinandergreifenden Bandenserien gebildet werden, und sie treten da auf, wo diese sich in größter Ausdehnung überdecken.

### Anmerkungen.

- |   |  |
|---|--|
| 1) Mitteilung der Royal Society.  | 2) Wied. Ann. <b>61</b> . 363. 1897.       |
| 3) Diese Zeitschrift <b>3</b> . 633. 1905.  | 4) Diese Zeitschrift <b>3</b> . 363. 1905. |
| 5) Journ. Chem. Soc. <b>39</b> . 153—165.   | 6) Journ. Chem. Soc. <b>47</b> . 685—757.  |
| 7) Phil. Mag. (5) <b>19</b> . 35. 1885.   |  |
| 8) „Einfache, doppelte oder dreifache Verkettungen sind einfach eine unvollkommene Methode, die Beziehung der Kohlenstoffatome zueinander in irgendeiner besonderen Phase ihrer Schwingungen darzustellen.“ Phil. Mag. (5) <b>19</b> . 55—57. 1885. |  |
| 9) Trans. Chem. Soc. <b>87</b> . 1332. 1905.  |  |

Dublin, Royal College of Science.

### Ausstellungen.

The Fifty-Third Annual Exhibition of The Royal Photographic Society of Great Britain findet vom 17. September bis zum 24. Oktober 1908 in der New Gallery, 121 Regent Street, London W., statt; sie umfaßt wissenschaftliche und technische Photographie, Farbenphotographie, Berufsphotographie usw. Anmeldeformulare können von der Redaktion dieser Zeitschrift bezogen werden.

Für die Redaktion verantwortlich: Prof. K. Schaum in Marburg a. L.

# Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie

VI. Band.

1908.

Heft 9.

## Über diskontinuierliche Kathodolumineszenzspektra einiger aromatischer Verbindungen.

Von

Otto Fischer.

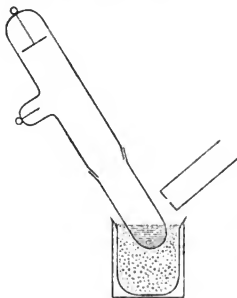
Im Jahre 1904 veröffentlichte Goldstein<sup>1)</sup> eine Arbeit, in der er bei einer großen Anzahl organischer Substanzen charakteristische diskontinuierliche Spektren festgestellt hat. Durch das Studium der Nachfarbe, die bei vielen anorganischen und organischen Präparaten durch Einwirkung von Kathodenstrahlen auftritt, ist er zu der spektralen Untersuchung des oft dabei erscheinenden Lichtes geführt worden. Er fand, daß sich besonders die farblosen oder nur wenig gefärbten Verbindungen aus der Gruppe der aromatischen Körper dazu eigneten, ein diskontinuierliches Spektrum zu geben. Die aromatischen Körper leiten sich alle von dem Benzolring  $C_6H_6$  ab. Durch Substitutionen an diesem Ringe können die verschiedenartigsten Substanzen gebildet werden. Die Menge der möglichen Verbindungen wird dadurch noch vermehrt, daß sich zwei oder mehr solcher Ringe miteinander verknüpfen lassen, an denen dann wiederum Substitutionen vorgenommen werden können.

Zuerst glaubte Goldstein bemerkt zu haben, daß nur Körper mit doppeltem oder dreifachem Benzolring besonders geneigt seien, während der Bestrahlung diskontinuierliche Spektren zu liefern. In einer zweiten, kleineren Arbeit aus demselben Jahre<sup>2)</sup> hat er jedoch derartige Spektren auch bei einer großen Anzahl von Verbindungen aus der Einringgruppe feststellen können.

Es sind ausgeprägte Bandenspektren, die Goldstein beobachtet hat; eine größere Anzahl hat er mittels eines mit Wellenlängenskala versehenen Handspektroskops ausgemessen, und die Wellenlängen der einzelnen Banden — oder Streifen, wie er sie nennt — auf drei Stellen angegeben. Diese Zahlen sollen aber, wie Goldstein bemerkt, die absolute Lage der Streifen nur angenähert bestimmen, da die Messungen nicht mit einem Präzisionsapparat ausgeführt wurden.

In der vorliegenden Arbeit habe ich es nun auf Anregung des Herrn Prof. Dr. Kayser unternommen, verschiedene dieser Leuchtspektren, soweit dies möglich war, zu photographieren und die Wellenlängen der Banden genauer zu bestimmen.

Goldstein hatte bei seinen Versuchen fast sämtliche Substanzen mit flüssiger Luft gekühlt, wodurch es ihm besonders ermöglicht wurde, eine ganze Reihe von Flüssigkeiten im festen Zustande den Kathodenstrahlen auszusetzen. Da mir nun flüssige Luft in hinreichendem Maße nicht zur Verfügung stand, konnte ich meine



Untersuchungen nur auf feste Körper und einige Flüssigkeiten mit niedrigem Gefrierpunkt ausdehnen. Hierbei genügte eine Kühlung mit fester Kohlensäure vollkommen. Dieses Kühlmittel mußte aber stets auch bei festen Körpern angewandt werden, um zunächst die Dampfspannung herabzumindern und Sublimationen und Zersetzungen zu verzögern, die sich bei den langen Expositionszeiten nur zu oft einstellen.

Das von mir benutzte Vakuumrohr hatte die aus der Figur ersichtliche Gestalt und besaß in der Mitte einen Schliff; der untere Teil war 30 mm weit, etwas weiter als die sonst an Form gleichen Versuchsröhren Goldsteins. Zu sämtlichen Versuchen diente dieselbe Röhre; nach jedem Gebrauch wurde aber eine große Sorgfalt auf die Reinigung besonders des unteren Teiles verwandt.

Nach dem Einfüllen der Substanz wurde die Röhre in ein doppelwandiges Gefäß mit fester Kohlensäure getaucht, evakuiert und mit einem Induktorium von 10 cm Schlagweite betrieben. Für die Aufnahmen stand mir ein lichtstarker Steinheil'scher Glasspektrograph zur Verfügung. Photographiert wurde auf rotempfindliche Platten von der Firma Wratten & Wainright in Croydon. Diese Platten besitzen auch für die anderen Farben des sichtbaren Spektrums eine sehr große Empfindlichkeit. (Schleußnerplatten z. B. waren für meine Zwecke zu unempfindlich.) Als Entwickler benutzte ich Orthol der A. G. F. A.

Die Versuchsanordnung geht aus der Figur hervor. Durch

Schrägstellung des Vakuumrohres wurde die bestrahlte Fläche der Substanz vergrößert und dadurch erreicht, daß möglichst viel Licht in den Spalt des Spektrographen gelangte. Die Expositionsdauer war für jede Substanz wegen der verschiedenen Intensität des Leuchtens eine andere; sie schwankte zwischen einer und zwei Stunden.

Die Aufnahmen erforderten manchmal sehr viel Mühe, da verschiedene Stoffe sich unter dem längeren Einfluß der Kathodenstrahlen sehr unbeständig verhielten. Schon nach kurzer Bestrahlung trat dann oft eine Färbung der Oberfläche, eine sog. Nachfarbe, auf, die zur Folge hatte, daß die zu untersuchende Substanz schließlich kein Licht mehr emittierte. In diesem Falle mußte man während der Aufnahme durch ständiges Schütteln der Röhre dafür sorgen, daß immer neue Teilchen des Körpers an die Oberfläche gelangten und dort zum Leuchten erregt wurden. Hatte sich auch dieses Mittel erschöpft, so war man gezwungen, die Aufnahme zu unterbrechen und die Substanz in der Röhre zu erneuern, was bei schwach leuchtenden und unbeständigen Präparaten sogar mehreremal geschehen mußte.

Als Normalen für die Wellenlängenbestimmung dienten die Linien des Eisenspektrums, das bei halb abgeblendetem Spalte noch auf die Platte gebracht wurde. Dieses Spektrum konnte ich vollständig mit dem großen photographischen Eisenatlas von Kayser und Runge, der noch 0,5 A.E. ablesen läßt, identifizieren. Es war mir hierdurch möglich, die Wellenlängenbestimmung mit der Lupe durch bloßen Vergleich beider Eisenspektra vorzunehmen, da sich fast immer eine Eisenlinie fand, die mit dem Anfang oder der Mitte einer Bande zusammenfiel; traf dies nicht zu, so ließ sich die erforderliche Interpolation nach einiger Übung leicht nach dem Augenmaß ausführen, ohne daß dabei die Fehlergrenze überschritten wurde. Die mittlere Genauigkeit bei meinen Messungen beträgt für die schärfsten Banden  $\pm 3$  A.E., doch sind bei unschärferen Banden Fehler bis zu  $\pm 8$  A.E. möglich. Besonders fielen die Bestimmungen im Rot etwas ungenauer aus, da hier das prismatische Spektrum bekanntlich sehr zusammengedrängt erscheint. Immerhin konnte ich aber durch diese Methode die Lage der Banden in den Fluoreszenzspektren genauer festlegen als Goldstein und ihre Wellenlänge mit Berücksichtigung der angegebenen Fehlergrenze meistens auf vier Stellen bestimmen. Jedoch möchte ich vorausschicken, daß Goldstein mit den ihm zur Verfügung stehenden Mitteln schon ziemlich genau gemessen hat.

Zur Untersuchung gelangten folgende Substanzen, die sämtlich von der Firma Kahlbaum bezogen wurden:

Paraxylol, Orthoxylol, Naphthalin,  $\beta$ -Naphthonitril,  $\alpha$ -Azetnaphthalid,  $\beta$ -Azetnaphthalid,  $\alpha$ -Naphthol,  $\beta$ -Naphthol,  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthylamin, Dibenzyl, Phenanthren, Anthrazen, Dibromanthrazen, Diphenyl, Xanthon. Es wurden hauptsächlich solche Stoffe gewählt, die nahe verwandt und durch Stellungsisomerie miteinander verknüpft sind. Bei den nun folgenden Messungsergebnissen bedeuten die Zahlen in den Spalten unter  $R_r$ ,  $M$  und  $R_v$  die Wellenlängen des nach Rot gekehrten Randes, der Mitte und des nach Violett gekehrten Randes der Banden. Statt der Mitte ist manchmal  $I_{max}$ , die Stelle der stärksten Intensität, angegeben.

Aus der Einringgruppe konnte das Spektrum der isomeren Flüssigkeiten Paraxylol und Orthoxylol photographiert werden. Metaxylol ließ sich leider mit meinem Kühlmittel nicht in den festen Zustand überführen.

### Paraxylol.

Die Xylole entstehen durch Einführung der Methylgruppen  $\text{CH}_3$  in den Benzolkern. Während der Bestrahlung emittieren sie ein prachtvoll grünes Lumineszenzlicht, dessen Spektrum aus einer langen Reihe gleichartiger, verhältnismäßig scharfer Banden besteht, die im Blau beginnen und sich bis ins Rot hinein erstrecken.

Goldstein zählt die Spektren von Paraxylol und Orthoxylol zu den schönsten, die im ganzen Gebiet der Spektralanalyse beobachtet sind.

Für Paraxylol ergaben sich folgende Messungen:

Goldstein		Fischer			$\gamma$	Bemerkungen
$M$	$R_v$	$R_r$	$I_{max}$	$R_v$		
—	—	4643	4605	4598	V	schwach
471	470	4755	4693	4682	I	Hauptmaximum
481	—	4840	4800	4788	II	
489	—	4930	4887	4878	II	
500	—	5040	4990	4983	III	
510	—	—	5098	5084	III	
520	—	—	5205	5193	III	
532	—	—	5325	5306	III	
543	—	—	5438	5417	III	
555	—	—	5553	5543	V	
567	—	—	5680	5657	V	

In der zweiten Spalte sind weiterhin die Mitten angegeben

Beide Messungen stimmen, wie man sieht, ziemlich gut überein. Im ersten Teil der Tabelle sind die Zahlen Goldsteins etwas größer als die meinigen, weil ich nicht die Mitte, sondern die Stelle der größten Intensität angegeben habe, die näher dem nach Violett gekehrten Rande der Banden liegt.

Über den Grund dieser merkwürdigen Intensitätsverteilung innerhalb einer Bande konnte nur die größere Dispersion Aufklärung geben. Ich entschloß mich daher, das Spektrum des Paraxylols am kleinen Konkavgitter des physikalischen Instituts zu photographieren (1 m Krümmungsradius und 16000 Linien pro inch). Mittels eines gegen  $45^\circ$  geneigten Hohlspiegels wurde das Lumineszenzlicht horizontal abgelenkt und auf den Spalt des Gitters konzentriert. Dank des intensiven Leuchtens und der Beständigkeit der Substanz während der Bestrahlung, erhielt ich schon nach einer Expositionszeit von zwei Stunden eine Aufnahme, die mir den gewünschten Aufschluß geben sollte. Allerdings waren wegen der geringen Empfindlichkeit der benutzten Films für grüne und gelbe Strahlen vom ganzen Spektrum nur drei Banden sichtbar, nämlich das Hauptmaximum mit den beiden folgenden Streifen; jede dieser Banden hatte sich aber infolge der größeren Dispersion in zwei aufgelöst, von denen die nach Violett liegende die stärkere ist. — Man darf demnach wohl annehmen, daß auch die übrigen Banden des obigen Spektrums aus zweien zusammengesetzt sind, und hieraus würden sich auch die erwähnten Intensitätsunterschiede erklären.

Die drei photographierten Bandenpaare hatten folgende Wellenlängen:

	$R_e$		$R_e$		$R_e$
Erstes Paar:	4681	zweites Paar:	4788	drittes Paar:	4878
	4707		4823		4910

*Die Banden des Paraxylolspektrums, wie auch alle folgenden, haben ihren schärferen Rand nach kürzeren Wellen und sind nach längeren Wellen mehr oder weniger abgeschattiert.*

Trotzdem das obige Spektrum höchstwahrscheinlich noch nicht vollständig ist, glaube ich doch einige Gesetzmäßigkeiten in der Anordnung der Banden gefunden zu haben. Ein Blick auf die Platte erweckt zunächst den Anschein, als ob das ganze Spektrum durch eine einzige Serie darstellbar sei. Operiert man aber mit den Zahlen, so sieht man, daß die Wellenlängen weder konstant zu- noch abnehmen. Gegen Rot werden die Differenzen zwar allmählich größer, aber es kommen dabei Sprünge vor, die nicht mehr im Bereich der Fehlergrenze liegen.

Zu einem besseren Ergebnis gelangt man, wenn die geraden und ungeraden Glieder der Bandenreihe zu je einer Serie vereinigt werden. Hierdurch wird das Spektrum in die folgenden zwei Serien zergliedert:

I	II
4682	4788
<b>196</b>	<b>195</b>
4878	4983
<b>206</b>	<b>210</b>
5084	5193
<b>222</b>	<b>224</b>
5306	5417
<b>237</b>	<b>240</b>
5543	5657

Diese Gesetzmäßigkeit, die sich durch die Konstanz der Differenzen in vertikaler Richtung äußert, ist wohl kaum zufälliger Natur, da das Spektrum des Orthoxylols den regelmäßigen Bau in ganz ähnlicher Weise zeigt.

#### Orthoxylol.

Das Spektrum des Orthoxylols weist im Vergleich zu dem des isomeren Körpers schon ziemlich erhebliche Unterschiede auf. Es mögen zunächst die Messungen folgen:

Goldstein	Fischer		$\gamma$	Bemerkungen
	$M$	$R_e$		
—	4663	4650	V	schwach
477	4765	4736	I	Hauptmaximum
487	4876	4862	II	
494	4937	4918	II	
500	5005	4998	V	zurücktretend und schmal
507	5065	5050	II	
513	5130	5117	II	
520	5196	5190	IV	zurücktretend
526	5265	5248	III	
533	5335	5327	III	
540	5408	5403	III	
547	5488	5483	III	
556	5560	5557	III	
—	5731	5732	V	Zwischen 5560 und 5734 liegt ein lichtschwacher Raum
—	5807	—	V	
—	5876	—	VI	

Die schwache Bande, mit der das Spektrum beider Xylole im Blau beginnt, scheint Goldstein nicht gesehen zu haben; dies ist



vielleicht dem sehr intensiven Licht des in unmittelbarer Nähe befindlichen Hauptmaximum zuzuschreiben.

Der lichtschwache Raum nach der Bande 5560 ist auch von Goldstein beobachtet worden; von den dichtgedrängten Streifen des Rot, die darauf folgen sollen, sind auf meiner Platte nur drei deutlich zu erkennen.

Das Spektrum des Orthoxylols habe ich ebenfalls am kleinen Gitter photographiert. Eine Verdoppelung der Banden wie beim Paraxylol konnte hier nicht wahrgenommen werden.

Es scheint nun auch bei diesem Spektrum ein ganz ausgesprochen gesetzmäßiger Bau vorzuliegen; ich glaube es in folgende drei Serien zerlegen zu können:

I	II	III
4876	4937	5005
<b>189</b>	<b>193</b>	<b>192</b>
5065	5130	5196
<b>200</b>	<b>205</b>	<b>207</b>
5265	5335	5408
<b>223</b>	<b>225</b>	—
5488	5560	—
<b>246</b>	<b>247</b>	—
5734	5807	5876

Es sind diesmal die Zahlen für die Mitten der Banden genommen worden; sie scheinen mir genauer zu sein, da das Orthoxylol durchweg sehr schmale und nicht scharf begrenzte Streifen besitzt, deren Mitte besser gemessen werden kann, als der Rand.

Die Gesetzmäßigkeit tritt in obiger Tabelle wieder deutlich hervor durch die Gleichheit der Differenzen in vertikaler Reihenfolge. Die Zergliederung des Spektrums in die drei Serien erscheint fernerhin noch sehr berechtigt durch das verschiedenartige Aussehen der Banden. Auf das sehr breite und starke Hauptmaximum folgen zunächst zwei engere Streifen von gleicher Breite und Intensität, dann kommt eine sehr schmale und schwache Bande; hierauf wiederholt sich dasselbe Bild noch einmal. Wie man nun aus der Tabelle ersieht, beginnt Serie I mit den ersten Gliedern, Serie II mit den zweiten Gliedern der Paare, und Serie III enthält die schwachen Streifen. Ob das Hauptmaximum als Anfang der Serie II zu betrachten ist, möchte ich dahingestellt sein lassen; sein Abstand von der Mitte der Bande 4937 beträgt 172 und würde etwas aus der

Reihe fallen; dagegen hat die Differenz der Kanten den weit besseren Wert 182, wodurch die Zugehörigkeit des Hauptmaximum zu dieser Serie wieder wahrscheinlich wird.

Die in Serie III fehlende Bande muß in den schon erwähnten lichtschwachen Raum nach 5560 fallen, denn der Streifen 5876 bildet wieder die gesetzmäßige Fortsetzung der Glieder dieser Serie. Wenn nun auch Goldstein in diesem Raume keine Bande wahrgenommen hat, und auch meine Platte keine solche aufweist, so darf man doch wohl nicht annehmen, daß das Spektrum an dieser Stelle eine Lücke hat. Da der fehlende Streifen zu einer Serie gehört, die nur die allerschwächsten Banden des Spektrums enthält, ist er höchstwahrscheinlich so schwach und fein, daß er sich nicht genügend von dem kontinuierlichen Grund abhebt, um gesehen zu werden. Aus der Existenz der Serie III glaube ich aber schließen zu können, daß der betreffende Streifen vorhanden sein muß.

Ein genauer Vergleich beider Xylole ist wegen der Unvollständigkeit des Paraxylolspektrums nicht möglich. Beide Spektren besitzen ein besonders stark hervortretendes Hauptmaximum, das bei Orthoxylole um 54 A.E. nach Rot verschoben ist.

Die Differenz der Serienglieder ist ungefähr in beiden Spektren identisch. Eine dritte Serie wird beim Paraxylole vielleicht noch von den zum größten Teil unbekanntem schwächeren Banden gebildet. Durch die gleiche Zahl und die ähnliche Struktur der Serien würde dann der innere Zusammenhang beider Spektren deutlich zutage treten. Eine solche Beziehung kann man auch erwarten, da ja in beiden Fällen die Spektren durch Schwingungen ganz ähnlich gebauter Moleküle erzeugt werden.

### Naphthalin.

Durch Verknüpfung zweier Benzolkerne entsteht das Naphthalin, welches ebenso wie Benzol der Mutterkörper zahlreicher Derivate ist. Es liefert während der Bestrahlung ein schönes, diskontinuierliches, aus neun engen Streifen bestehendes Spektrum, das im Vergleich mit den Xylolspektren sehr weit nach Rot verschoben ist. Das Lumineszenzlicht ist anfangs für sehr kurze Zeit blau, dann wird es weiß und nach längerer Bestrahlung sieht es gelb aus. Die Beobachtung Goldsteins, daß besonders farblose Substanzen die Neigung haben, in den ersten Augenblicken der Erregung durch Kathodenstrahlen blau zu leuchten, kann ich bestätigen, denn die-

selbe Erscheinung habe ich ebenfalls bei vielen Körpern wahrgenommen; es soll später darauf noch näher eingegangen werden.

Für Naphthalin ergab die Messung folgende Zahlen:

Goldstein	Fischer			Bemerkungen
<i>M</i>	<i>M</i>	<i>K<sub>v</sub></i>	<i>γ</i>	
539	5425	5382	I	Hauptmaximum
555	5580	5565	IV	
560	5620	—	VI	ganz schwach und eng
573	5757	5738	III	
589	5905	5868	II	zweites Hauptmaximum
—	6005	5980	IV	von Goldstein nicht angegeben
615	6167	6095	III	
630	6320	6288	III	
648	6485	—	V	
—	408—475	—	—	schwacher Grund, aus drei sehr breiten Banden bestehend

Merkwürdigerweise hat Goldstein die Bande 5980 übersehen, trotzdem sie nicht zu den schwächsten des Spektrums gehört. Auf den verschiedenen Platten, die ich vom Naphthalinspektrum hergestellt habe, tritt diese Bande immer deutlich hervor. Da sie aber gerade an der Grenze zwischen Orange und Rot liegt, wo das Auge weniger empfindlich ist, wäre ein Übersehen schon möglich, besonders, weil noch unmittelbar daneben das intensive zweite Hauptmaximum liegt.

Der schwache Grund auf der brechbareren Seite scheint nicht kontinuierlich zu sein. Während Goldstein dort noch eine breite violette Bande gesehen hat, glaube ich auf meiner Platte drei sehr breite Banden, eine blaue und zwei violette, unterscheiden zu können, deren Lage aber wegen ihrer äußerst geringen Intensität sich nicht gut feststellen ließ; es konnte nur das Intervall, in dem sie sich befinden, mit einiger Genauigkeit angegeben werden. Bei den folgenden Derivaten des Naphthalins sind nun überall innerhalb desselben Intervalls drei deutlich hervortretende sehr breite Banden vorhanden, die merkwürdigerweise in allen Fällen identisch zu sein scheinen; es ist demnach anzunehmen, daß wir es auch bei Naphthalin mit denselben Banden zu tun haben. Man kann nun die Beobachtung machen, daß diese Banden im brechbareren Teil des Spektrums ausschließlich den Körpern zukommen, die beim Einsetzen der Bestrahlung zunächst das schon erwähnte Blaulicht emittieren; die drei Banden werden demnach wohl das Spektrum dieses bei

den einzelnen Körpern mit verschiedener Intensität ausgegebenen Lichtes darstellen.

Bei Naphthalin kann man an der Farbe des Lumineszenzlichtes erkennen, wie lange blaues und violettes Licht ausgestrahlt wird. In den ersten Augenblicken überwiegt die Intensität der kurzwelligen Strahlen bedeutend; die Farbe ist blau. Dann sinkt die Stärke dieses Blaulichts schnell auf eine Stufe, wo mit den Farben der obigen neun Streifen eine Ergänzung zu Weiß eintritt. Nach kurzer Zeit erscheint das Fluoreszenzlicht gelb; von diesem Augenblicke an werden keine blauen und violetten Strahlen mehr emittiert, sondern nur noch die den Streifen entsprechenden Wellenlängen, aus deren Gemisch offenbar eine gelbe Farbe resultieren muß. Auf diese Weise läßt sich feststellen, daß bei Naphthalin die kurzwelligen Strahlen nur während eines kleinen Zeitraumes ausgesandt werden; es ist daher erklärlich, daß die drei breiten Banden nur sehr schwach auf der Platte vorhanden sein können. Bei den nächstfolgenden Körpern, wo das blaue und violette Licht viel länger ausgestrahlt wird, ist auch dessen Spektrum deutlicher sichtbar.

Das Naphthalinspektrum gehört nicht zu den Spektren, welchen man auf den ersten Blick den gesetzmäßigen Bau ansieht. Keine Bande gleicht hier vollständig der anderen; sie unterscheiden sich entweder in der Breite oder der Intensität; auch ihre gegenseitigen Lagenverhältnisse scheinen regellos zu sein. Nach manchen fruchtlosen Bemühungen, durchgreifende Gesetzmäßigkeiten zu finden, versuchte ich endlich, das Spektrum in derselben Weise wie bei Orthoxylol in drei Serien zu zergliedern. Wie die folgende Tabelle zeigt, gelang dies allerdings nur teilweise:

I	II	III
5425	5580	5620
<b>332</b>	<b>325</b>	<b>385</b>
5757	5905	6005
<b>410</b>	<b>415</b>	<b>480</b>
6167	6320	6485

Aus demselben Grunde wie bei Orthoxylol sind auch hier die Wellenlängen der Streifenmitten genommen worden. Man erkennt, daß die Serien I und II eine auffallende Regelmäßigkeit zeigen; die Abstände der entsprechenden Glieder sind als gleich zu betrachten. Jede Serie vereinigt auch die Streifen von ungefähr demselben Typus. Serie III, welche die schwächsten Streifen des Spektrums

enthält, weicht aber von der gesetzmäßigen Gliederung der beiden ersten Reihen erheblich ab. Es können hier nicht Ungenauigkeiten der Messung in Betracht kommen, da der Unterschied in der Größe der Abstände mehr als 60 A.E. beträgt, was natürlich außerhalb der Fehlergrenze liegt. Trotzdem möchte ich aber im Hinblick auf die beiden ersten Serien das Bestehen der mitgeteilten Gesetzmäßigkeiten für sehr wahrscheinlich halten, wenn es überhaupt einen Sinn hat, in diesem Falle nach Serien zu suchen.

### $\beta$ -Naphthonitril.

Wird im Naphthalin ein H durch eine CN-Gruppe ersetzt, so entstehen je nach der Stellung dieser Gruppe am Ring die isomeren Verbindungen  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Naphthonitril. Beide Körper sind untersucht worden, da sie nach Goldstein ein streifenreiches Spektrum geben sollten. Mit  $\alpha$ -Naphthonitril hatte ich keinen Erfolg, da es sich in den Kathodenstrahlen schon nach kurzer Zeit schwärzte. Der  $\beta$ -Körper verhielt sich beständiger, und sein Spektrum konnte infolgedessen photographiert werden. Die Farbe des Lumineszenzlichtes ist anfangs für kurze Zeit dunkelblau, bleibt dann längere Zeit hellblau und wird zuletzt orange. Die brechbareren Strahlen werden in diesem Falle länger emittiert als beim Naphthalin; aus dem Grunde treten hier zum ersten Male deutlich drei breite Banden im Blau und Violett auf.

Zunächst mögen die Wellenlängen der auf meiner Platte vorhandenen Banden folgen:

$M$	$R_c$	$\gamma$	Bemerkungen
5924	5870	I	Hauptmaximum
6356	6328	II	
6488	—	III	
415	—	III	} sehr breite, unscharfe Banden
436	—	IV	
467	—	III	

Nach Goldsteins Angabe soll das Spektrum des Naphthonitrils sich aus 7 bis 8 von Rot bis Grün gehenden Streifen zusammensetzen; die breiten Banden im brechbareren Teil hat er nicht gesehen. Ich habe nun das Spektrum ein paarmal photographiert, konnte aber auf den Platten immer nur drei deutlich gesonderte, engere Streifen unterscheiden. Es fällt hier wieder ein stark hervortretendes Hauptmaximum auf, das verglichen mit dem des Naphthalins um 486 A.E.

nach Rot verschoben ist. Gesetzmäßigkeiten lassen sich im vorliegenden Falle und auch bei allen folgenden Spektren wegen der geringen Anzahl der Streifen nicht mehr feststellen.

#### $\alpha$ -Azetnaphthalid.

Durch Einführung der Gruppe  $C_2H_4OH$  in das Naphthalin gelangen wir zu den Isomeren  $\alpha$ - und  $\beta$ -Azetnaphthalid. Beide Verbindungen leuchten in den ersten Augenblicken der Bestrahlung blau, senden dann aber ein feurigrotes Lumineszenzlicht aus. Gleichzeitig, wenn auch in geringerer Stärke, müssen offenbar noch längere Zeit die kurzwelligeren Strahlen emittiert werden, da die drei breiten Banden in beiden Fällen noch deutlicher als beim Naphthonitril erscheinen.

Für  $\alpha$ -Azetnaphthalid ergaben die Messungen folgendes:

$M$	$R_r$	$\gamma$	Bemerkungen
5518	5483	I	Hauptmaximum
5890	—	III	
6028	5997	II	sehr breite Banden
6428	6383	I	
413	—	II	
431	—	III	
463	—	II	

Aus dem Vergleich mit dem Naphthalinspektrum ergibt sich, daß das Hauptmaximum um etwa 100 A.E. nach Rot gerückt ist. Ob die drei breiten Banden in Wirklichkeit eine Verschiebung zeigen oder mit denen des Naphthonitrils identisch sind, möchte ich dahingestellt sein lassen. Da die Banden durchschnittlich eine Breite von 140 A.E. besitzen und an den Rändern vollständig verwaschen sind, so kann man die ungefähre Lage der Mitte nur sehr unvollkommen bestimmen; eine Verschiebung bis zu 40 A.E. würde man mit Sicherheit kaum feststellen können. Die Tatsache aber, daß diese Banden in allen Fällen innerhalb desselben Intervalls liegen und durchschnittlich vom selben Typus sind, spricht für ihre Identität.

#### $\beta$ -Azetnaphthalid.

Geringe Unterschiede in der chemischen Struktur zweier Körper können doch schon eine bedeutende Abweichung ihrer Spektren bedingen. Dies lehrt wieder das zur vorigen Verbindung isomere  $\beta$ -Azetnaphthalid, dessen Spektrum folgende Banden hat:

<i>M</i>	<i>R<sub>v</sub></i>	$\gamma$	Bemerkungen
5698	5678	II	Hauptmaximum
5868	5810	I	
6094	6063	III	
6263	6248	II	
6448	6404	I	
414	—	III	sehr breite Banden
432	—	IV	
463	—	III	

Mit dem  $\alpha$ -Spektrum verglichen, sind alle Banden nach Rot gerückt; das Hauptmaximum zeigt eine Verschiebung von 327 A.E. Die breiten Banden haben in beiden Spektren die gleiche Lage. Goldstein, der ebenfalls die beiden letzten Körper untersuchte, hat bei ihnen nur zwei Streifen beobachtet; von diesen sei bei der  $\beta$ -Modifikation der eine gegen Rot, der andere gegen Violett verschoben. Ich konnte aber derartiges nicht finden.

#### $\alpha$ -Naphthol.

Die Naphthole entstehen aus dem Naphthalin durch Einführung der OH-Gruppe. Sie lumineszieren mit rötlichem Licht, dessen Intensität aber ziemlich gering ist; die Aufnahme der Spektren erforderte daher in diesem Falle sehr viel Geduld.  $\alpha$ -Naphthol hat drei enge Banden im Grün und Rot; im brechbareren Teil erscheinen die drei breiten Banden wieder, diesmal allerdings nur sehr schwach. Die Messung führt zu folgenden Zahlen:

Goldstein	Fischer		$\gamma$	Bemerkungen
<i>M</i>	<i>M</i>	<i>R<sub>v</sub></i>		
550	5534	5510	II	Hauptmaximum
598	6058	5950	I	
—	6425	—	II	
—	413	—	III	
—	431	—	IV	
—	464	—	III	drei breite Banden

#### $\beta$ -Naphthol.

Das Spektrum des  $\beta$ -Naphthols hat große Ähnlichkeit mit dem vorigen des isomeren Körpers. Die zwei hier vorhandenen Streifen haben folgende Wellenlängen:

Goldstein	Fischer			
<i>M</i>	<i>M</i>	<i>R<sub>r</sub></i>	<i>γ</i>	Bemerkungen
553	5535	5508	I	Hauptmaximum
610	6094	6068	II	
—	410—473	—	—	schwacher Grund, aus drei breiten Banden bestehend.

Während die erste Bande keine Lagenänderung zeigt, erscheint die zweite um 36 A.E. gegen die entsprechende des  $\alpha$ -Spektrums verschoben. Nach Goldstein soll auch der erste Streifen der  $\beta$ -Modifikation eine Verschiebung nach Rot zeigen.

#### $\alpha$ - und $\beta$ -Naphthylamin.

Ersetzt man im Naphthalin ein H durch die Gruppe  $\text{NH}_2$ , so entsteht das Naphthylamin. In der Goldsteinschen Arbeit wird von dieser Verbindung nichts erwähnt. Beide Modifikationen des Körpers leuchten blau und zeigen das gleiche Spektrum, welches merkwürdigerweise nur aus den drei hier besonders stark auftretenden Banden des brechbareren Teils besteht. Die Mitten haben ungefähr die Wellenlängen 410, 431, 459. Ohne Zweifel haben wir es hier wieder mit den bekannten drei Banden zu tun, denn eine Verschiebung ist wegen der Ungenauigkeit der Messung nicht sicher anzunehmen.

Hiermit ist die Reihe der von mir untersuchten Naphthalinderivate beendet.

#### Diphenyl.

Verbindet man zwei Benzolringe zu Diphenyl, so soll man nach den Beobachtungen Goldsteins ein Spektrum aus sieben gleichartigen Streifen von Orange bis Violettblau erhalten. Leider konnte ich nach den ersten Versuchen mit diesem Körper schon erkennen, daß es unmöglich war, eine gute Photographie seines Spektrums zu erhalten. Unter dem Einfluß der Kathodenstrahlen sublimiert das Präparat und beschlägt nach kurzer Zeit die Wand des Glasrohres derart, daß kaum noch Licht nach außen dringt; außerdem tritt Zersetzung ein.

Diphenyl luminesziert erst bläulich, dann orange. Ich möchte den Körper deshalb anführen, weil er wieder die bekannten drei breiten Banden zeigt. Außerdem befindet sich auf meiner Platte



noch ein engerer Streifen bei 537. Eine Photographie des vollständigen Spektrums war aus dem oben angeführten Grunde nicht möglich.

### Dibenzyl.

Ein dem Diphenyl verwandter Körper ist das Dibenzyl. Es verhält sich beständiger in den Kathodenstrahlen und liefert ein Spektrum, das aus folgenden Streifen gebildet wird:

$M$	$R_p$	$\gamma$	Bemerkungen
4550	450	II	} stark hervortretende, engere Banden in kontinuierlichem Grunde
4675	4645	I	
4795	4765	I	
4918	—	IV	
5030	—	IV	
5185	—	IV	
5335	—	III	
5810	—	III	
6420	—	III	

Goldstein hat nur die drei ersten, starken Streifen in hellem Grunde wahrgenommen. Diese haben offenbar nichts mit den drei breiten Banden der vorigen Körper gemein; sie sind zunächst viel enger, haben eine andere Lage und zeigen deutlich einen schärferen Rand nach Violett. Die übrigen Streifen des Spektrums sind sehr schwach.

### Phenanthren.

Durch Kondensation von drei Benzolringen gelangen wir zu den Isomeren Anthrazen und Phenanthren. Auch diese Substanzen zeichnen sich durch ein hohes Lumineszenzvermögen aus. Phenanthren leuchtet im Vakuumrohr mit prachtvoll blauer Farbe. Dieses Licht ist so intensiv, daß eine Expositionsdauer von 25 Minuten vollkommen genügt, um das Spektrum zu photographieren.

Die Messung ergibt folgende Zahlen:

$M$	$R_p$	$\gamma$	Bemerkungen
411	406	I	} sehr stark hervortretende, breite Banden. Kontinuierlicher Grund bis 501
434	429	II	
462	455	I	
5395	536	II	} eng im kontinuierlichen Grunde
5565	—	IV	
5730	—	III	
5865	—	III	
6450	—	III	

Bei den Wellenlängen 411, 434, 462 treten uns zweifellos wieder die schon so oft erwähnten drei Banden im Blau und Violett entgegen. Das ist eine ebenso merkwürdige wie auch interessante Tatsache. Das Auftreten dieser Banden, die diesmal auch Goldstein wahrgenommen hat, bildet bei Phenanthren nicht gleichsam eine Nebenerscheinung wie bei den meisten anderen Körpern, sondern das Lumineszenzlicht enthält hier hauptsächlich diese kurzwelligen Strahlen. Wie auch die Intensitäten in obiger Tabelle zeigen, sind gerade die drei breiten Banden die stärksten des ganzen Spektrums; alle übrigen treten dagegen zurück. — *Wir konnten bisher im brechbareren Teil der Spektren sämtlicher Naphthalinderivate, des Diphenyls und jetzt des Phenanthrens drei Banden von anscheinend überall gleicher Lage feststellen.* Es entsteht nun endlich die Frage nach dem Ursprung dieser so vielen Substanzen gemeinsamen Erscheinung. Zunächst liegt der Gedanke nahe, jene Banden einer bestimmten Verunreinigung zuzuschreiben, die vielleicht bei den einzelnen Körpern in verschiedener Menge vorhanden ist; hierdurch wäre allerdings das allgemeine und auch das verschieden starke Auftreten dieser Erscheinung erklärt. Dagegen sprechen aber folgende Tatsachen: Das Naphthylamin leuchtet während der ganzen Dauer der Bestrahlung blau, und sein Spektrum besteht nur aus den betreffenden drei Banden. Sollte hier allein die Verunreinigung lumineszieren, so müßte sie in sehr großen, meßbaren Mengen vorhanden sein; das ist aber wegen der verbürgten Reinheit der Substanzen wohl ausgeschlossen.

Andererseits ist es auch schlecht denkbar, daß alle Substanzen, welche die drei Banden zeigen, durch Naphthylamin verunreinigt seien, besonders da Phenanthren diese kurzwelligen Strahlen noch viel intensiver emittiert als Naphthylamin selbst. Ferner bürgt schon allein die verschiedene Herstellungsweise der einzelnen Präparate dafür, daß in ihnen nicht derselbe Stoff als Verunreinigung zugegen sein kann.

Es bleibt hiernach nichts anderes übrig als anzunehmen, daß die Fähigkeit, jenes kurzwellige Licht auszusenden, eine spezifische Eigenschaft derjenigen Körper ist, deren Spektrum die drei breiten Banden besitzt. *Es muß diesen Substanzen offenbar ein molekularer Bestandteil gemeinsam sein, dessen Beständigkeit in den Kathodenstrahlen von der verschiedenen chemischen Struktur der Verbindungen in unbekannter Weise beeinflusst wird.* Bei Naphthalin z. B. tritt unter dem Einfluß der Bestrahlung ein sehr schneller Zerfall dieses

lumineszierenden Bestandteils ein, während er bei Phenanthren und Naphthylamin sich sehr beständig zeigt. Meine chemischen Kenntnisse sind zu gering, um über die Natur jenes molekularen Bestandteils, der vielleicht eine bestimmte Atomgruppe darstellt, weitere Spekulationen anstellen zu können. Ich muß mich damit begnügen, bei einer Anzahl verschiedener chemischer Körper *das Vorhandensein einer gemeinsamen Spektralerscheinung* festgestellt zu haben.

### Anthrazen.

Verknüpfen wir drei Benzolkerne zu Anthrazen, so erhalten wir die dem Phenanthren isomere Verbindung.

Anthrazen luminesziert mit hellblauer Farbe und liefert ein Spektrum, das aus Banden von folgenden Wellenlängen zusammengesetzt ist:

<i>M</i>	<i>R<sub>v</sub></i>	<i>γ</i>	Bemerkungen
422	414	I	} <i>I</i> <sub>max</sub> liegt bei 427 breite, hervortretende Banden
4445	437	I	
472	465	II	
492	4893	I	
532	526	II	
571	5685	III	
6305	—	IV	
6418	—	IV	

Auch hier treten wiederum im brechbareren Teil drei breite Banden auf, *die in diesem Falle aber zum ersten Male eine sehr gut meßbare Verschiebung zeigen*; sonst haben sie denselben Typus wie die drei bekannten Banden. Die Verschiebung findet nach der Rotseite statt und beträgt für die erste, brechbarste Bande, bezogen auf die entsprechende des Phenanthrens, 110 A.E., für die zweite 105 A.E. und für die dritte 100 A.E. Außerdem kann man hier und auch schon beim Phenanthren die Beobachtung machen, daß innerhalb einer breiten Bande die Stelle der größten Intensität nicht mit der Mitte zusammenfällt, sondern etwas nach der violetten Seite verschoben ist; bei den früheren Körpern konnte man diese Struktur wegen der Schwäche der Banden nicht bemerken. Die übrigen, engeren Streifen des Anthrazens zeigen deutlich einen schärferen Rand nach der Violetseite.

### Dibromanthrazen.

Es war mir daran gelegen, noch ein Derivat des Anthrazens zu untersuchen, um zu sehen, wie sich durch Einführung neuer

Elemente das vorige Spektrum verändern würde. In Dibromanthrazen wurde eine geeignete, blaugrün lumineszierende Verbindung gefunden, deren Spektrum photographiert werden konnte. Die Messung ergab folgende Zahlen:

$M$	$R_v$	$\gamma$	Bemerkungen
480	470	I	} breite, hervortretende Banden
527	513	II	
579	565	III	
—	603	III	
—	632	III	

Die wieder auftretenden drei breiten Banden sind in diesem Spektrum ganz bedeutend nach Rot gerückt. Die erste Bande ist, verglichen mit der entsprechenden des Anthrazens, um 580 A.E., die zweite um 825 A.E. und die dritte um 1070 A.E. verschoben, jede Bande also um 245 A.E. mehr als die vorhergehende.

Eine Regelmäßigkeit, die vielleicht auch zufälliger Natur ist, soll noch erwähnt werden. Bei den breiten Banden der drei zuletzt besprochenen Körper sind die zweiten Differenzen der Abstände konstant, nämlich gleich 50:

Phenanthren			Anthrazen			Dibromanthrazen		
$\lambda$ : 4110	4340	4620	$\lambda$ : 4220	4445	4720	$\lambda$ : 4800	5270	5790
$d_1$ :	230	280	$d_1$ :	225	275	$d_1$ :	470	520
$d_2$ :	50		$d_2$ :	50		$d_2$ :	50	

Interessant sind die Veränderungen in den Spektren von Anthrazen und Dibromanthrazen. Bei der letzten Verbindung könnte man die große Verschiebung der drei breiten Banden vielleicht auf die erhöhte Belastung der schwingenden Atomgruppe durch das Bromatom zurückführen. Die hierdurch verzögerten und gedämpften Schwingungen würden dann die Emission von langwelligerem Lichte zur Folge haben, und die Banden müßten nach Rot rücken. Andererseits kann man aber durch Zunahme des Molekulargewichtes die Verschiebung der Banden im Anthrazenspektrum wieder nicht erklären, denn Phenanthren hat dasselbe Molekulargewicht wie Anthrazen. Unsere Kenntnis über diese Verhältnisse ist jedenfalls noch sehr gering; wir wissen noch nichts Genaueres über die Gesetze, nach denen größere Verschiebungen im Spektrum erfolgen. Nur das Studium eines großen und zuverlässigen Beobachtungsmaterials über Verbindungsspektren könnte zur Aufdeckung von Gesetzmäßigkeiten führen.

**Xanthon.**

Zuletzt wurde noch das Xanthon oder Diphenylenketonoxyl untersucht, ebenfalls ein Körper mit dreifachem Benzolring. Es luminesziert mit gelb-grünem Licht, ist aber in den Kathodenstrahlen sehr unbeständig, da nach kurzer Zeit schon Schwärzung eintritt. Demnach konnte nur eine sehr schwache Photographie des Spektrums erzielt werden; während Goldstein fünf Banden beobachtet hat, waren auf meiner Platte nur vier von folgenden Wellenlängen vorhanden:

Goldstein	<i>M</i>	<i>R<sub>v</sub></i>	$\gamma$	Bemerkungen
457	461	4580	II	unscharf
495	498	4956	III	
539	543	5385	I	
595	595	—	IV	

Die Wellenlänge der fünften im Violett liegenden Bande, die sehr lichtschwach sein soll, hat Goldstein nicht angegeben.

Wie es scheint, läßt sich das ganze Spektrum durch eine Serie darstellen:

461	498	543	595
37	45	52	

Hiernach nehmen die Abstände der Mitten konstant zu. Goldstein hat, je nachdem die Streifen nach einer Seite deutlich abgeschattiert waren oder nicht, den Rand oder die Mitte gemessen; es erklären sich daher die Abweichungen seiner Zahlen von denen obiger Serie.

Wir sind am Ende dieser Untersuchungen angelangt. Die Anzahl der Stoffe, deren Spektrum photographiert werden konnte, war wegen der verschiedenen Beständigkeit in den Kathodenstrahlen eine beschränkte. Einige Körper wie z. B. Benzophenon, Anthrachinon, Bromnaphthalin u. a. hätte ich gern noch untersucht, mußte aber darauf verzichten, weil sie sich im Vakuumrohr zu schnell zersetzten. Durch die vorliegenden Bestimmungen sind nun zunächst die Goldsteinschen Beobachtungen und Versuche, die meines Wissens noch nicht wiederholt wurden, im allgemeinen bestätigt worden. Die größere Genauigkeit der photographischen Methode ermöglichte eine exaktere Wellenlängenmessung, und viele Spektre konnten außerdem vervollständigt werden. Gesetzmäßigkeiten ließen sich nur bei den streifenreicheren Spektren der Nylol und des Naphthalins feststellen, wobei noch hervorzuheben ist, daß in diesen

Fällen überall drei Serien vorhanden zu sein scheinen. Um zu allgemeinen Gesetzen über die Beziehungen der Spektren verwandter Körper zu gelangen, müßten die Untersuchungen auf eine noch größere Anzahl von Substanzen ausgedehnt werden. Wie auch Goldstein schon fand, scheinen aber die  $\beta$ -Modifikationen im allgemeinen größere Wellenlängen zu besitzen als die isomeren  $\alpha$ -Körper.

Eine ganz neue Erscheinung tritt uns bei einer Anzahl von Körpern in der Emission kurzwelliger Lichtstrahlen entgegen, die im Spektrum drei breite, anscheinend überall gleichgelegene Banden erzeugen; es mußte hier auf das Vorhandensein eines diesen Körpern gemeinsamen molekularen Bestandteils geschlossen werden.

Fragen wir nun nach der ersten Bedingung für die Lumineszenzerscheinungen, nämlich nach dem Vorhandensein einer Absorption, so haben in unserm Falle besonders die Untersuchungen von Hartley und neuere Arbeiten von Pauer und Grebe ergeben, daß das Benzol und alle seine Abkömmlinge durch eine starke ultraviolette Bandenabsorption ausgezeichnet sind. Über den inneren Zusammenhang zwischen Fluoreszenz und Absorption weiß man bis jetzt allerdings noch nichts.

Mit den Beziehungen zwischen Fluoreszenz und chemischer Konstitution beschäftigt sich zum ersten Male eingehender eine im Jahre 1897 erschienene Arbeit von R. Meyer.<sup>3)</sup> Es wird hierin die Fluoreszenz in flüssigen Lösungen erörtert, und zwar findet nur das Auftreten und die Stärke des Fluoreszenzlichtes Berücksichtigung, dagegen nicht seine Wellenlänge. Meyer kommt zu dem Ergebnis, daß die Fluoreszenz organischer Verbindungen durch die Anwesenheit gewisser Atomgruppen in ihrem Moleküle veranlaßt werde. Solche Atomgruppen, die als Fluorophore bezeichnet werden, sollen besonders gewisse sechsgliedrige Ringe sein, wie der Pyron-, der Azin-, Oxazin- und Thiazinring, sowie der im Anthrazen und Akridin enthaltene Atomring. Fluoreszenz tritt aber im allgemeinen nur auf, wenn die Fluorophore zwischen dichtere Atomkomplexe, besonders zwischen Benzolkern gelagert sind.

Der Träger der Fluoreszenz ist hiernach der Benzolkern selbst, den fluorophoren Atomringen soll nur die Aufgabe zukommen, die Schwingungen des Fluoreszenzlichtes zu dämpfen und es dadurch für unser Auge sichtbar zu machen.

Eine neuerdings erschienene Arbeit von J. Stark<sup>4)</sup> befaßt sich auch mit der spektroskopischen Untersuchung des Fluoreszenzlichtes von Benzolderivaten in flüssiger Lösung. Zum Nachweis der Fluor-

reszenz wird folgende Methode angewandt: Das Licht einer Quecksilberlampe, welches ein Linienspektrum von bekannten Wellenlängen erzeugt, wird auf die zu untersuchende Lösung geworfen. Das vermutete Fluoreszenzlicht läßt man horizontal in den Spalt des Spektrographen treten und photographiert es. Es werden nur Quarzapparate verwendet. Die Substanz fluoresziert, wenn außer den bekannten Wellenlängen des erregenden Lichtes noch andere vorhanden sind; diese letzteren bilden dann das Fluoreszenzspektrum.

Auf diese Weise will Stark z. B. für Benzol, Naphthalin, Anthrazen und Phenanthren Bandenfluoreszenz gefunden haben. Die Banden liegen wie beim Benzol entweder ganz im Ultraviolett oder sie rücken wie z. B. beim Phenanthren bis ins Blau. Ein Vergleich der spektralen Lage der Fluoreszenz und Absorption führt zu dem Ergebnis, daß die Wellenlängen der Fluoreszenzbanden weniger brechbar sind.

Über Fluoreszenz und Absorption des Anthrazen- und Phenanthrendampfes handelt eine ebenfalls vor kurzem erschienene Arbeit von Sidney Elston<sup>5)</sup>. Es wird hierin festgestellt, daß auch der Dampf obiger Isomeren, durch Licht von verschiedenen Quellen erregt, ein bestimmtes Fluoreszenzspektrum emittiert. Das Spektrum des Anthrazens besteht aus drei breiten Banden von der Wellenlänge 390, 415 und 432  $\mu\mu$ ; Phenanthren soll sonderbarerweise dasselbe Spektrum zeigen und daneben noch eine Bande bei 360  $\mu\mu$  besitzen. Außerdem findet der Verfasser, daß der Dampf beider Körper ein kontinuierliches Absorptionsspektrum liefert, welches sich erstreckt von 325  $\mu\mu$  bis 400  $\mu\mu$ . Es ergibt sich demnach hier ebenso wie in der Starkschen Arbeit die Tatsache, daß das Spektrum der Fluoreszenz gegen das der Absorption nach längeren Wellen verschoben erscheint. Ferner geht noch aus den beiden Arbeiten hervor, daß bei Phenanthren und Anthrazen die Absorptions- und Fluoreszenzspektre für Dampf und Lösung je einander identisch zu sein scheinen.

Die von Stark und Sidney Elston gefundenen Fluoreszenzspektre der flüssigen Lösungen und des Dampfes stehen in keinem erkennbaren Zusammenhange mit den von Goldstein und in dieser Arbeit beschriebenen Kathodolumineszenzspektren der festen Körper. Es handelt sich bei diesen Fällen offenbar um ganz verschiedene Vorgänge. Der Aggregatzustand eines Körpers und die Art der Anregung ist zweifellos maßgebend für die Qualität der entstehenden Lumineszenz.

Am Schlusse dieser Arbeit bleibt mir noch die angenehme Pflicht, Herrn Prof. Dr. Kayser für die freundliche Anregung zu diesen Untersuchungen und für das rege Interesse, das er ihnen stets entgegengebracht hat, meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen.

### Anmerkungen.

- 1) E. Goldstein, Verhandl. d. D. Phys. Ges. **156**. 1904.
- 2) E. Goldstein, l. c. **185**.
- 3) R. Meyer, Ztschr. f. phys. Chem. **24**. 468, 1897.
- 4) J. Stark, Phys. Ztschr. **8**. 250. 1907.
- 5) Sidney Elston, Astrophys. Journ. **25**. 3. 1907.

(Eingegangen am 4. Februar 1908.)

## Metall-Lichtbögen für spektroskopische Untersuchungen. Eine neue Form der Quecksilberlampe.

Von

A. H. Pfund.

Mit 3 Figuren.

Aus dem Englischen übersetzt von Max Iklé.

### Metall-Lichtbögen.

Im Zusammenhang mit einigen Untersuchungen, welche ich kürzlich betreffs Neubestimmung der Wellenlängen der Eisenlinien nach der Methode von Fabry und Perot angestellt habe, empfand ich es nicht nur als wünschenswert, sondern als unumgänglich notwendig, daß der Eisenbogen ruhig brennen muß und weder wandern noch flackern darf. Wenn man nach der neuesten Literatur über diesen Gegenstand<sup>1)</sup> urteilen darf, so gilt es als überaus schwierig, wenn nicht gar als unmöglich, diese Bedingung beliebig lange Zeit hindurch zu erfüllen. Ich habe jedoch kürzlich eine einfache Form des Eisenbogens konstruiert, welche fast vollkommen ruhig eine Stunde lang oder länger ohne die geringste Wartung brennt. Da der Eisenbogen in der Spektroskopie so allgemeine

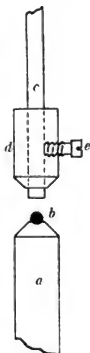


Verwendung findet, und da diese neue Konstruktion das Arbeiten mit dem Eisenbogen zu einem Vergnügen statt zu einer Last gestaltet, so habe ich es für der Mühe wert erachtet, nachstehende Notiz über den Gegenstand zu veröffentlichen.

Für gewöhnlich springt zwar der Eisenbogen durchaus willkürlich hin und her; zuweilen aber setzt er sich fest und brennt dann ruhig. Betrachtet man in einem solchen Zeitpunkt den Bogen durch ein Stück Rauchglas, so findet man, daß die Entladung von einem Kügelchen aus geschmolzenem Eisenoxyd an der unteren Elektrode ausgeht und in einem kleinen hellen Fleck an der oberen Elektrode endet. Diese obere Elektrode wird, wenn sie den negativen Pol bildet, mit der Zeit zu einem Krater ausgehöhlt. Die Schwierigkeit besteht bei dieser Anordnung darin, daß das Kügelchen geschmolzenen Eisenoxys alsbald von der Elektrode herabrollt, und daß dann das Wandern des Bogens von neuem beginnt. Um die Verhältnisse, welche bestehen, während der Bogen ruhig brennt, dauernd zu verwirklichen, wählte ich die in Figur 1 dargestellte Anordnung.

Die untere (positive) Elektrode (*a*) besteht aus einem Eisenstab von ungefähr 12 mm Durchmesser und trägt ein Kügelchen (*b*) aus Eisenoxyd in einer kleinen schüsselförmigen Vertiefung. Die obere Elektrode (*c*), ein ungefähr 6 mm starker Eisenstab, ragt 3 mm weit aus einer Messinghülse (*d*) hervor, die mittels einer Klemmschraube (*e*) an ihm befestigt ist. Dadurch soll verhindert werden, daß die Elektrode zu heiß wird.

Ein solcher Bogen brennt am besten, wenn er mit ungefähr 3,5 Ampere aus einem Gleichstromnetz von 220 Volt gespeist wird. Nachdem die Elektroden sorgfältig zentriert sind, kann man den Bogen gewöhnlich dadurch anlassen, daß man die beiden Elektroden miteinander zur Berührung bringt und sie dann wieder trennt. Versagt dieses Mittel, so kann man den gewünschten Erfolg erzielen, wenn man den Raum zwischen den beiden Elektroden mit Hilfe eines Kohlestabes überbrückt, oder wenn man das Eisenoxydkügelchen mittels eines Bunsenbrenners zur Rotglut erhitzt und dann die Elektroden zur Berührung bringt. Am besten beschränkt man die Bogenlänge auf etwa 5—6 mm. Nach einstündiger oder längerer Brenndauer überzieht sich die



Figur 1.

obere Elektrode mit einer Eisenoxydschicht, welche den bereits erwähnten Krater bildet. Ehe man den Bogen von neuem anregt, tut man am besten, diese Kruste abzubrechen und die Messinghülse neu einzustellen.

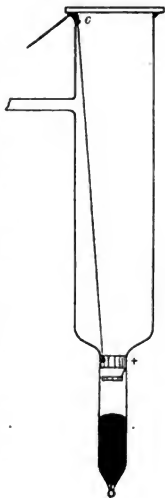
Bei dem Versuch, diese Konstruktion auch auf Bögen anderer Metalle anzuwenden, fand ich, beispielsweise beim Kupfer, daß der Bogen recht schlecht funktionierte, wenn die obere Elektrode gleichfalls aus Kupfer bestand. Ich griff daher zu der folgenden allgemeinen Konstruktion, welche bei den bisher versuchten Metallen, nämlich bei Eisen, Nickel, Kobalt, Kupfer, Silber und Platin, sehr befriedigend arbeitet. Der bereits beschriebene Eisenstab bildet die untere (positive) Elektrode, während ein etwa 1 cm starker Kohlestab die obere Elektrode bildet. Um einen Kupferbogen zu erzeugen, bringt man ein Kügelchen aus Kupferoxyd auf die untere Elektrode und läßt den Bogen an. Hat man Kügelchen aus den verschiedenen Metallen oder ihren Oxyden hergestellt und diese in entsprechend etikettierte Pillenschachteln gelegt, und will man beispielsweise den Kupferbogen in einen Nickelbogen umwandeln, so braucht man nichts weiter zu tun, als mit einer kleinen Zange das Kupferkügelchen zu entfernen und es durch das Nickelkügelchen zu ersetzen. Die Methode ist ebenso einfach wie sie zur Zufriedenheit arbeitet.

Ein Kügelchen aus beliebigem Metall läßt sich in der Weise herstellen, daß man ein kleines Stück des betreffenden Metalls auf die untere Elektrode legt. Beim Anlassen des Bogens bildet sich sofort das Kügelchen. Erweist sich das Kügelchen als zu klein, so kann man es vergrößern, indem man, während der Bogen brennt, ein wenig Draht aus demselben Metall in das Kügelchen einführt. Das Kügelchen soll etwa 3 mm Durchmesser haben. In diesem Zusammenhange muß ich nachdrücklich betonen, daß die wesentliche Bedingung für richtiges Funktionieren des Bogens darin besteht, daß das Kügelchen aus geschmolzenem Metall oder Oxyd in sphäroidalem Zustande ist und beträchtlich über die Kanten seines Behälters hervorragt, wie in Figur 1 ersichtlich ist.

Das einzige von den verschiedenen untersuchten Metallen, das mir anfangs einige Mühe verursachte, war Silber. Ich fand, daß ein Silberkügelchen, wenn es auf den 12 mm starken Eisenstab gelegt wurde, nicht schmelzen wollte, und daß demzufolge auch der Bogen unruhig war. Bei Verwendung eines Kohlestabes an Stelle des Eisens wurde das Silberkügelchen so flüssig wie Wasser,

und es schossen aus ihm winzige Kügelchen von metallischem Silber hervor. Die richtigen Bedingungen lagen offenbar zwischen diesen beiden Extremen und wurden schließlich dadurch verwirklicht, daß das Kügelchen auf einen Eisenstab von nur 7 mm Durchmesser gelegt wurde. Dieser Stab wurde genügend heiß, um das Silber in geschmolzenem Zustande zu erhalten, ohne es andererseits zu heiß werden zu lassen. Unter diesen Verhältnissen arbeitet der Bogen ausgezeichnet. — Bei Platin kann man entweder einen Kohlestab oder einen dünnen Eisenstab benutzen.

Diese Bögen, bei denen Kohle als eine Elektrode Verwendung findet, lassen sich bis zu einer Länge von ungefähr 1 *inch*<sup>1)</sup> ausziehen und arbeiten auch dann noch zur Zufriedenheit. Die Stromstärke kann auch über 3,5 Ampere hinaus gesteigert werden. Vergleicht man das Spektrum des Eisenbogens, welches entsteht, wenn die obere Elektrode aus Eisen besteht, mit dem, welches entsteht, wenn sie aus Kohle ist, so findet man (wie schon zuvor bekannt war), daß das Spektrum im letzteren Falle sehr viel schwächer ist, und daß die Linien im sichtbaren Gebiete verhältnismäßig mehr geschwächt sind als die im Ultraviolett. Eine Untersuchung des Fabry und Perotschen Streifensystems zeigt, daß die von diesem Kohle-Eisenbogen erzeugten Linien an Homogenität und Schärfe mit den im Vakuumlichtbogen hervorgebrachten roten und grünen Cadmiumlinien wetteifern.

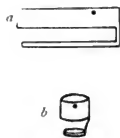


Figur 2.

### Eine neue Quecksilberlampe.

Nachstehend soll eine einfache Form des Quecksilberdampf-bogens beschrieben werden, die sich zur Verwendung sowohl im sichtbaren als auch im ultravioletten Spektralgebiet eignet, und die von jedem konstruiert werden kann, der mit den Anfangsgründen der Glasbläserkunst vertraut ist. Wie aus Figur 2 hervorgeht, besteht die Lampe aus einem etwa 7 cm langen und 1,2 cm weitem Stück Glasrohr, das an ein größeres Rohr von 3 cm Durchmesser

und 18 cm Länge angeschmolzen ist. Zum Zwecke des Auspumpens ist seitlich an das größere Stück ein Rohr angeschmolzen. In das untere Ende des kleineren Rohres ist ein Platindraht eingeschmolzen. Dieses Rohr wird nun bis ungefähr auf 3 cm Höhe mit reinem Quecksilber gefüllt. Das Quecksilber bildet die negative Elektrode, während ein Stück Eisenblech, welches in der aus Figur 3 (*a* und *b*) ersichtlichen Form zugeschnitten und gebogen ist, die positive Elektrode bildet. Der untere Ring dieser positiven Elektrode hat



Figur 3.

etwas kleineren Durchmesser als der obere und berührt, wenn er an Ort und Stelle ist, das Glasrohr in keinem Punkte. Diese Konstruktion ist aus dem Grunde gewählt worden, weil der Bogen, welcher an dem kleineren Ringe endet, diesen zur Rotglut erhitzt; wenn nun die rotglühende Elektrode das Glas berühren würde, so würde dieses springen. Diese positive Elektrode befindet sich ungefähr 2 cm über dem Quecksilber und wird durch Reibung an ihrem Platze gehalten. Der Strom wird durch einen Eisendraht in die Lampe eingeführt. Da dieser Draht durch den Strom stark erhitzt wird und dazu neigt, den Siegellack an der Stelle, wo er aus dem Rohr austritt, zu erweichen, so empfiehlt es sich, an den Eisendraht ein Ende Kupferdraht anzulöten, wie Figur 2 bei *c* zeigt. Der Kupferdraht muß gründlich mit Schellack überzogen werden, damit er nicht amalgamiert wird. Oben wird die Lampe mit einer Quarzplatte verschlossen. Der luftdichte Schluß wird mit Siegellack hergestellt.

Die Lampe wird nunmehr an einer Quecksilberluftpumpe ausgepumpt. Ich habe gefunden, daß es am besten ist, die Lampe zu erwärmen und zu betreiben, so lange sie noch an der Pumpe sitzt, um Wasserdampf und Gase, die in den Elektroden enthalten sind, auszutreiben. Hat man das Auspumpen so weit wie möglich getrieben, so wird die Lampe von der Pumpe abgeschmolzen und ist dann gebrauchsfertig.

Die Lampe brennt in senkrechter Stellung und braucht in einem 110 Volt-Gleichstromkreise 1—1,5 Ampere. Der Bogen ist leicht zu erregen, indem man den unteren mit Quecksilber gefüllten Teil mittels eines Bunsenbrenners erhitzt. Man stellt die Berührung zwischen den Elektroden her, indem man entweder die Lampe kippt, oder ihr einen plötzlichen aufwärts gerichteten Stoß gibt; dann setzt die Entladung ein. Wird nur Licht im sichtbaren

Spektrum verlangt, so kann man dies seitlich aus dem Rohre entnehmen; wenn aber auch ultraviolettes Licht gebraucht wird, so entnimmt man es durch das Quarzfenster am oberen Ende. Ein totalreflektierendes Quarzprisma oder ein Metallspiegel erteilt dem Licht eine horizontale Richtung.

Nachdem die Lampe mehrere Tage lang in Betrieb gewesen ist, findet man, daß Gase entbunden worden sind, und daß infolgedessen der Bogen so heiß wird, daß das Glas weich wird und möglicherweise einsinkt. Das läßt sich indessen leicht vermeiden, wenn man von Zeit zu Zeit prüft, ob das Glas zu heiß wird. Wenn Papier, welches man an das Glas hält, kohl, so ist es Zeit, die Entladung zu unterbrechen und von neuem auszupumpen.

Ohne die verschiedenen Vorteile dieser Form der Quecksilberlampe im einzelnen zu erörtern, möge hier nur noch festgestellt werden, daß die Lampe haltbar ist, und daß sie, ohne daß nasse Tuchstreifen an den oberen Teil des großen Rohres angelegt werden brauchen, kalt bleibt, und daß sich kein Quecksilber an dem Quarzfenster kondensiert.

### Anmerkungen.

1) P. Eversheim, *Astrophys. Journ.* **3**, 172. 1907. — Diese Zeitschrift **5**, 152. 1907.

2) Ungefähr 25,4 mm. (D. Übers.)

Johns Hopkins University, im März 1908.

(Eingegangen am 30. März 1908.)

### Beiträge zur Photochemie.

Von Max Trautz.

#### II. Anwendung der Thermodynamik.

1. Ableitung der allgemeinen photokinetischen Gleichung.

Im folgenden werden statt der vereinfachten Ansätze der vorigen Abhandlung die vollständigen gegeben und einige theoretische Schwierigkeiten im einzelnen betrachtet.

Wir untersuchen wieder eine Reaktion nach dem Schema



zwischen idealen Gasen.

Das Volumen des Systems sei  $V$ , die Bestrahlungsvorrichtung, wie in der letzten Abhandlung angegeben.

Wir machen also die *Annahme*, daß es möglich sei, linearen Abfall der Lichtintensität im System zu erhalten, ohne zu molekularer Dimension der Schichtdicke des ganzen Systems herabsteigen zu müssen. Bei der enorm starken Absorption, die photochemische Vorgänge zu begleiten pflegt, scheint mir der Hinweis darauf, daß die Herstellbarkeit linearen Gefalles hypothetisch ist, durchaus am Platz. Ist es mir doch, trotz Untersuchung einer großen Anzahl Gasreaktionen bis jetzt nicht gelungen, ein ausreichend durchlässiges System zu finden.

Die Gültigkeit des Lambert-Beerschen Gesetzes für chemische Absorption anzunehmen, liegt zwar einstweilen noch kein zureichender Grund vor, obschon die Wahrscheinlichkeit erheblich ist. Doch ist dies für unsere Ableitung nicht erforderlich, da jede beliebige stetige Form des Abklingens der Intensität auf sehr kleine Strecken als linear angesehen werden kann, sofern wir eben damit noch nicht in molekulare Dimensionen geraten.

Wir gehen jetzt nicht, wie in der vorigen Abhandlung von einem Dunkelgleichgewicht, bei dem dazu noch eben die Konzentrationen von  $A$  und  $B$  sich wie  $m$  zu  $n$  verhalten, aus, sondern von einem ganz beliebigen Zustand des Systems mit beliebigen Konzentrationen

$$\frac{m x}{V} \text{ und } \frac{n y}{V}.$$

Wenn das Licht diesen Zustand merklich verschiebt, und das ist nur der Fall, wenn die Dunkelreaktion nicht zu rasch geht, dann können wir diese Verschiebung in einzelne Abschnitte zerlegen, wie folgt:

1. Wir trennen zunächst beide Gase ohne Volumenänderung. Dies gelingt bekanntlich ohne Arbeitsaufwand.

2. Dann führen wir die „Verdünnungsarbeit“ aus. Wir dilatieren  $A$  um einen kleinen Betrag.

3. Dieses Überschußvolumen trennen wir ab, wandeln den darin enthaltenen Stoff  $A$  um in  $B$  von der Konzentration  $\frac{n y}{V}$  und bringen diese Menge  $B$  zur Kommunikation mit dem  $B$ -Volumen.

4. Wir führen die „Verdünnungsarbeit“ aus für das  $B$ -Volumen, indem wir es mit dem neuhinzugekommenen  $B$  zusammen auf das ursprüngliche Volumen  $V$  komprimieren.

5. Wir vereinigen das  $A$ -Volumen wieder mit dem  $B$ -Volumen, was wieder keine Arbeitsleistung bedingt.

Wir haben also insgesamt eine Verdünnungsarbeit, deren Betrag von der Druckänderung im System abhängt und eine Umwandlungsarbeit, die viel mehr von der speziellen Natur der Reaktion abhängig ist.

Die Arbeiten erhalten wir durch vollständige Differentiation der Gleichung der freien Energie gleich in allgemeiner Form.

$$E = xRT\{\sum \ln C^m + \ln k\}$$

$$dE = dxRT(\sum \ln C^m + \ln k) + xRT \sum d(\ln C^m) \quad (2)$$

Der erste Teil des Differentials wird häufig bei photochemischer Gleichgewichtsverschiebung sehr klein sein,<sup>1)</sup> da, soweit bis jetzt bekannt, Reaktionen mit großer Reaktionsenergie durch Licht nur zu sehr geringem Betrag paralysiert werden können. Namentlich in der Nähe des Dunkelgleichgewichts wird der erste Teil des Differentials also wenig Einfluß haben. Er ist in der vorigen Abhandlung einfach weggelassen.<sup>2)</sup>

Der zweite Teil des Differentials wird gleich Null, wenn sich die Molenzahl bei der Reaktion nicht ändert. Für diesen Fall sind also die vereinfachten Formeln nicht zu brauchen.

Die vereinfachten Formeln<sup>3)</sup> sind aber, weil gut integrierbar, zur Prüfung der Beziehungen besser geeignet, als die mit den Logarithmen behafteten. Auch ergeben sie dieselben Resultate mit Ausnahme der „Reaktionsordnung“, die dann natürlich nicht mehr glatt die erste sein kann und wie man sieht, mit dem zeitlichen Verlauf der Reaktion sich ändern muß.

Wir setzen nunmehr den Ausdruck (2) gleich dem nutzbaren Teil der im Zeitelement  $dt$  absorbierten Lichtmengen. Dieser ist

$$dL_a = V \cdot C_a \cdot \mathcal{J}_{a,\nu} \cdot \kappa_{a,\nu} \cdot \frac{T_\nu - T'}{T_\nu} \cdot \alpha_\nu \cdot d\nu \cdot dt. \quad (3)$$

Hier ist  $V$  das Volumen;  $C_a$  die Konzentration des absorbierenden Stoffes  $A$ , der für Licht von der Schwingungszahl  $\nu$  bis  $\nu + d\nu$  den Absorptionskoeffizienten  $\kappa_{a,\nu}$  und den Ausnützungsfaktor  $\alpha_\nu$  hat. Dieser Ausnützungsfaktor ist ein echter Bruch, kann auch noch von Temperatur und Konzentration abhängen und ist als ein der Thermodynamik zunächst wesensfremdes Reibungsmitglied aufzufassen.

Das Licht habe *im* System die konstante Intensität  $\mathcal{J}_{\nu}$  für die Schwingungszahl von  $\nu + d\nu$  bis  $\nu$  und sinke von der Strahlungstemperatur  $T_\nu$  auf  $T'$ .

Nun erhalten wir durch Gleichsetzung von (2) und (3) und geringfügige Umformung bei gleichzeitiger Integration über alle Schwingungszahlen und Summierung des Lichteinflusses auf *alle* Molekulararten (wobei die chemische Absorption der Stoffe der Gegenreaktion negativ, also gewissermaßen als Lumineszenz zählt)

$$\frac{dx}{dt} = \frac{V}{RT} \frac{\sum \left( C_a \cdot \frac{f}{\sigma} \frac{T_\nu - T'}{T_\nu} \cdot \mathcal{J}_{\nu} \cdot x_{a,\nu} \cdot a_\nu \cdot d\nu \right)}{\frac{dx}{x} - \sum (\ln C^m) - \ln K} + k_1 \cdot II(C^m) - k_2 \cdot II(C^{m'}) \quad (4)$$

Der zweite Teil der Gleichung stellt die Dunkelreaktion dar nach dem gewöhnlichen kinetischen Massenwirkungsgesetz.

Man erkennt aus der Formel, wie enorm kompliziert der Vorgang für inhomogenes Licht und Gleichgewichts-ferne Zustände ist. Unsere *Grundbedingung*, daß  $\mathcal{J}_{\nu}$  *im* System zeitlich konstant sein soll, ist überhaupt nur für ein sehr schmales Spektralbereich erfüllbar. Denn bei gegebener Intensitätsverteilung im Spektrum der Lichtquelle ist nur die Konstanzhaltung der Intensität einer Wellenlänge möglich, dann dürfen wir auch  $T_\nu$  als konstant ansehen.

Hiermit berühre ich den schwierigsten Punkt der Ableitungen, der deshalb eingehend besprochen sei.

## 2. Diskussion der Strahlungstemperatur.

1.  $T_\nu$ , die Strahlungstemperatur der arbeitenden Strahlung ist die Temperatur der *eintretenden* Strahlung, wie sie durch die Temperatur des als Strahlungsquelle benutzten schwarzen Körpers definiert ist, ist uns also *wohlbekannt*.

Sie ist, da lineare Lichtschwächung vorhanden sein soll, *wahrscheinlich* sehr nahe gleich derjenigen, die als Strahlungstemperatur *im* System herrscht, *wenn* die chemische Absorption zu einem Sinken, auch der Temperatur der übrigbleibenden Strahlung führt. Diese letztere Annahme scheint nicht notwendig zu sein.<sup>3)</sup> Ob wir, wie das bei unserer Versuchsanordnung erforderlich ist, mit fortschreitender Reaktion die Lichtquelle weiter und weiter vom System



entfernen, ist gleichgültig, da die bloße Ausbreitung des Lichtes seine Temperatur nach Planck nicht verändert.

2.  $T'$  ist entweder gleich der Strahlungstemperatur *im* System, dies für den Fall, daß die Temperatur der Strahlung, die aus dem System wieder austritt, *überhaupt* gesunken ist.

Oder sie liegt zwischen dieser und der Systemtemperatur. Faßt man die photochemische Reaktion so auf, als ob sie Strahlungsquanten aufzehrte, so ist es plausibel,  $T'$  gleich der Systemtemperatur zu setzen.

Eine andere *bestimmte* Wahl hat man nicht.

3.  $T$ , die Körpertemperatur des Systems ist uns zwar bekannt, aber es scheint mir nicht wahrscheinlich, daß die Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung der Moleküle bei photochemischen Reaktionen noch vorliegt. Dies führt auf das Gebiet der Dispersionstheorie, womit hier *nicht* gearbeitet werden soll, da der hypothetische Charakter unserer thermodynamischen Grundannahmen (Reversibilität,  $T' = T$ , linearer Lichtabfall möglich) klar liegt, die Dispersionstheorie aber mit ihren vielen Konstanten fast jedes Resultat erklären ließe.

4. Wie gestalten sich die Ableitungen, wenn  $T_v$  nur noch für einzelne Strahlenbündel,  $T'$  nur noch für Volumenelemente von molekularen Dimensionen (zeitlich oder räumlich als Mittelwert) definiert ist?

Dann wird der Faktor  $\frac{T_v - T'}{T_v}$  sich nicht mehr auswerten lassen und alle Schlüsse, die aus der Einführung dieses Faktors erwachsen, versagen.

Welche *experimentell prüfbar* Schlüsse ergeben sich aus der Einführung des Faktors  $\frac{T_v - T'}{T_v}$ .

*Der Temperaturkoeffizient photochemischer Reaktionen muß in der Weise von der Strahlungstemperatur abhängen, daß er für tiefere Lichttemperaturen wächst.*

Da *experimentell* tiefe Lichttemperaturen von ausreichender Intensität nur im *Rot* zu erzielen sind, so ist es seit Jahren mein Bestreben gewesen, rotempfindliche Reaktionen aufzufinden, die die hier angeführte Beziehung, welche ich schon früher andeutete,<sup>4</sup> zu prüfen gestatten.

Erst neuerdings ist mir dies gelungen und ich werde in den weiteren Beiträgen zur Photochemie darüber berichten.

Ein weiterer Schluß ist wohl hier noch von Interesse. Wenn man aus dem Rot eines  $700^{\circ}$  heißen und dem eines  $2000^{\circ}$  heißen schwarzen Körpers dasselbe Rot, etwa  $670\mu$  herausblendet, das des  $2000^{\circ}$  heißen Körpers durch ausreichende Entfernung und Herausblendung auf die Intensität des  $700^{\circ}$  heißen Rots schwächt, dann haben wir *zwei nach Wellenlänge und Intensität identische Strahlenbündel*, in denen man mit Bolometer usw. keine Unterschiede zu entdecken vermag. Messen doch diese Instrumente Gesamtenergien.

*Die freie Energie der beiden Rot ist jedoch verschieden*, die des höher temperierten ist größer, wie sich, wenn sich die freie Energie mit Hilfe des Quotienten  $\frac{T_v - T'}{T_v}$  bei chemischen Lichtreaktionen messen läßt, bei diesen und bis jetzt nur auf diesem Weg nachweisen läßt.

Man erkennt unschwer, daß das Korrelat zu dieser höheren freien Energie, überhaupt zu dem *Wirkungsunterschied der beiden sonst identischen Rot* in der *verschiedenen Interferenzfähigkeit* der beiden Bündel liegt.

Hierüber, sowie über den Versuch, die Verschiedenheit der chemischen und Interferenzwirkung experimentell nachzuweisen, soll in einer späteren Abhandlung berichtet werden.

### Anmerkungen.

1) Der Faktor 3 in den Formeln (33a) und (34a) ist zu tilgen in der vorigen Abhandlung, Ztschr. f. wiss. Phot. 6. 270—271. 1908.

2) A. Byk, Z. phys. Ch. 62. 454 betrachtet im Gegenteil Fälle weit vom Gleichgewicht entfernt und vernachlässigt daher die Verdünnungsarbeit.

3) cf. Warburg, Verh. d. D. Phys. Ges. 1907. 5. 753.

4) M. Trautz, Ztschr. f. wiss. Phot. 4. 359. 1908.

Physikal.-Chem. Institut von Prof. G. Meyer,  
Freiburg i. B., 22. Juni 1908.

(Eingegangen am 24. Juni 1908.)

# Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie

VI. Band.

1908.

Heft 10.

## Über das Flammenspektrum des Kupferchlorids.

Von Peter Kien.

Mit 2 Figuren im Text und 1 Tafel.

### I. Geschichtliches.

Seitdem durch die Untersuchungen von Mitscherlich<sup>1)</sup> und Diacon<sup>2)</sup> feststand, daß die „Verbindungen der Metalle andere Spektren haben, als die Metalle selbst“, fehlte es nicht an Forschern, welche die Spektren der einzelnen Verbindungen untersuchten. Schon Alexander Mitscherlich bemerkte, daß sich „meist eine bestimmte Regelmäßigkeit in der Anordnung der Helligkeiten und Dunkelheiten beobachten läßt“. Es hat seither nicht an Versuchen gefehlt, diese „Regelmäßigkeiten“ herauszufinden, rechnerisch festzulegen und Gesetze aufzustellen, nach welchen sie sich verhalten sollen. Daß solche Gesetzmäßigkeiten vorhanden sind, ist längst bewiesen. In den einzelnen Spektren sind Serien vorhanden, und zwischen den verschiedenen Spektren sind ganz bestimmte Beziehungen zu finden.<sup>3)</sup>

Für die Linienspektren ist die Forschung schon bedeutend weiter fortgeschritten als in der Untersuchung der Bandenspektren. Erst H. Deslandres gelang es im Jahre 1888, nachdem er eine Anzahl von Bandenspektren systematisch untersucht hatte, richtige Gesetze aufzustellen.

Das Studium der Bandenspektren ist deshalb ein schwieriges, weil meist mehrere Banden übereinandergelagert sind, und es einer großen Dispersion bedarf, um die außerordentlich zahlreichen, teils ineinander übergreifenden Linien auseinanderzuziehen oder „aufzulösen“. Da nun aber die Verbindungsspektren im allgemeinen sehr lichtschwach sind, ist es bis jetzt kaum gelungen, Bandenspektren vollständig bis auf ihre letzten Bestandteile zu untersuchen. Erst wenn das gelungen sein wird, wird man über die Konstitution der Bandenspektren genaue, allgemein gültige Schlüsse ziehen können.

1) A. Mitscherlich, Pogg. Ann. **116** u. **121**. 1864.

2) Diacon, C. R. **LVI** und Ann. de Chim. et Phys. 4. **6**. 1865.

3) Kayser, Handbuch d. Spektrosk., Bd. II, p. 464 ff.

Als lichtstarke Spektren dieser Art sind seit langer Zeit die Spektren der Chloride, und speziell das des Kupferchlorids bekannt. Zwar bezeichnet Mitscherlich das Manganspektrum als das lichtstärkere, doch nach anderen Forschern, z. B. O. Vogel, die darüber Vergleiche angestellt haben, steht das Spektrum der Borsäure und das des  $\text{CuCl}_2$  dem Mn-Spektrum sehr wenig nach.

Wohl kein anderes Spektrum hat bis jetzt eine so ausgedehnte Geschichte aufzuweisen, als das  $\text{CuCl}_2$ -Spektrum, und es dürfte nicht an Interesse fehlen, die verschiedenen Arbeiten von Anfang an zu verfolgen.

Die erste Untersuchung ist wohl die von J. F. W. Herschel im Jahre 1823 angestellte.<sup>1)</sup> Nachdem er die Absorptionsspektren von kolorierten Gläsern und farbigen Lösungen untersucht hat, kommt er zu den Spektren der Flammen und sagt: The solution of

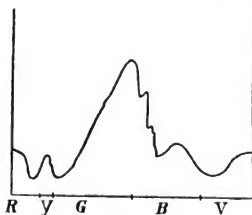


Fig. 1.

muriate of copper in alcohol is of an emerald-green colour; that of the nitrate is blue. The colours of their respective flames are the reverse; the former giving a blue, and the latter a fine green flame, the types of which are given in Figure . . .

Es folgt dann unter anderen die erste Zeichnung dieses interessanten Spektrums. (Figur!)

Von 1823 ab wurde keine Untersuchung veröffentlicht, bis im Jahre 1862 Gladstone<sup>2)</sup> in einem Briefe, der Bezug nimmt auf A. Mitscherlichs gleichzeitige Untersuchungen vom selben Jahre, die Frage aufwirft, ob dieses Spektrum wohl den Cu-Salzen angehöre. Er weist auf die Tatsache hin, daß „gewöhnliches Kochsalz, wenn man es auf die rotglühenden Kohlen eines gewöhnlichen Feuers wirft, violette Flammen erzeugt“. „Das kann am besten beobachtet werden“, fügt er hinzu, „wenn altes Schiffsholz verbrannt wird.“

Gladstone „analysiert“ nun die Flammen und gibt von dem Spektrum, das er sieht, folgende Beschreibung: Es besteht aus 3 Liniengruppen: die erste ist grün und dehnt sich aus bis zur be-

1) Transactions Roy. Soc. Edinburgh 9. II. 1823.

2) Philos. Magazine (4) 24. 417—419.

kannten Linie *B*; die zweite bläulichgrün und blau, liegt auf der anderen Seite von *F*; die dritte violett, reicht von der Mitte zwischen *F* und *G* ein wenig über *G* hinaus . . . Jede besteht aus 4 beinahe gleichweit entfernten Linien, von denen die 2 mittleren heller sind als die beiden äußeren.

Dabei fiel ihm die Ähnlichkeit in der Konstruktion der Banden mit denen des  $\text{CuCl}_2$ -Spektrums auf.

Gladstone untersucht dann auch die Spektren von Platinchlorid und Goldchlorid in der Spiritusflamme, und glaubt sich zu der Annahme berechtigt, es seien dieselben Banden sichtbar, wie bei dem entsprechenden Kupfersalze. Ebenso, fährt er fort, gibt Quecksilberchlorid in der Flamme eines Bunsenbrenners dasselbe Licht. Eine Wasserstoffflamme vermag es von Nickel- und Cobaltchlorid zu erzeugen; will man es jedoch von chemisch reinem Natrium-, Barium- und Kaliumchlorid erlangen, dann ist glühende Kohlenhitze notwendig . . . Auch Zinkchlorid weist es bei dieser hohen Temperatur auf; ebenso Eisenchlorid, nur weniger deutlich. So ganz sicher ist Gladstone jedoch über den Ursprung des Spektrums nicht, denn er fügt hinzu: *But a doubt must rest on such observations made with a coal-fire, as it is quite conceivable, that these chlorides may give up their chlorine to the alkalies or earths of the ash.* Bei Silberchlorid bleibt er im Zweifel, ob es dasselbe Spektrum ist. Es gelang ihm nicht, die violette Farbe von Calcium-, Blei- oder Manganchlorid zu erhalten. Zum Schluß legt sich Gladstone die Frage vor, ob das charakteristische Spektrum wohl vom Chlorid oder vom Chlorgas erzeugt wird, oder etwa: *on the combination of the chlorine with the carbon or hydrogen of the combustible.*

Fast zu gleicher Zeit wie Gladstone, aber auf viel ausgehnter Grundlage, untersuchte Alexander Mitscherlich auf acht verschiedenen Methoden die Spektren der Salze. Er erbrachte zum ersten Male den Beweis, daß die Verbindungen andere Spektren haben als die Elemente.<sup>1)</sup> Bei dieser Gelegenheit untersuchte er auch das  $\text{CuCl}_2$ -Spektrum und brachte eine übersichtliche, allerdings weder vollständige noch genaue Zeichnung desselben.

Auch Mitscherlich fand das Spektrum bei Anwendung von Kochsalz.<sup>2)</sup> Er folgerte zuerst theoretisch, daß „wenn man metal-

1) Pogg. Ann. 116. 499 ff.; 121. 459 ff. 1864.

2) Ibidem 473.

lisches Kupfer mit Kochsalz erhitzt, das Chlor, welches durch die Zersetzung des Kochsalzes bei hoher Temperatur frei wird, sich mit dem Kupfer verbindet, und ein Chlorkupferspektrum geben muß, da Chlorkupfer bei dieser Temperatur (der Flamme) nicht zersetzt wird . . .“ Seine theoretische Erörterung findet er in der Tat durch seine Versuche bestätigt. Er erhitzt Kochsalz auf einer Kupferplatte und beobachtet das Chlorkupfer in der Flamme durch den Spektralapparat.

Die Resultate Mitscherlichs wurden geprüft und fast vollständig bestätigt von Diacon.<sup>1)</sup> Er untersuchte allerdings nicht die Flammen-, sondern die Funkenspektren. Er ist der erste, welcher erkennt, daß bei den Chloriden meist nicht ein, sondern mehrere Spektren zugleich sichtbar sind, nämlich außer dem der Chloride noch das des Oxyds und teilweise das Spektrum des Metalles selbst. Diese Theorie ist für die späteren Untersuchungen wertvoll gewesen. Beim  $\text{CuCl}_2$ -Spektrum findet er einige Abweichungen von Mitscherlichs Angaben. Im übrigen stellt er fest, daß Kupferchlorid und Kupferchlorür dasselbe Spektrum geben.

Seine Zeichnung entspricht weniger der Wirklichkeit als die Mitscherlichs.

Wir finden nun im Jahre 1871 zwei Arbeiten, die sich mit den Spektren der Kupfersalze befassen; eine von Prof. Leeds,<sup>2)</sup> die andere vom Astronomen P. C. Smyth.<sup>3)</sup> Wesentlich ist an der ersten — welcher übrigens recht schöne schematische Darstellungen der verschiedenen Spektren beigefügt sind — die Bemerkung, daß bei höheren Temperaturen das Spektrum teils verschwindet, teils an dessen Stelle ein anderes Spektrum tritt, welches im grünen Teile liegt und nur eine Bande zeigt. Ist die Kupferchloridlösung konzentrierter, so treten wieder zu gleicher Zeit die violetten und die grünen Banden auf. Auch zeigt sich bei seinen Versuchen manchmal ein Spektrum, das aus lauter Linien besteht, das „jedoch nicht von inkandeszenten Teilchen des Metalles herrühren kann“.

Die Arbeit von C. P. Smyth bringt außer einer schwer verständlichen schematischen Zeichnung des Spektrums nichts, was von besonderem Werte sein dürfte.

Die erste und gründlichste Untersuchung des Kupferchloridspektrums stammt von Lecoq de Boisbaudran aus dem Jahre 1874.

1) Ann. de Chim. et Phys. (4) **VI**. 1865.

2) Quarterly Journ. of Science, Jan. 1871.

3) Edinburgh. Astronom. Observ. **13**. 1871. R. 85.

Er gibt in seinem Werke „Les spectres lumineux“, welches in der Spektralforschung von dauerndem Werte bleiben wird, trotzdem er im Jahre 1874 auf sehr unvollkommene Apparate angewiesen war, eine sehr eingehende Beschreibung des  $\text{CuCl}_2$ -Spektrums — sowohl in der Flamme als auch im Funken. Auch ist die Zeichnung in seinem „Atlas“ die beste, die bis jetzt veröffentlicht ist. Seine Wellenlängen weichen wohl nur deshalb von unseren heutigen ab, weil er noch mit anderen Normalen arbeitete und er auf das direkte Ablesen mit dem Auge angewiesen war. Wegen der Unschärfe der Banden und deren Helligkeitswechsel sind nach der eigenen Angabe seine Messungen ziemlich unsicher. Auf die Arbeit Lecoqs werde ich noch bei meinen eigenen Versuchsanordnungen zurückkommen.

Die Tatsache, die bereits Gladstone bemerkte, daß das  $\text{CuCl}_2$ -Spektrum sich zeigte, wenn er Kochsalz in ein Kohlefeuer warf, verursachte in den siebziger Jahren einen interessanten Streit, der in der „Nature“ ausgefochten wurde. Zunächst stellt E. Schuster<sup>1)</sup> die Frage, wodurch die violetten Flämmchen, die man bei einem glühenden Kohlefeuer bemerkt, besonders wenn Kochsalz hineingestreut wird, hervorgerufen werden, und wie es komme, daß dieselben dasselbe Spektrum zeigen wie Kupferchlorid.

Bald darauf, in demselben Jahre noch, antwortet N. Müller,<sup>2)</sup> diese violetten Flammen gehören, ebenso wie deren Spektrum, zu vielen Chloriden — auch habe er es gefunden bei „Microcosmic“-Salz.

Merkwürdigerweise behauptet bald darauf Hardmann,<sup>3)</sup> die blauen Flämmchen gehörten zu Kohlenoxyd. Als Beweis begnügt er sich jedoch damit, eine lange chemische Ableitung zu bringen, um zu zeigen, wie sich Kohlenoxyd im Kohlefeuer entwickle.

Von größerer Bedeutung ist jedoch die in demselben Jahrgange<sup>4)</sup> veröffentlichte Abhandlung von Michie Smith. Er will über den wirklichen Ursprung des Spektrums im Kohlefeuer keine Vermutung aussprechen, ist aber mit Gladstone und Müller der Meinung, daß andere Chloride, speziell Kalium- und Ammoniumchlorid, ja daß Kaliumbromid dasselbe Spektrum haben.

Ein Versuch von ihm muß noch angeführt werden. Er läßt die Flamme des Bunsenbrenners an Kochsalz vorbei über eine

1) Nature **13**. 1876. 207.

2) Id. **13**. 1876. 448.

3) Id. **14**. 1876. 506.

4) Id. **14**. 1876. 570.

*Eisenplatte* streichen und will dann die violette Flamme mit dem Spektrum des  $\text{CuCl}_2$ -Spektrums bemerkt haben. Auch auf diesen Versuch werde ich noch zurückkommen.

Im Jahre 1879<sup>1)</sup> endlich kommt Percy Smith wieder auf das Spektrum zurück und will es gefunden haben im Funkenspektrum der Salzsäure — neigt deshalb zu der Ansicht, daß es einfach das gemeinsame Spektrum der Chlorsalze ist — was natürlich durch die bis dahin gemachten Untersuchungen schon längst widerlegt war.

Von da ab ruht der Streit um das  $\text{CuCl}_2$ -Spektrum, bis im Jahre 1890 Salet in den „Comptes rendus“<sup>2)</sup> die Frage wieder aufgreift, und das Rätsel des Kohlefeuerspektrums dadurch löst, daß es ihm gelingt, nachzuweisen, daß die Kohlen Spuren von Kupfer enthalten, die sich dann mit dem freiwerdenden Chlor des zersetzten Kochsalzes verbinden, und so das  $\text{CuCl}_2$ -Spektrum zeigen.

Derselben Ansicht ist auch A. S. Herschel,<sup>3)</sup> der jedoch zunächst auf eine Ähnlichkeit des Spektrums mit dem Chlorgasspektrum hinweist, dann aber feststellt, daß ein wirklicher Zusammenhang nicht nachgewiesen ist.

Unterdessen hatten mehrere Forscher sich mit dem eingehenderen Studium des Spektrums selbst befaßt.

Plücker und Hittorf machten in ihrer grundlegenden Arbeit „On the Spectra of ignited gases and vapours, with especial regard to the different Spectra of the same elementary gaseous substance“,<sup>4)</sup> über das Spektrum die Bemerkung, daß es in der Bunsenflamme nicht so viele Banden zeigt als in der Knallgasflamme. Auch sahen sie schon 4 Kupferlinien. Sie fanden die Zahl der Linien größer, die der Banden geringer, wenn das Gas in „spectral tubes“ untersucht wurde. Beim Funken zwischen Kupferelektroden sahen sie nur Linien. Sie nennen das Bandenspektrum: erster Ordnung, das Linienspektrum bezeichnen sie als zweiter Ordnung.

Anknüpfend an diese Arbeit gab später Ciamician, als er 1877 „die Spekten der chemischen Elemente und ihrer Verbindungen“ untersuchte,<sup>5)</sup> einige Angaben über das  $\text{CuCl}_2$ -Spektrum, doch liegt der Hauptwert seiner Arbeit für uns darin, daß er Vergleiche anstellt zwischen den verschiedenen Spekten. Seine Zeichnung

1) Nature **19**. 1879 und Chemical News **39**. 141. 1879.

2) C. R. **110**. 282. 1890.

3) Nature **41**. 513. 1890.

4) Phil. Trans. **155**. 26. 1865.

5) Wiener Berichte **76**. II. 499 ff.



steht der von Lecoq bedeutend nach. Doch gibt er neben ihr, zum ersten Male seit Mitscherlich, eine Zeichnung des CuO-Spektrums. Wir sehen da, daß außer den Linien, die dem Kupfer angehören, nur noch der mit Linien durchsetzte kontinuierliche Teil im Orange und zwei Banden im Rot gemeinsam sind. Wie weit dies richtig ist, wird später zu untersuchen sein.

Bis dahin ist immer noch die Zugehörigkeit der verschiedenen Kupfersalzspektren nicht gelöst.

Professor Hartley veröffentlichte im Jahre 1894<sup>1)</sup> Messungen, die er an einem Spektrum vornahm, das er als Kupferoxydspektrum bezeichnet. Im Jahre 1901<sup>2)</sup> veröffentlichte er die Photographie seines Spektrums, das er da allerdings als „Copper, as copper oxide . . .“ bezeichnet. Es besteht aus ca. 6 teils übereinandergelegerten Banden, jedenfalls dieselben, die Lanzrath<sup>3)</sup> später gemessen hat. Hartley vergleicht seine Messungen mit denen von Lecoq de Boisbaudran, und findet sie dort bis auf den violetten Teil, den Lecoq mit bloßem Auge nicht sehen konnte, alle wieder — ein Zeichen, daß dies Spektrum auf dem von Lecoq de Boisbaudran aufgelagert war.

Eine dieser Banden, merkwürdigerweise aber auch nur eine, nämlich die bei  $\lambda = 4279$ , wurde von O. H. Basquin gefunden, wenn er den Bogen zwischen zwei Kupferelektroden in einer Wasserstoff- oder Wasserdampf-atmosphäre brennen ließ.<sup>4)</sup>

Dieser Umstand spricht dafür, daß die erwähnte Bande dem Kupfer angehört und nicht dem CuO. Doch ein Beweis ist es nicht, da gerade in der Spektroskopie außerordentlich geringe Mengen einer Substanz auf das Spektrum ihre Einwirkung haben. Es ist wohl kaum möglich, selbst durch längeres wiederholtes Auspumpen, jede Spur von Sauerstoff aus den Elektroden und aus der Atmosphäre zu entfernen.

Die schon oben erwähnte Arbeit von W. Lanzrath ist der erste konsequente Versuch, das Cu resp. CuO-Spektrum vollständig zu erhalten und die Wellenlängen zu bestimmen. Leider hat der Verfasser dieser Arbeit keine Photographie seines Spektrums ver-

1) Phil. Trans. 185. A. 208. 1894.

2) Hartley and Ramage, Trans. Dublin Soc. (2) 7. Tafel I.

3) W. Lanzrath, Über das Bandenspektrum des Kupfers. Inaugural-Dissert. Bonn 1904.

4) Astrophys. Journ. 1901. II. 1.

öffentlich. Seine Messungen fördern auffallend schöne Serientage, die er nach dem Deslandresschen Gesetze ausgerechnet und verglichen hat. Seine Zahlen stimmen mit denen von Basquin und den von mir am großen Diffraktionsgitter gemessenen gut überein. Allerdings möchte ich seine Angabe etwas bezweifeln, daß er am kleinen Gitter von 1 m Radius die Wellenlängen bis auf 0,01 Å genau hat messen können, und der Fehler 0,03 Å nicht überschreite.

Zwei Jahre später befaßte sich R. Derichsweiler<sup>1)</sup> mit dem Studium der Bandenspektren der Cu-Haloide, mithin auch mit dem Kupferchloridspektrum. Ihm kommt es jedoch weniger auf die eingehende Untersuchung des einzelnen Spektrums an, als auf die Auffindung von Gesetzmäßigkeiten zwischen den Bandenspektren der Cu-Haloide. Deshalb geht er auch rasch über den experimentellen Teil hinweg, um sich mit den Beziehungen zwischen dem Molekulargewicht der Substanzen und den Schwingungszahlen ihrer Spektren zu beschäftigen, im Anschluß an eine Arbeit von Ch. M. Olmstedt aus demselben Jahre. Auch hier ist leider nur eine rohe Zeichnung des Spektrums zu finden.

Dieser geschichtliche Überblick sollte an dem Beispiele eines der lichtstärksten und bekanntesten Bandenspektren zeigen, wie schwierig es ist, trotz der vielen Versuche, die schon gemacht wurden, in die Struktur und das Wesen der interessanten Bandenspektren einen Einblick zu erhalten.

## II. Eigene Untersuchungen.

Es bleiben immer noch bei all den angeführten Arbeiten eine ganze Anzahl von Fragen unaufgeklärt in bezug auf das  $\text{CuCl}_2$ -Spektrum: Zunächst die spezifische Zugehörigkeit der verschiedenen Spektren bei steigender oder sinkender Temperatur; ferner der vielfach bemerkte Intensitätswechsel. Vor allem aber ist über das Aussehen der einzelnen Banden des  $\text{CuCl}_2$ -Spektrums soviel wie nichts bekannt. Zuletzt ist das vielbesprochene Spektrum des Kochsalzes im Kohlefeuer erst durch Beobachtungen mit dem Auge, nicht aber durch eine photographische Aufnahme so festgelegt, daß jeder Irrtum ausgeschlossen ist. Auch muß nach dem Grund ge-

1) Ztschr. f. wiss. Phot. **IV**, 401. 1906.

fragt werden, weshalb so viele Forscher das Spektrum bei anderen Salzen zu sehen glaubten.

Ich habe es mir deshalb auf den Vorschlag des Herrn Professor Kayser zur Aufgabe gestellt, das  $\text{CuCl}_2$ -Spektrum sowohl in bezug auf seine Intensität, als auch auf seine Struktur mit größerer Dispersion zu studieren.

Meine Aufnahmen am kleinen Rowlandschen Gitter des Bonner Instituts gestatteten mir, die Arbeiten von Derichsweiler und Lanzrath teilweise zu ergänzen, die Zuhilfenahme des großen Gitters sollte einen wesentlich neuen Einblick in die Struktur der Banden ermöglichen.

Da die Untersuchungen von Diacon und Lecoq de Boisbaudran ergeben haben, daß das Spektrum des Kupferchlorids im wesentlichen dasselbe ist im Funken und in der Flamme, nur daß letzteres viel intensiver, ausgedehnter und zu längeren Aufnahmen geeigneter, legte ich mich auf letztere Methode fest und begnügte mich einstweilen mit der Untersuchung des Flammenspektrums.

### 1. Apparate.

Dasselbe wurde hervorgebracht durch Verflüchtigung des Salzes in der Gebläseflamme eines Linnemannschen Gebläsebrenners. Um den Einfluß der Temperatur auf das Spektrum zu untersuchen, benutzte ich folgende, von Hartley<sup>1)</sup> als sehr zweckmäßig angegebene Aufstellung. Der Gasstrom wurde mittels eines Glasrohres in Y-Form geteilt. Ein Teil war direkt zum Brenner geleitet, der andere ging durch eine Flasche hindurch, in welcher Bimsteinstückchen mit Chloroform getränkt waren. Die beiden Teile vereinigte ich wieder durch ein zweites Y-Rohr, ehe sie in den Brenner eintraten. Zwei Glasröhren gestatteten, nach Belieben die Gaszufuhr mit oder ohne Chloroformdämpfe zu regulieren. Später brachte ich eine ähnliche Vorrichtung in den Sauerstoff- resp. Luftstrom. Auf diese Weise konnte ich die Zersetzung des Kupferchlorids möglichst verringern und andererseits die Temperatur der Flamme, die ja durch Einführung von Chloroformdämpfen bedeutend herabgedrückt wird, innerhalb gewisser Grenzen variieren lassen.

Um das ausgesandte Licht möglichst auszunutzen, brachte ich die horizontal auf den Spalt gerichtete Flamme in einen parabolischen Hohlspiegel aus vernickeltem Messingblech, und zwar so, daß

1) Proc. Dubl. Soc. **XI**, No. 19.

der hellste Teil möglichst in der Nähe des Brennpunktes lag. Die parallel austretenden Lichtstrahlen vereinigte ich durch eine geeignete Linse.

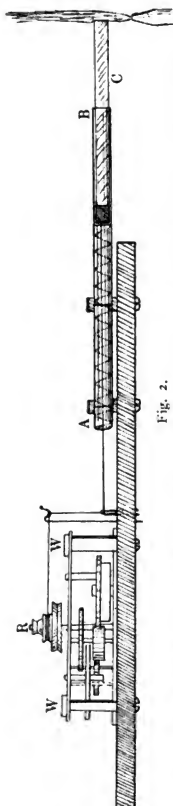


Fig. 2.

Das hygroskopische Salz wurde in die Flamme eingeführt mittels Papierfilter, sogenannter „Zigaretten“. Um eine konstante Flamme zu erzielen durch gleichmäßige Einführung der Substanz, konstruierte ich mir folgendes kleine Instrument:

Ein Glasrohr (*AB*), in welches die „Zigarette“ bequem hineinpaßte, wurde an einem Ende (*A*) so zugeschmolzen, daß nur ein dünner Draht hindurch konnte, das andere Ende blieb offen. In dieses Glasrohr brachte ich eine Feder (Spirale) aus dünnem Stahldraht, welche durch ihre Ausdehnung die „Zigarette“ (*C*) hinauszudrücken sucht. Diese Feder wurde mittels eines Drahtes, der durch das verjüngte Ende des Glasrohres hindurchgeführt war, zurückgehalten, und durch ein Uhrwerk langsam und regelmäßig losgelassen.

Ich benutzte dazu einen billigen amerikanischen Wecker (*W*), entfernte denselben aus dem Gehäuse und löste die Zeiger ab. Auf die so freigewordene Achse der Zeiger setzte ich eine dreiteilige Welle (*R*) auf, um welche ein starker Faden gewickelt war, dessen Abwicklung das allmähliche Hinausgleiten der „Zigarette“ gestattete. Dadurch, daß die Welle jede Stunde eine Umdrehung vollzieht, konnte ich durch geeignete Wahl des Durchmessers der Welle genau die Quantität bestimmen, die in der Flamme verflüchtigt wurde. Dies hielt ich deshalb für notwendig, weil, wie Lecoq de Boisbaudran festgestellt hat, bei  $\text{CuCl}_2$  die Quantität des eingeführten Salzes auf das Spektrum einen großen Einfluß hat.

Das Ganze befestigte ich auf einer Holzplatte, die sich bequem an ein Stativ festklemmen ließ. Diese Einrichtung gestattete mir auch, längere Aufnahmen am großen Gitter

zu machen, ohne mich in unmittelbarer Nähe den giftigen Chlordämpfen allzusehr auszusetzen.

Die ersten Aufnahmen machte ich mittels des sehr lichtstarken Steinheilschen Glasspektrographen des Physikalischen Instituts. Ihr Zweck war, den Einfluß der Temperatur und der Chlordämpfe auf die Flamme und den Intensitätswechsel des Spektrums zu studieren.

Die weiteren Aufnahmen wurden mit dem kleinen Rowlandschen Gitter von 1 m Krümmungsradius gemacht. Sie gaben alle Teile des Spektrums wieder mit Ausnahme des roten Teiles, für den die Schleussnerschen Planfilms nicht empfindlich waren.

Den Teil von  $\lambda = 4200$  bis  $4500$  photographierte ich an dem bekannten Rowlandschen Konkavgitter<sup>1)</sup> von 16000 Linien pro inch = 6300 Linien pro cm und 6,6 m Krümmungsradius. Leider reichte die Expositionszeit von  $5\frac{1}{2}$  Stunden nicht hin, um das Spektrum unterhalb  $\lambda = 4271$  und oberhalb  $4491$  zu erhalten. Doch dieser Teil genügt schon, um einen Einblick in die Struktur der Banden zu erhalten.

Die erste Untersuchung, die ich anstellte, war die des Intensitätswechsels. Derselbe ist so groß, daß auf photographischem Wege eine genaue Untersuchung kaum möglich ist. Nur bei den aller-kürzesten Aufnahmen am Spektrographen zeigt sich ein klarer Unterschied in einzelnen Teilen des Spektrums.

## 2. Methode.

Die Intensität fand ich weniger durch die Temperatur direkt, als vielmehr durch die von ihr beeinflussten chemischen Vorgänge in der Flamme bedingt. Vor allem ist es die Menge des in die Flamme eingeführten Salzes, die von großem Einflusse ist — was übrigens schon von Lecoq de Boisbaudran festgestellt wurde.<sup>2)</sup> Er unterscheidet vier Phasen:

1. Wird eine große Menge  $\text{CuCl}_2$  eingeführt, so ist das Spektrum beinahe kontinuierlich im roten, gelben und im Anfang des grünen Teiles. Einige Banden im grünen Teile sind recht schön sichtbar; am schönsten die bei  $5260$  beginnende. Nach kurzer Zeit tritt ein Wechsel zur folgenden Periode ein:

1) H. Konen, Über die Kruppsche Gitteraufstellung. Ztschr. f. wiss. Phot. I. 325 ff. 1903.

2) Spectres lumineux. Paris 1874. p. 156.

2. Periode: Die Menge des  $\text{CuCl}_2$  verringert sich: Im Rot sind Banden, im Grün zahlreiche Linien sichtbar, vom Grün zum Violett erscheinen Doppelbanden. (Diese Periode ist für die photographische Aufnahme die günstigste, weil sie die sämtlichen Banden des  $\text{CuCl}_2$ -Spektrums am deutlichsten zeigt.) Im Grünen verschwinden allmählich die Banden, und es erscheinen an deren Stelle schon einfache Linien: des raies non dégradées.

3. Periode: Die Menge der Substanz nimmt noch ab: Im Roten und zwischen grün und violett sind die Banden noch sichtbar, doch im Grün erscheinen Linien, welche heller sind als die übrigen Teile des Spektrums.

4. Periode: Das  $\text{CuCl}_2$  ist beinahe verschwunden, „et laisse un résidu d'oxyde“. Linien und Doppelbanden sind nicht mehr sichtbar. Nur ein Band bleibt zwischen 4850 und 5550, dessen Maximum von 5200 bis 5550 liegt. Dieses grüne Band erscheint sogar, wenn sehr geringe Spuren von  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{CuO}$  und  $\text{Cu}$  vorhanden sind.

Diese Feststellungen von Lecoq de Boisbaudran fand ich vollauf bestätigt, und es ist wohl kaum möglich, das Spektrum besser zu charakterisieren. Nur glaube ich seine Angaben der 4. Periode dahin berichtigen zu müssen, daß das übrigbleibende starke Band bei  $\lambda = 5100$  beginnt und bis  $\lambda = 5800$  reicht mit dem Maximum bei  $\lambda = 5400$  bis  $5600$ .

Wie ich oben bemerkte, ist die günstigste Periode, mit anderen Worten, das möglichst reine  $\text{CuCl}_2$ -Spektrum, im zweiten Falle vorhanden. Diese Periode konnte ich durch entsprechende Einführung von Chloroformdämpfen und geregelte Zuführung des Salzes mit dem „Zigaretten“-Apparat dauernd erhalten.

Wie schwer es ist, die Lichtstärke und die Intensität eines Spektrums auf photographischem Wege festzustellen, möge folgendes Beispiel zeigen:

Professor Hartley veröffentlicht<sup>1)</sup> eine sehr schöne kleine Aufnahme des  $\text{CuCl}_2$ -Spektrums, die einzige übrigens, welche bis jetzt veröffentlicht ist.<sup>2)</sup> Dieselbe ist nicht im geringsten überexponiert, trotzdem Hartley 2 Stunden exponiert hat. Meine Aufnahmen waren mit 10 Minuten meist schon überexponiert — selbst wenn

1) Proc. Dubl. Soc. 1907. XI. No. 19. Pl. XX.

2) Diese Aufnahme Hartleys gab die Anregung zu dieser Arbeit.

ich wie Hartley CuO in die mit Chloroformdämpfen gesättigte Sauerstoffleuchtgasflamme brachte.<sup>1)</sup>

Ich benutzte zu den Aufnahmen Schleußners Emulsionsplatten. Am kleinen Gitter ausschließlich orthochromatische Planfilms.

Am Spektrographen machte ich eine ganze Reihe von Aufnahmen, um mir möglichst viel Vergleichsmaterial zu verschaffen.

Am kleinen Gitter photographierte ich das Spektrum 8mal, wobei ich die Expositionszeit von  $\frac{1}{2}$  bis zu  $2\frac{1}{2}$  Stunden variieren ließ. Es zeigte sich nämlich, daß, wenn der violette Teil deutlich war, die übrigen Teile sich kaum auf der Platte zeigten. Wollte ich dagegen die Banden im Grün deutlich erhalten, so war der violette Teil längst bis zur Undeutlichkeit überexponiert.

Einen Teil der Aufnahmen machte ich mit Quarzlinse, um eventuelle Teile des Spektrums im Ultraviolett zu erhalten. Es zeigte sich, daß dort keine Banden liegen.

Zuletzt stellte ich am großen Gitter bei  $\lambda = 4400$  ein, um den violetten Teil des Spektrums zu erhalten, für welchen die Platte am empfindlichsten ist. Ich machte zwei Aufnahmen mit  $\frac{1}{2}$  mm breitem Spalt und zwei mit möglichst engem Spalt. Die Expositionszeit war je  $5\frac{1}{2}$  und 6 Stunden.

Als Vergleichsspektrum wurde jedesmal das Eisenspektrum photographiert, und zwar nach Ablendung einer Hälfte der Platte.

Die Ausmessung der Platten geschah nach der im Bonner Physikalischen Institute angewandten ausgezeichneten Methode mit der Teilmaschine von Professor Kayser.<sup>2)</sup>

Als Eisennormalen wurden die von Prof. Kayser benutzt, über 4500 hinaus die des Rowlandschen Sonnenatlas.

Die Platten wurden in der Regel 3mal, teilweise 4mal gemessen. Wo bei den Banden eine scharfe Kante nicht vorhanden war, wurde nach Vergleich der verschiedenen Platten die Stelle anpunktiert und gemessen, wo nach dem brechbareren Teil hin (die Banden des CuCl<sub>2</sub> sind alle nach Rot abgeschattiert) die erste Spur der Bande sich zeigt. Daher können sich bei der Messung der Banden Fehler von 1 und mehr Å befinden.

1) Wie mir Prof. Kayser mitteilt, ist H.s Spektrograph ebenso lichtstark wie der von mir benutzte.

2) Handbuch d. Spektrosk., Bd. I, Kap. V, § 567.

### III. Das Spektrum.

#### 1. Erklärung des Spektrums.

Bevor ich zur Aufzählung der Linien und Banden übergehe, möchte ich an Hand der beiliegenden Tafel eine Übersicht über das Spektrum geben.

Die Photographien zeigen das  $\text{CuCl}_2$ -Spektrum, teilweise überlagert durch die  $\text{CuO}$  oder  $\text{Cu}$ -Banden. Figur I und II zeigen das ganze Spektrum mit Ausnahme des roten Teiles.

Dasselbe teile ich zur größeren Übersicht durch die Buchstaben *A* (4000), *B* (4700), *C* (5100), *D* 5896 (Na) in 3 Teile.

Dem  $\text{CuCl}_2$ -Spektrum gehören die sofort erkenntlichen schönen Doppelbanden an, welche alle nach Rot abgeschattiert sind; ferner im Teile *CD* die einfachen unscharfen Linien (Kanten.)

Nicht zu  $\text{CuCl}_2$ , sondern zu  $\text{CuO}$  (vielleicht zu  $\text{Cu}$ ) gehören zwischen *A* und *B* die (meist nur mit der Lupe zu unterscheidenden) Banden 4005, 4279, 4327, welche in Linienserien aufgelöst sind, die sich durch die  $\text{CuCl}_2$ -Banden hindurchziehen. Ferner gehört dem  $\text{CuO}$  resp.  $\text{Cu}$  das kontinuierliche Band an zwischen *C* und *D*, worin plötzlich von 5170 ab eine den oben erwähnten ähnliche Serie auftaucht, deren Kopf jedoch nicht sichtbar ist. Abgesehen von einigen wenigen vereinzelt Linien gehört der Teil *BC* dem  $\text{CuCl}_2$ -Spektrum an.

Figur I ist mit dem Steinheilschen Spektrographien aufgenommen. Die Expositionsdauer ist eingetragen. Überlagert ist eine Kohlenstoffbande bei 4736 und eine schöne Bande bei 4315, die gewöhnlich als eine Kohlewasserstoffbande bezeichnet wird. Ich habe sie wiederholt allein photographiert, um sie bei den Messungen eliminieren zu können. Doch fand ich sie merkwürdigerweise, so deutlich sie sich hier auch zeigten, bei Aufnahmen mit größerer Dispersion kein einziges Mal wieder.

Ein Blick auf Figur I zeigt deutlich den Unterschied der Aufnahme mit und ohne Chloroformdämpfe: der kontinuierliche Teil *CD* sieht in beiden Fällen ganz verschieden aus (Lupe!) und läßt darauf schließen, daß der kontinuierliche Hintergrund dem  $\text{CuO}$  (: $\text{Cu}$ :), die ihn durchziehenden Linien resp. Bandenköpfe dem  $\text{CuCl}_2$  gehören.

In dieser Annahme werde ich bestärkt durch die Aufnahmen am kleinen Gitter: Figur II *a* und *b* sind von gleicher Expositionsdauer ( $1\frac{1}{4}$  Stunde), *a* mit Sauerstoff-Leuchtgasflamme, *b* mit Luft-



gebläseflamme. Erstere ist bekanntlich bedeutend heißer. Beide Male war die Flamme mit Chloroform gesättigt.

Deutlicher kann wohl kaum gezeigt werden, wie die Temperatur die chemischen Prozesse in der Flamme und somit die Spektren beeinflusst.

Bei *a* ist der Hintergrund zwischen *C* und *D* viel stärker; auch die erwähnten Banden von  $\text{CuO}$  in *AB* sind intensiver, die *Cu*-Linien 5105 und 5782 treten deutlich hervor: Je heißer die Flamme, desto größer die Zersetzung. Die dritte Aufnahme (*C*) ( $\frac{1}{2}$  Stunde Expositionsdauer) füge ich hinzu, weil sie die stärksten und schärfsten Doppelbanden ( $\alpha, \beta, \gamma, \lambda$ ) schöner zeigt als die beiden übrigen.

Diese vier herrlichen Doppelbanden sind auf Figur III zu sehen, und zwar ist *a* eine Aufnahme am großen Gitter mit engem Spalt, *b* mit breitem Spalt. Bei *b* kommt der schöne regelmäßige Aufbau der Banden zur Geltung.

Diese beiden Aufnahmen gewähren einen ganz neuen Einblick in die Struktur dieses Spektrums.

Die Banden zeigen einen regelmäßigen Aufbau. Sie bestehen selbst wieder aus Gruppen von Banden, welche in jeder folgenden Hauptbande nach dem weniger brechbaren Teil hin immer näher aneinander rücken. Innerhalb dieser Bandengruppen zerfallen die einzelnen Banden wieder in feine Linien, wie Figur III *a* deutlich zeigt. Es scheinen mehrere Serien von Linien zu sein. Ich schätze sie bei den Banden 4353 und 4433 auf zwei, mit einem solchen Gangunterschied, daß sie nach ca.  $10 \text{ \AA}$  sich regelmäßig überdecken, resp. nebeneinanderlagern, was man mit der Lupe sehr schön verfolgen kann.

Die Hauptbanden liegen so nebeneinander, daß man auf den ersten Blick zwei Serien erkennen kann. Es gehören offenbar 4279, 4353, 4433, 4515 zusammen, während 4259, 4333, 4412, 4493 zu den ersten wie Vorbanden sich gesellen, und allein für sich ein System auszumachen scheinen.

Von dieser Erscheinung ging ich später auch aus, und fand, wie man sehen wird, das dritte Gesetz von Deslandres bestätigt.

Zuletzt mache ich noch aufmerksam auf die Doppelkanten bei  $\alpha$  und  $\gamma$ . Auch ist es interessant, zu beobachten, wie die Maximalintensität bei 4333 und 4353 bei der Kante ist, dagegen rechts und links davon bei  $\alpha$  und  $\delta$  und  $\lambda$  von ihr wegrückt. Dies erklärt auch die große Unschärfe der übrigen Banden bei kleinerer Dispersion.

## 2. Messungen.

Spektrum des $\text{CuCl}_2$	intens.	Bemerkungen	CuO- und Cu-Linien	Bemerkungen			
			4005,68	Beginn einer Doppelserie.			
			4007,47	Die Intensitäten sind, wie oben bemerkt, sehr schwankend und hängen so sehr von der Helligkeit des $\text{CuCl}_2$ -Spektrums ab, daß es nicht möglich ist, brauchbare Vergleichswerte anzugeben.			
			4008,85				
			4010,73				
			4013,00				
			4015,64				
			4018,71				
			4020,87				
			4022,35				
			4024,53				
			4026,53				
			4029,32				
4030,—	1	Sehr schwach angedeutete Bande — ohne merkliche Kante.	4030,23				
4031,5			4031,05				
			4033,43				
			4035,89				
			4037,73				
			4040,44				
			4043,77				
			4047,52				
			4050,14				
			4053,35				
			4056,37				
			4058,34				
			4060,59				
			4063,00	3	Doppelkante (?).	4067,24	Eine Serie scheint zu verschwinden.
						4070,48	
						4073,28	
						4078,12	
			4085,80				
			4095,11	<i>Die meisten Linien sind eben noch sichtbar.</i>			
			4103,81				
4114	1	Unschärfe Kante.	4106,25				
4122 . . .	3	Maximale Helligkeit.	4113,35				
			4120,45				
			4128,17				
			4136,16				
			4144,74				
4150	1	Schwach angedeutet.	4163,21				
4160	2	Maximum der Bande.					
4188,3	2						
4191,8	3						
4194	4						
4199	3						
4201	2						
4210	1/7	Vorgelagert, sehr unscharf.					
4217,16	2	Ziemlich scharf nach rot, fällt nach violett langsam ab.					
4221	3						
4226	4						
4230	4						
4236	3						

Spektrum des CuCl <sub>2</sub>	Intens.	Bemerkungen	CuO- und Cu-Linien	Bemerkungen
4240	2			
4259,12	4	} Scharfe Doppelkante.		
4261,02	5			
4265	4			
4268	3	Die Bande fällt bis 4279 all- mählich ab. — 1. = 3,2.		
4278,1	1	Feine Linie vorgelagert.		
4279,70	5	Sehr scharfe Kante.	4279,70	
4281	6		4280,20	
4288	5		4281,23	
4292	4		4281,86	
			83,38	
			85,31	
			87,67	
			90,28	
			93,40	
			97,01	
			98,56	
			4300,94	
			02,73	
			05,25	
			07,10	
			12,44	
			17,04	
			22,69	
			4328,75	
4333,254	6	Sehr scharfe Kante, Beginn		
	5	einer Bande, die selbst bei		
	:	der großen Dispersion un-		
	:	aufgelöst ist.		
	:		4335,29	
	:		4339,84	
	:		4341,96	
	:		49,14	
4353,892	6	Scharfe <i>Doppelkante</i> . Von		
	5	Anfang an Spuren von Auf-		
	4	lösung in (anscheinend 2)		
	:	Serien von unscharfen		
	:	Linien.	4356,76	
	:		4357,09	(Gehört anscheinend nicht zu
	:		4364,68	CuO) vielleicht eine Neben-
	:		4372,99	kante zu 4353 (?).
	:		81,86	
	:		90,89	
	:		4400,42	
	:		4410,95	
4412,14	4	<i>Doppelkante</i> einer Bande,		
ungef. Schätz.:		die sich in 4—5 Linien-		
(4414)	4	paare auflöst in leichtem	4420,37	
(4416)	3	kontinuierlichen Schleier.	4430,99	
(4419)	2	Kante sehr unbestimmt.		
4433,(57)	3	Löst sich bei 4455 in 2		
(4437)	4	Serien auf (wie 4353,892).		
41	4		4441,86	
44)	3		4453,28	
			4464,91	

Spektrum des CuCl <sub>2</sub>	Intens.	Bemerkungen	CuO- und Cu-Linien	Bemerkungen
4493,63 kontin. bis	4	Bande aus 7 unscharfen Linien bestehend. Hellig- keitsmax. ist bei der 4.	4477,19	
4515	4			
4515	3	Unscharf. Viele eng bei- sammenliegende Linien, zuerst 2 Triplets, dann 4 Paare leicht erkennbar.	4523,20	
bis				
4555	1	Schwacher kont. Grund.		
4578,94 (4618)		Unscharfe Kante, Bande nimmt bis 4590 allm. ab. Auf einer Platte unsichtbar.		
4664,(05)		Unscharf.	4658,24	
4691,2	1	Doppelkante, ziemi. scharf.		
4757,6 (4760)	2	Ziemlich scharfe Kante einer Bande, die aus 4 nach violett ziemlich scharfen Streifen (Banden) besteht (wie 4278 . . .).		
4765	2			
4771	2			
4789 kontin. bis		Unscharfe Doppelkante.		
4820				
4846,79 (4851 4854)	4 2 1	Scharfe Kante (ähnlich wie 4757, nur etwas enger).		
4881,37	4	Scharfe Kante, ohne Auf- lösung kont. bis 4910.	4946,64	
4950,13	2	Ziemlich scharfe Bande.		
4953	3	5 Linien sichtbar (ähnlich		
4958	2	4757, enger als 4846).		
4961	1			
4982,(87) kontin. bis	3 4	Unscharfe Kante. Maximale Helligkeit bei 4990.	4991,19 4994,48	
5020	3 : : :			
5050	2 3 2 : : :	Sehr unscharf. Maximale Helligkeit bei 5060, Spuren von Auflösung im konti- nuierlichen Hintergrunde.	5105,49	<i>I. = 4. Vereinzelte Cu-Linie.</i>
5091	2	Sehr unscharf.		
5150	1	Schwache unscharfe Kante, nur auf 1 Platte deutlich.	5129,68	
			5165,27 5168,06 5186,064	<i>I. = 4. Nach rot scharf, nach violett unscharf.</i>

Spektrum des $\text{CuCl}_2$	Intens.	Bemerkungen	CuO- und Cu-Linien	Bemerkungen
5202,6	1	Doppelkante, fällt sofort nach rot ab.	5196,68	
			5206,74	
			5232,88	
			5246,13	
			5252,49	
5257,91 kontin. bis 5269 bei 5262,8 am stärksten	3	Ziemlich scharfe Doppelkante. Bande ohne Auflösung.	(5262,84)	Liegt in der Bande von $\text{CuCl}_2$ .
			5286,68	
			5294,31	
			5297,95	
			5299,06	
			5300,99	
			5304,98	
5324,31	1	Doppelkante, allein sichtbar im kontinuierl. $\text{CuO}(\text{?})$ -Spektrum.	5337,853	
			5353,33	
			5356,30	
5371,45	4	Unscharfe Bande, tritt deutlich aus dem kontinuierl. Hintergrunde hervor.	5373,98	
5380	5	Maximum bei 5380.	5377,99	
			5388,39	
			5418,45	
5434,81	2	Scharfe Doppelkante, Bande verliert sich im kontinuierlichen Hintergrunde.		
5480,3	$\frac{1}{2}$	Sehr schwache Doppelkante, die Bande verliert sich im kontinuierl. Teile.	5503,0	1.   Unscharfe, stark im Kontinuierlichen hervortretende Linie (Bandenkopf?), ähnlich wie
5590,4	1			2   5371 ( $\text{CuCl}_2$ ).
			5619,57	2
			5623,92	1
			5628,21	2
5679,1	$\frac{1}{12}$	Äußerst schwach, im übrigen wie 5480.	5635,30	3
6041 vorgelagert		Die folgenden Wellenlängen nach Lecoq de Boisbaudran, mittels Spektrographen kontrolliert.	5782,87	5   Cu-Linie.
6050		Maximale Belichtung.		
6060				
6143 vorgelagert				
6150	4	Ziemlich scharf.		
6168	4			
6267	4	Sehr scharf.		
6318	5	Maximale Belichtung.		
6618	3	Breite Linie (Bandenkopf?).		

Die Vergleichswerte der früher gemachten Arbeiten fügte ich den Tabellen nicht zu, weil sie nur für die wenigen scharfen Kanten und Linien übereinstimmen. Bemerket sei noch, daß durchweg die Werte bei Lecoq de Boisbaudran etwas höher sind — er stellte meist auf die Maximalhelligkeit ein, die, wie aus der Tabelle zu ersehen ist, bei den meisten Banden nicht an der Kante liegt.

Es lag nicht im Rahmen dieser Arbeit, das CuO-Spektrum näher zu untersuchen.

Lanzrath, der das CuO-Spektrum untersuchte, mißt und berechnet je eine Doppelsérie bei 4005, 4279, 4327 und eine einfache bei 4648. Die beiden letzten sind bei meinen Aufnahmen fast vollständig vom  $\text{CuCl}_2$ -Spektrum verdeckt.

Ich brachte die Messungen des CuO-Spektrums nur, damit sie als Vergleichsmaterial dienen können, und weil sie auf das Aussehen und die Messungen des von mir untersuchten Spektrums von Einfluß sind.

### 3. Gesetzmäßigkeiten.

Dagegen habe ich das  $\text{CuCl}_2$ -Spektrum näher untersucht und speziell auf das dritte Deslandressche Gesetz geprüft. Dasselbe besagt: 1) daß die sämtlichen Kanten eines Bandenspektrums in eine Reihe von arithmetischen Serien aufgelöst werden können. 2)

Ich ging von den scharfen Kanten aus, die ich bei der großen Dispersion des großen Gitters genau bis auf  $0,01 \text{ \AA}$  messen konnte, und fand, wie Derichsweiler, daß die Bandenköpfe sich in 2 Serien geordnet finden, die dem Deslandresschen Gesetze sehr gut entsprechen, Abweichungen kommen meist nur bei unscharfen Kanten vor, und es ist deshalb Grund vorhanden, anzunehmen, daß sie durch Messungsfehler hervorgerufen sind. Nur 4846,79 ist sehr scharf zu messen und weicht trotzdem von der berechneten Kante um  $0,6 \text{ \AA}$  ab. Die Bandenköpfe ordnen sich folgendermaßen in 2 Serien.

1) Kayser, Handbuch d. Spektrosk. II, § 388.

2) H. Deslandres, Loi de répartition des raies et des bandes, commune à plusieurs spectres de bandes. Analogie avec la loi de succession des sons d'un corps solide. C. R. 104. 972—976. 1886.

1. Serie der Bandenköpfe				2. Serie der Bandenköpfe			
Gemessen	Berechnet	Diff. A	Diff. B	Gemessen	Berechnet	Diff. A	Diff. B
(4031)?	4047		+ 16				
4114	4114	67	± 0	4063 (?)	4082	62	
4188	4184	70	- 4	4150	4144	66	- 6
4259	4257	73	- 2	4217	4210	70	- 7
4333	4333	76	± 0	4280	4280	74	± 0
4412	4412	79	± 0	4354	4354	78	± 0
4494	4494	82	± 0	4433	4432	82	- 1
4579	4579	85	± 0	4515	4514	86	- 1
4664	4667	88	+ 3	4618 (?)	4600	90	
4758	4758	91	± 0	4691	4690	94	- 1
4847	4852	94	+ 5	4789	4784	98	- 5
4950	4949	97	- 1	4881	4882	102	+ 1
5050	5049	100	- 1	4982	4984	106	+ 2
5150	5152	103	+ 2	5091	5090	110	- 1
5258	5258	106	+ 2	5203	5200	114	- 3
5371	5367	109	± 0	5321	5314	118	- 7
5480	5479	112	- 4	5435	5432	122	+ 3
5590	5594	115	- 1	?	5554	126	
			+ 4	5679	5680		+ 1

Wie man sieht, läßt sich das dritte Deslandressche Gesetz mit annähernder Genauigkeit anwenden. Es war mir bei der Unschärfe der meisten Banden nicht möglich, andere Beziehungen aufzufinden.

#### Nachtrag.

Es bleibt jetzt noch die Frage offen, weshalb wohl dies interessante Spektrum soviel umstritten wurde.

Um eine definitive Antwort geben zu können, müßte man alle die oben angeführten Versuche mit unseren heutigen Mitteln wiederholen.

Meiner Erfahrung gemäß ist dies Spektrum eines jener Verbindungsspektren, welche sich bei der geringsten Spur der Substanz

zeigen. Zudem überwiegt es an Lichtstärke, wie eingangs bemerkt, wohl alle anderen — mit wenigen Ausnahmen. Lecoq gibt wohl die Lösung am besten. Er sagt:<sup>1)</sup> „La grande sensibilité de cette réaction et l'abondance des instruments de cuivre dans les laboratoires nécessitent de grandes précautions dans la recherche de ce métal, afin de ne pas confondre le cuivre qui pourrait exister réellement dans la matière examinée avec celui qui proviendrait des ustensiles ou des poussières du laboratoire.“

Derselben großen Empfindlichkeit der  $\text{CuCl}_2$ -Reaktion ist auch die merkwürdige Erscheinung des oben erwähnten Kochsalzspektrums in Kohlefeuer zuzuschreiben. Um auch hier jeden Zweifel definitiv zu heben, habe ich an drei verschiedenen Kohle- resp. Koksfeuern, unter anderem in der Zentralheizungsfeuerung des Bonner Physikal. Instituts, photographische Aufnahmen des benannten Spektrums gemacht. Meine Platten zeigen in der Tat das  $\text{CuCl}_2$ -Spektrum.

Meiner Ansicht nach ist die Lösung, die Salet (C. R. **110**, p. 282 [1890]) gegeben hat, die einzig richtige, daß überall, wo wir dies Spektrum finden, Spuren — wenn auch nur geringe — von  $\text{CuCl}_2$  vorhanden sind.

Vorstehende Arbeit wurde im Physikalischen Institut der Universität Bonn ausgeführt. Es sei mir gestattet, dem Direktor des Instituts, Herrn Professor Dr. H. Kayser, meinen ergebenen Dank auszusprechen für das rege Interesse, das er mir jederzeit entgegenbrachte.

### Beitrag zur Kenntnis der Silbersubhaloide.

Von A. P. H. Trivelli.

Über die Konstitution der Silbersubhaloide hat man zweierlei Auffassung:

1. Diejenige von J. M. Eder<sup>1)</sup> u. a., welche das Subhaloid als molekulare Verbindung ansieht, die durch die photochemische Zersetzung des Silberhaloids entsteht nach der Gleichung:<sup>2)</sup>

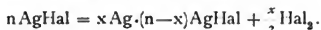


1) Spectres lumineux, p. 159.



Diese Auffassung werde ich weiterhin im kurzen die Molekulartheorie nennen.

2. Diejenige von Lüppo-Cramer<sup>3)</sup> u. a., welche das Subhaloid als Adsorptionsverbindung von kolloidem Silber und Silberhaloid ansieht, die durch die photochemische Zersetzung des Silberhaloids entsteht nach der Gleichung:



Diese Auffassung werde ich weiterhin im kurzen die Adsorptionstheorie nennen.

Nach den Carey Leaschen<sup>4)</sup> und Wienerschen<sup>5)</sup> Untersuchungen hat man es bei den Silbersubhaloide mit Farbstoffen zu tun, welche ein anderes Absorptionsspektrum besitzen als das Silberhaloid und demgemäß eine andere Farbenempfindlichkeit zeigen. Die Adsorptionstheorie schreibt das Absorptionsspektrum des Silbersubhaloids dem kolloiden Silber zu; daß das damit molekular verbundene Silberhaloid eine veränderte Farbenempfindlichkeit zeigt, erklärt Lüppo-Cramer<sup>6)</sup> durch die optische Sensibilisationswirkung des kolloiden Silbers, das seine absorbierte Lichtenergie auf das Silberhaloid überträgt und weist auf die Zsigmondyschen<sup>7)</sup> und Biltzschens<sup>8)</sup> Untersuchungen über das Färben anorganischer Substanzen durch die Metallkoloide hin, welches analog geschieht, wie durch gewisse organische Farbstoffe, z. B. durch die optischen Sensibilisatoren.

J. M. Eder<sup>9)</sup> hat bei seinen Untersuchungen über das latente Bild zeigen können, daß das Licht, unabhängig von der Wellenlänge, photochemisch dieselbe Substanz bildet, mit anderen Worten, daß optische Sensibilisatoren, wie Eosine, Äthylviolett u. a. m. das Silberhaloid im Lichte größerer Wellenlänge zwingen, dieselbe Substanz des latenten Bildes zu bilden, welche das Silberhaloid für sich im blauen, violetten und ultravioletten Teile des Spektrums gibt.

Überträgt man dieses Ergebnis auf die Adsorptionstheorie und nimmt man an, daß das kolloide Silber der Adsorptionsverbindung der Keim ist, dann wird eine weitere photochemische Zersetzung des Silberhaloids der Adsorptionsverbindung von neuem Keime liefern müssen. Man würde also eine fortgesetzte Vermehrung von Keimen bekommen, während das Solarisationsphänomen eben auf eine Verringerung bei fortgesetzter photochemischer Zersetzung hinweist. Da die Auffassung des kolloiden Silbers als optischer Sensibilisator wesentlich die Adsorptionstheorie voraussetzt, kann diese Theorie die gemachte Annahme nicht bestätigen. Nimmt man an,

daß das Silberhaloid, als Komponente der Adsorptionsverbindung, die Keimeigenschaft besitzt, dann muß dieser bei der Auflösung des Keimes in Natriumthiosulfat verschwinden, was experimentell nicht bestätigt wird. Bei der Solarisation beobachtet man sogar das Entgegengesetzte. (Aufhebung der Solarisation mittelst Natriumthiosulfat.)

Schließlich bleibt noch die Annahme, daß die ganze Adsorptionsverbindung als Keim zu betrachten ist, ohne daß eine ihrer Komponenten diese Eigenschaft besitzt. Dann muß man die Keimeigenschaft als abhängig von der Zusammensetzung der Adsorptionsverbindung betrachten, und es scheint mir auf diese Weise wirklich die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, eine Erklärung der Solarisation zu geben. Aber sehr beschwerlich scheint es mir dann zugleich die Phänomene bei intermittierender Belichtung zu erklären; dabei beobachtet man bekanntlich, daß eine doppelte Belichtung eine Verringerung von Keimen gibt, während die kontinuierliche Belichtung, sogar wenn diese etwas länger dauert als die primäre allein, eine Vermehrung von Keimen liefert. Man könnte den Faktor dieses Phänomens, die partielle Regression durch das freigewordene Halogen, in Betracht ziehen, aber dann stößt man immer noch auf die Schwierigkeit, daß zwei Adsorptionsverbindungen mit quantitativ derselben Zusammensetzung einen Unterschied in der Keimeigenschaft zeigen. Ohne neue Annahmen scheint mir die weitere Lösung schwer zu sein. Zur Erklärung des Verlustes der Keimeigenschaft durch die photochemische Zersetzung des latenten Bildes gebe ich darum der Molekulartheorie den Vorzug und betrachte das  $\alpha$ - und  $\beta$ -Silbersubhaloid als gesonderte molekulare Verbindungen.

Nimmt man an, daß nur ein einziges Silbersubhaloid besteht und versucht man davon die chemische Zusammensetzung quantitativ zu bestimmen, dann kommt man bei verschiedenen Präparaten immer zu verschiedenen Resultaten. M. Carey Lea,<sup>10)</sup> E. Baur,<sup>11)</sup> Güntz<sup>12)</sup> und L. Günther<sup>13)</sup> betrachten darum diese Silbersubhaloide mit variablem Halogengehalt als Mischungen, resp. feste Lösungen zwischen Silbersubhaloid mit der Formel  $\text{Ag}_2\text{Hal}$  und Silberhaloid.

Es ist dann aber unerklärlich, wie diese Mischungen eines Farbstoffes mit einer farblosen Substanz, resp. eine feste Lösung, solche verschiedene Farben haben können, wie sie die Poitevinischen Photochromien z. B. zeigen. Die Wienerschen<sup>14)</sup> Untersuchungen über die Bildung der Farben, das heißt der Farb-

stoffe, zeigt, daß man die Existenz mehrerer Silbersubhaloide annehmen muß. Den hohen und variablen Halogengehalt kann man dann der Anwesenheit eines Übermaßes an Silberhaloid zuschreiben, und das gleichzeitige Vorkommen vieler Silbersubhaloide bei der Endreaktion ist ebensowenig ausgeschlossen, wobei auf chemischem Wege eine Trennung dieser Verbindungen noch nicht möglich ist.

Aber selbst dann, wenn man ein Silbersubhaloid von z. B. violetter Farbe in der Hand hat, dann bleibt noch die Unsicherheit, ob man es hier mit einem einzigen Subhaloid zu tun hat oder mit einer Mischung eines blauen und eines roten Silbersubhaloids, wobei diese Substanzen in ihrem chemischen Verhalten gegenseitig solche große Übereinstimmung zeigen.

Man kann sich die photochemische Bildung des Silbersubhaloids erklären durch die Zersetzung eines Moleküls Silberhaloid von der Zusammensetzung  $AgHal$ , wobei das freigewordene Silber sich mit anderen Silberhaloidmolekülen zu dem Silbersubhaloid verbindet. Diese Vorstellung scheint ihre Bestätigung in der von M. Carey Lea<sup>15)</sup> und L. Günther<sup>16)</sup> beobachteten Reaktion zu finden, daß fein verteiltes Silber in wässriger Suspension imstande ist, sich direkt mit dem Silberhaloid zu Silbersubhaloid zu verbinden. Nach der Adsorptionstheorie muß man annehmen, daß das Silberhaloid dann die Fähigkeit besitzt, das gewöhnliche Silber ohne chemische Reaktionen erst in kolloides Silber umzusetzen, was sehr unwahrscheinlich ist. Aufklärung hierüber gibt folgendes.

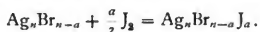
Bei der photochemischen Zersetzung des Jodsilbers einer Daguerreotypplatte nimmt man eine höhere Lichtempfindlichkeit wahr, als bei einer Bromsilber- oder Chlorsilber-Daguerreotypeplatte. Dagegen geben Bromjod (J. F. Goddard), Bromchlor (F. Kratochwilla) oder Chlorjod (Claudet) eine noch lichtempfindlichere Platte als eine Jodsilber-Daguerreotypeplatte.<sup>17)</sup> Bedenkt man, daß die Silberhaloide bei der Daguerreotypie nicht in einem Bindemittel liegen, so daß also die Diffusionsbedingungen für das freigewordene Halogen viel günstiger sind wie bei Kollodion- und Gelatine-Emulsionen, wodurch die partiell regressiven Reaktionen bedeutend verringert werden, dann ist es verständlich, daß bei der hohen Lichtempfindlichkeit des Silbersubjodids durch die Belichtung auch eine große Keimvernichtung stattfindet. Die Rolle, welche das Bindemittel in dieser Hinsicht dadurch spielt, daß es die Diffusion des photochemisch freigewordenen Halogens erschwert, scheint eine Lichtempfindlichkeitsvermehrung zu sein, ist aber in Wirklichkeit

eine Verhinderung der Keimvernichtung, wodurch kürzere Belichtungen möglich sind. Mehr oder weniger starke Aufhebung dieser Rolle des Bindemittels bekommt man also, wenn ein chemischer Sensibilisator in die Emulsion gebracht wird, welche nicht oxydierend auf das  $\beta$ -Sibersubhaloid einwirkt. Die geringe Lichtempfindlichkeit der Daguerreotyp-Platte ist also nur eine scheinbare, dadurch daß die photochemische Zersetzung weiter fortgeschritten ist als es die Zunahme der Entwicklungsfähigkeit angibt. Experimentell konstatiert man auch, daß durch die Quecksilberdämpfe erst ein gutes Bild entwickelt wird, wenn nach der Belichtung ein sehr schwaches Bild sichtbar ist. Nicht dieses Bild wird also entwickelt, sondern das damit zusammenfallende latente Bild.<sup>18)</sup> Dasselbe hat man bei der Entwicklung von Emulsion-Chlorsilberpapieren, wenn diese noch wenig freies Silbernitrat enthalten; ohne diesen chemischen Sensibilisator hat man viel kürzer zu belichten, um ein gutes Bild entwickeln zu können. Die Keimbildung nimmt bei fortgesetzter Belichtung dann erst zu, wenn die Regression sich steigert, also wenn mehr Halogen photochemisch frei wird, als durch Diffusion oder Absorption verloren geht. Hierbei lasse ich außer Betracht, ob diese Regression verursacht wird durch das freigewordene Jod oder durch den zunehmenden Gehalt an dem Silbertrijodid von F. W. Schmidt,<sup>19)</sup> wie J. M. Eder<sup>20)</sup> und B. Homolka<sup>21)</sup> annehmen. Experimentelle Bestätigung der auftretenden Regression in der Daguerreotypeplatte findet man in der schnellen Vernichtung des latenten Bildes, wenn man die Platte nach der Belichtung im Dunkeln aufbewahrt, wie Draper<sup>22)</sup> schon beobachtete.

Bei der Belichtung einer Bromsilber-Daguerreotypeplatte tritt eine stärkere Diffusion des freigewordenen Broms auf; dabei beobachtet man auch die Regression im Dunkeln nicht so stark. Die geringere Lichtempfindlichkeit des  $\alpha$ -Silbersubbromids im Vergleich zu dem entsprechenden Jodsilber müßte eine weniger schnelle Vernichtung des Keimes durch die Belichtung zur Folge haben, das heißt eine schnellere Zunahme des Entwicklungsvermögens. Die Platte verhält sich aber bei kürzerer Belichtung, wenn also sowohl bei der Jod- als bei der Bromsilber-Daguerreotypeplatte die regressiven Reaktionen verringert sind, gleichfalls weniger lichtempfindlich als die Jodsilber-Daguerreotypeplatte. Der Unterschied in Lichtempfindlichkeit kann also nicht scheinbar sein, d. h. das Jodsilber liefert bei gleicher Belichtung wesentlich mehr Keime, als das Bromsilber.

In der Versammlung der Royal Society vom 10. Juni 1841 wurde schon von Claudet auf die große Bedeutung hingewiesen, welche die genaue Zusammensetzung der Vorschrift zur Bereitung der Bromjodsilber-Daguerreotypeplatte hat, um eine schnellere Zunahme der Entwicklungsfähigkeit zu erhalten, worauf es sehr ankam. Man kann also annehmen, daß es sich hierbei um die Bildung eines bestimmten Silberhaloids von abweichender Zusammensetzung handelte, denn weder das Jod- noch das Bromsilber geben für sich eine schnellere Zunahme in der Entwicklungsfähigkeit.

R. Luther<sup>23)</sup> stellte durch elektrische Messungen fest, daß bei der Synthese des Silberhaloids als Zwischenprodukt ein Silber-subhaloid entsteht. Theoretisch würde man also den günstigsten Fall haben, wenn das Bromieren der Silberplatte dann beendet würde, wenn sich die Substanz des latenten Bildes, das  $\alpha$ -Silbersub-bromid mit der Formel  $\text{Ag}_n\text{Br}_{n-a}$  gebildet hätte. Das darauf folgende Jodieren gibt dann ein Silberhaloid nach der Gleichung:

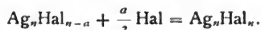


Diese Verbindung zeigt dann eine Lichtempfindlichkeit, welche übereinstimmt mit derjenigen des Jodsilbers, sie vermag also bei ungefähr gleicher Lichtabsorption  $a$  Jodatome per Molekül abzugeben. Das Übrigbleibende bildet dann den Keim mit einer geringeren Lichtempfindlichkeit als das  $\alpha$ -Silbersubjodid. Bei der Belichtung wird also die Platte eine schnellere Zunahme in der Entwicklungsfähigkeit geben und demzufolge scheinbar lichtempfindlicher sein als die Jodsilber-Daguerreotypeplatte.

Nach dieser theoretischen Auseinandersetzung würde man denken, daß eine Chlorjod-Daguerreotypeplatte, welche wirklich eine schnellere Zunahme in der Entwicklungsfähigkeit zeigt, als eine Jodsilber-Daguerreotypeplatte, dieses ebenso zeigen wird im Vergleich zu einer Bromjodsilber-Daguerreotypeplatte, weil das  $\alpha$ -Silbersubchlorid eine noch geringere Lichtempfindlichkeit besitzt als das  $\alpha$ -Silbersubbromid. Dieses ist aber nicht der Fall. Die Ursache dieses Phänomens ist möglicherweise dem Umstand zuzuschreiben, daß wirklich das Chlor-Jodsilber weniger lichtempfindlich ist als das Bromjodsilber, daß also das „letzte“ Jodatome mit größerer Affinität in dem Molekül gebunden ist. Bedenkt man nun, daß beim Bromieren der Silberplatte praktisch genommen nur eine partielle Keimbildung zu erwarten ist, dann ist es auch begreiflich, daß ein beim Jodieren eventuell gebildetes  $\alpha$ -Silbersubbromjodid auch andere

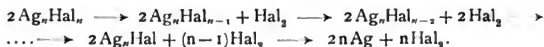
Affinitätsverhältnisse in dem Molekül geben kann, wodurch ebenfalls geringere Lichtempfindlichkeit des Keimes auftreten könnte. So kann eine vor dem Bromieren der Silberplatte stattfindende Behandlung mit Joddampf ein Subhaloid von der Formel  $\text{Ag}_n\text{J}_\delta\text{Br}_{n-(a+\delta)}$  geben, was schließlich mit dem Jod  $\text{Ag}_n\text{J}_\delta\text{Br}_{n-(a+\delta)}\text{J}_\delta$  bildet, mit andern Worten der Unterschied in Eigenschaften der Silber-Doppelhaloide ist auf Unterschiede in der Konstitution der Moleküle zurückzuführen.

Nimmt man nun statt eines andern dasselbe Halogen bei der Synthese, dann kann man von einem analogen Gesichtspunkt aus sagen, daß die Reaktion stattfindet nach der Gleichung:



In der Chemie betrachtete man bis jetzt in der Regel  $\text{AgHal}$  als die allgemeine Formel des Silberhaloids. Diese Formel ist aber hypothetisch solange das Molekulargewicht nicht bekannt ist.

Setzt man nun voraus, daß bei der photochemischen Zersetzung der Silberhaloide jedesmal per Molekül ein Atom Halogen entweicht, dann hat man hintereinander:



Die Formel des Silberhaloids, welche eine Polymerie ausdrückt, erklärt auch die von H. W. Vogel<sup>24)</sup> entdeckte Isomerie bei dem Bromsilber. Je nachdem das Bromsilber präzipitiert wird aus einer wässrigen oder einer alkoholischen Lösung treten verschiedene Eigenschaften auf. Er gab diesen Substanzen die Namen blaues und violett empfindliches Bromsilber. Nimmt man die Formel des ersten als  $\text{Ag}_n\text{Br}_n$  an, dann kann man diejenige der andern Verbindung als  $\text{Ag}_m\text{Br}_m$  betrachten.

Soll die Molekulartheorie der Silberhaloide der Adsorptionstheorie überlegen sein, dann müssen notwendig alle weiteren Erscheinungen, welche man mit der Adsorptionstheorie bis jetzt erklärte, auch von der Molekulartheorie erklärt werden können. Ich will mich vorläufig auf die Erscheinungen beschränken, welche man bis jetzt in der Molekulartheorie nicht unterzubringen vermochte und diese darum nicht nur durch die Adsorptionstheorie erklärte, sondern letztere auch darauf basierte.

Die Annahme, daß die Substanz des latenten Bildes ein Subhaloid ist, war auf seinen Widerstand gegen die Salpetersäurereaktion gegründet. Man ist darüber einig, daß das photochemische Zer-

setzungsprodukt des Bromsilbers nicht ganz in Salpetersäure löslich ist. Lüppo-Cramer<sup>25)</sup> konstatierte mehrmals die außergewöhnlich starke Widerstandsfähigkeit (sogar beim Kochen) des photochemischen Zersetzungsproduktes des Bromsilbers gegen konzentrierte Salpetersäure. Dagegen fanden M. Carey Lea<sup>26)</sup> und E. Baur,<sup>27)</sup> daß das Silber-Photohaloid große Mengen Silber abgab. Diese Frage wurde von Lüppo-Cramer gelöst, indem er zeigte, daß die Salpetersäurereaktion auf das Silberbromid ganz abhängig war von der Korngröße des ursprünglichen Bromsilbers. Sehr feinkörnige Bromsilberemulsionen, welche von einem chemischen Sensibilisator ( $\text{NaNO}_2$  und  $\text{AgNO}_3$ ) imprägniert, tagelang dem Tageslicht ausgesetzt waren, wurden von Salpetersäure, Chromsäure und Ammoniumpersulfat vollkommen ausgebleicht. Die gewöhnlichen hochempfindlichen Trockenplatten, welche das Bromsilber in größeren Körnern enthalten, zeigen dagegen gegen Oxydation großen Widerstand. Früher habe ich schon darauf hingewiesen, daß die photochemische Zersetzung der Bromsilberkörner wegen der regressiven Reaktionen erst an der Oberfläche stattfindet und darauf sich nach dem Innern zu fortsetzt, was von der Diffusion des freigesetzten Broms abhängig ist.<sup>28)</sup> Dieselbe Schwärzung ist also bei grobkörnigem Silberhaloid schwerer zu erreichen als bei feinkörnigem. Die bei den ersteren nötige längere Exposition hat dadurch zur Folge, daß der photochemische Zersetzungsprozeß an der Oberfläche in ein weiteres Zersetzungsstadium kommt, das will nicht heißen, daß die Schwärzung stärker wird, sondern daß man an der Kornoberfläche Silbersubhaloide mit hohem Silbergehalt vorfinden wird, möglicherweise sogar freies Silber, während an der Oberfläche des feinkörnigen Silberbromids noch Subhaloide geringen Silbergehaltes anwesend sind.

Die Oxydation des photochemischen Zersetzungsproduktes findet oberflächlich statt, da das Silberhaloid unlöslich ist in Salpetersäure, Chromsäure, Ammoniumpersulfat usw.; in den Körnern ist es von Silberhaloid umhüllt und also gegen die Oxydation geschützt. Das feinkörnige Bromsilber mit seiner bei gleicher Menge viel größeren Oberfläche muß also eine viel größere Menge Silber abgeben können.

Daß ein Rest der Schwärzung übrig bleibe, welcher gegen die Salpetersäurereaktion beständig und darum ein Subhaloid sein soll, scheint mir eine ganz unbewiesene Schlußfolgerung. Ich habe schon die Aufhebung der Solarisation ganz erklären können durch die Oxydation der Silbersubhaloide, welche nach der Reihe: Silber-subchloride, -subbromide, -subjodide dafür in immer größerem Maße

empfanglich sind. Diese (scheinbare) Beständigkeit des Subhaloids, welche von der Korngröße des Silberhaloids abhängig schien, gab Lüppo-Cramer<sup>29)</sup> eine bedeutende Stütze für seine Adsorptionstheorie.

Da man es bei den Silbersubhaloiden mit in einem Molekül gebundenen Silberatomen zu tun hat, ist zu erwarten, daß die Reaktion der Oxydation nicht so schnell verläuft, als wenn das Silber in freiem Zustande vorläge, also rechtfertigt diese Erscheinung noch nicht die Annahme der Adsorptionstheorie, wie es H. Weiss<sup>30)</sup> tut.

Auf die Übereinstimmung des Oxydationsprozesses bei den sichtbaren photochemischen Zersetzungsprodukten des Silberhaloids bei verschiedener Korngröße mit dem latenten Bilde wies Lüppo-Cramer<sup>31)</sup> hin. Auch hierbei findet man, daß die feinkörnige Emulsion ein latentes Bild gibt, welches durch Chromsäure vollkommen vernichtet werden kann, während dieses nicht stattfindet bei den gereiften Platten mit größeren Körnern. Hierbei tritt ein Widerstand auf aus den von mir früher gegebenen Erklärungen. Ich wies schon früher darauf hin, daß das latente Bild sich immer an der Oberfläche der Körner befindet. Eine Oxydation würde dieses also notwendig vernichten müssen; daß dies nicht ganz geschieht, liegt, wie ich später zeigen werde, nicht in der Korngröße, wovon bei den sichtbaren Zersetzungsprodukten die Rede war, sondern in dem Reifungszustande.

Löst man das Bild einer belichteten, entwickelten und fixierten Bromsilbergelatineplatte, nachdem das Bindemittel gegerbt ist, in Salpetersäure, Chromsäure oder Ammoniumpersulfat auf, dann bleibt schließlich ein brauner Rest, welcher neben Silber noch Silberbromid enthält. Hat man neben dem Oxydationsmittel zugleich noch ein Silberchlorid lösendes Mittel, wie Rhodanammonium, dann löst sich das ganze Bild auf ohne einen Rest zu hinterlassen. Auf diesen Wahrnehmungen begründete Lüppo-Cramer<sup>32)</sup> seine Adsorptionstheorie.

Man könnte sich denken, daß der übrigbleibende Rest von Bromsilber nichts anderes ist als das ursprüngliche Korn, welches während der Entwicklung von den Reduktionsprodukten umhüllt wird und darum gegen die Einwirkung der Natriumthiosulfatlösung (Fixierbad) geschützt ist. Daß dies bei einem einzigen Korn möglich sein kann, ist nicht ausgeschlossen, aber in der Regel kann dies nicht die Ursache des Restes sein, da dieser eine andere Farbe zeigt, als das ursprüngliche Bromsilberkorn. Die Ursache muß also



in der chemischen Zusammensetzung der Reduktionsprodukte der Entwicklung gesucht werden. Bei feinkörnigen Chlor- und Bromsilbergelatineplatten kann man sogar gefärbte Reduktionsprodukte bekommen, welche nicht aus Kolloidalsilber bestehen, da eine Natriumthiosulfatlösung darauf einwirkt, was z. B. bei der Substanz des dichroitischen Schleiers nicht geschieht, welcher aus Kolloidalsilber besteht. Enthalten diese Entwicklungskörner, welche nicht mit den ursprünglichen Bromsilberkörnern zusammenfallen, nur Silber, dann würde nach einer Ammoniumpersulfateinwirkung das Bild noch mit Quecksilberchlorid ( $\text{HgCl}_2$ ) verstärkt werden können, wie das bei den Bildern der Kollodionplatten und primär fixierten Platten mit sekundärer Entwicklung der Fall ist. Den Halogengehalt des entwickelten Bildes kann man also einem Silbersubhaloid zuschreiben und die Farben der soeben genannten entwickelten Bilder werden also durch dieses verursacht.

Die Körner des entwickelten Bildes enthalten also neben Silber das Silbersubhaloid. Durch Natriumthiosulfat wird letzteres zersetzt in Silber und Silberhaloid, welches in Thiosulfat umgesetzt als komplexes Salz in Lösung geht. Diese Zersetzung geschieht oberflächlich, da das ausgeschiedene Silber das im Innern des Kornes findliche Subhaloid gegen weitere chemische Einwirkung schützt. Eine danach stattfindende Oxydation wird die Auflösung des Silbers zur Folge haben, wodurch das darunter liegende Silbersubhaloid frei wird, das bei Oxydation Silberhaloid bildet, welches das tiefer liegende Subhaloid und Silber gegen weitere Oxydation schützt. Diese schützende Wirkung des Silberhaloids erklärt auch, warum man ein mit Ammoniumpersulfat abgeschwächtes Bild nicht mehr mit Quecksilberchlorid ( $\text{HgCl}_2$ ) verstärken kann. Wenn man nun wieder Natriumthiosulfat zu dem Korne bringt, tritt erstgenannte Reaktion von neuem auf usw. Bei dem verhältnismäßig großen Korne der Gelatineemulsion ist bei den aufeinander folgenden Einwirkungen von Oxydation und Thiosulfat der Prozeß wider Erwarten schon sehr rasch beendet. In Wirklichkeit aber ist das Korn der entwickelten Platte keine kompakte Masse, sondern besitzt eine Struktur in der Gelatine, wie aus den V. Bellachschen<sup>33)</sup> Untersuchungen des Kornes vor und nach dem Trocknen der Platte hervorgeht. Diese Körner besitzen also eine viel größere Oberfläche als aus ihrer Größe abzuleiten ist.

Lüppo-Cramer<sup>34)</sup> erwähnt noch, daß das Oxydieren des Bildes vor der Thiosulfatreaktion noch ein schwaches Bild gibt, während

bei umgekehrter Anordnung dieser Reaktionen in Thiosulfat der Rest ganz vernichtet wird. Eine Erklärung mittels seiner Adsorptionstheorie erachtet er ohne weitere Untersuchungen noch nicht für möglich. Diese Wahrnehmung liegt aber vollkommen in der Linie der gegebenen Erklärung mittels der Molekulartheorie. Wo jede Reaktion gesondert infolge der schützenden Wirkung eines der Reaktionsprodukte nur bis zu einer bestimmten Tiefe weiter gehen kann, ist es klar, daß die aufeinander folgende Einwirkung von Thiosulfat-Oxydation-Thiosulfat tiefer durchdringen muß als die aufeinander folgende Einwirkung von Oxydation-Thiosulfat. Daß im ersten Falle für die Oxydation mehr freies Silber vorhanden ist, wodurch eine geringere Menge schützendes Reaktionsprodukt ausgeschieden wird, ist leicht ersichtlich, da das Thiosulfat das Oberflächensubhaloid des Entwicklungskornes zersetzt.

Daß die sichtbaren photochemischen Zersetzungsprodukte des Bromsilbers in grobkörnigen Platten von heißer Salzsäure ganz vernichtet werden und nicht von konzentrierter Salpetersäure, gilt nur für den Fall, daß die photochemische Zersetzung noch nicht zu weit vorgerückt ist. Auch dies ist außer mit der Adsorptionstheorie auch mittels der Molekulartheorie zu erklären, wenn man bedenkt, daß das Bromsilber in heißer Salzsäure eine größere Löslichkeit besitzt als in konzentrierter Salpetersäure, wodurch die Salzsäurereaktion bis zur größeren Tiefe in dem Korne stattfinden kann.

Das Bedenken gegen die Auffassung der Silbersubhaloide als Molekularverbindungen liegt vor allem in der Tatsache, daß man bei der Bereitung von Silbersubhaloid bis jetzt stets ein Produkt mit Silberhaloid oder mit freiem Silber bekommen hat, neben welchem das Subhaloid mit variierender Zusammensetzung vorhanden war. Meiner Ansicht nach beweist dies nichts anderes, als daß das Silberhaloid und das Silbersubhaloid miteinander und die Silbersubhaloide untereinander nicht oder in bis jetzt noch nicht nachweisbarer Weise reagieren. Der äußerst geringe Silbergehalt eines Subhaloids von intensiver Farbe beweist am ehesten die Bildung fester Lösungen zwischen dem Silberhaloid und dem Silbersubhaloid.

Als ein Bedenken gegen die Adsorptionstheorie erachte ich ferner die Tatsache, daß bei der Herauslösung des Silberhaloids aus der Adsorptionsverbindung das Silber eine Zustandsänderung erleidet, d. h. bei einem roten Silbersubhaloid geht das rote Kolloidalsilber mit Thiosulfat in braunes Silber über, während das Thiosulfat

z. B. dem roten Kolloidsilber des dichroitischen Schleiers gegenüber indifferent ist.

Die Molekulartheorie schließt jedoch die Existenzmöglichkeit von Adsorptionsverbindungen eines kolloiden Metalles mit dem Silberhaloid noch nicht aus. Lüppto-Cramer<sup>35)</sup> hat z. B. wirklich die Hydrosole des Chlor- und Bromsilbers mit kolloidem Golde färben können. Die Hydrosole, mittels heißer Schwefelsäure niedergeschlagen und gewaschen, besaßen eine Farbe, welche von verdünntem Königswasser nicht ganz vernichtet wurde. Daß all dieses kolloide Silber an der Oberfläche der Teilchen liegen würde, ist unwahrscheinlich, da bei der Präzipitation eine Kornvergrößerung nicht ausgeschlossen ist, wodurch das kolloide Gold der Adsorptionsverbindung partiell eingeschlossen wird und so gegen die Einwirkung des verdünnten Königswassers geschützt ist.

Daß auch eine Adsorptionsverbindung mit dem Kolloidsilber möglich ist, kann ebensowenig ausgeschlossen sein, obgleich sie wenig wahrscheinlich ist, da das Hydrosol dem Silberhaloid gegenüber eine zu große Reaktionsfähigkeit besitzt. Als ein Beweis der Existenzmöglichkeit dieser Adsorptionsverbindungen gibt Lüppto-Cramer<sup>36)</sup> eine Reaktion an, welche darin besteht, daß das Silberhaloid mit einem geringen Übermaße an Silbernitrat durch Ferrozitrat in Photohaloid umgesetzt wird. Hierbei würde das Silberhaloid nicht reduziert werden, sondern das lösliche Silbersalz. Dieses gibt kolloides Silber, welches mit dem Silberhaloid eine Adsorptionsverbindung geben würde. Letzteres erachte ich aber als noch nicht genügend erwiesen.

Zusammenfassend kann man also sagen, daß nicht nur die Erscheinungen und Reaktionen, worauf sich die Adsorptionstheorie stützt, ebensogut durch die Molekulartheorie zu erklären sind, sondern daß diese den Vorzug hat, einige Erscheinungen in einen besseren Zusammenhang bringen zu können.

## Nachtrag.

### Die Ammoniumsulfat-Abschwächungsvorgänge.

Der Ammoniumsulfat-Abschwächer wurde zum erstenmal von Lumière und Seyewetz<sup>37)</sup> beschrieben und kennzeichnet sich besonders dadurch, daß die dichteren Teile des entwickelten

Bildes verhältnismäßig stärker abgeschwächt werden als die dünneren. Ernesto Baum<sup>38)</sup> konnte durch Parallelversuche zeigen, daß dies nur gilt, wenn ein frisches Fixierbad gebraucht wird. Bei alten, braun gefärbten Fixierbädern tritt keine Änderung in den Dichtigkeitsverhältnissen auf. Die Ursache der verhältnismäßig stärkeren Abschwächung der dichteren Teile muß man also in der Einwirkung des Natriumthiosulfats auf das entwickelte Bild suchen und *nicht* in der Wirkung des Ammoniumpersulfats selbst oder in einem bei der Entwicklung entstandenen Unterschied in der chemischen Zusammensetzung des entwickelten Bildes an dichteren und dünneren Stellen. Lüppo-Cramer<sup>39)</sup> gibt eine Erklärung dieser Abschwächungserscheinung, welche als eine vollkommene Konsequenz seiner Adsorptionstheorie aufzufassen ist. Aber auch hier gibt die Molekulartheorie eine einfachere Vorstellung.

Die dichteren Teile des entwickelten Bildes enthalten mehr Silber und Silbersubhaloid und weniger Silberbromid als die dünneren. Eine frische Natriumsulfatlösung wird also in den dünneren Partien schneller in bezug auf Silberthiosulfat gesättigt sein als an den dichteren Stellen. Öfters kann man an der Glasseite einer fixierenden Platte beobachten, daß die am stärksten entwickelten Teile am schnellsten fixiert werden. Wenn also das Ammoniumpersulfat auf die dichtesten Teile verhältnismäßig stärker einwirkt, als auf die dünnsten, dann kann dies dadurch geschehen, daß an der Oberfläche des entwickelten Kornes mehr freies Silber vorhanden ist, was vollkommen verständlich ist, wenn man bedenkt, daß die größere Menge Natriumthiosulfat an der Stelle eine größere Zersetzung des Silbersubhaloids hervorrufen kann.

Hat man also ein altes Fixierbad mit wenigem freiem Natriumthiosulfat, bzw.  $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , das sich dem Silbersubhaloid gegenüber ungefähr ebenso wie das Natriumthiosulfat verhält, dann werden die dichteren Teile verhältnismäßig weniger stark an der Oberfläche des entwickelten Kornes zersetzt werden können und der Ammoniumpersulfatabschwächer wirkt auf alle Teile des Bildes gleichförmiger.

Noch eine zweite Ursache kann ihren Einfluß ausüben. Bei den dünneren Teilen des Bildes wird in der Gelatine mehr Natriumthiosulfat von der Zusammensetzung  $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  entstehen, was schwerer durch Waschen zu entfernen ist, als das  $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  und das  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . Dadurch wird die Wirkung des Ammonium-

persulfats auf die dünneren Teile starker aufgehoben als auf die dichteren Teile des entwickelten Bildes.

### Anmerkungen.

- 1) Sitzungsber. d. Kaiserl. Akad. d. Wiss. zu Wien. Mathem.-Naturw. Klasse. **CXIV. IIa.** Juli 1905. — Diese Zeitschr. 1905. **III.** 329. — J. M. Eder, Photochemie. 1906. 277; Phot. Korresp. **1905.** 425 u. 476; **1906.** 81, 134, 181 u. 231; **1907.** 79.
- 2) J. M. Eder, Photochemie **1906.** 217.
- 3) Phot. Korresp. **1906,** **1907** u. **1908.** — Lüppo-Cramer, Phot. Probleme **1907.** 193.
- 4) Americ. Journal of Science **1887.** 33, 349; Phot. Korresp. **1887.** 287, 344 u. 371. — Carey Lea und Lüppo-Cramer, Kolloides Silber und die Photohaloide 1908.
- 5) W. A. **1895.** — Eders Jahrb. f. Phot. u. Repr. **1896.** 55.
- 6) Lüppo-Cramer, Phot. Probleme **1907.** 201.
- 7) Zsigmondy, Zur Erkenntnis der Kolloide 1905.
- 8) Nachr. d. K. Ges. d. Wiss. zu Göttingen. Mathem. physik. Klasse 1904. **I.** und 1905. **I;** Ber. d. deutsch. chem. Ges. **1904.** 272 und **1905.** 521 und 522.
- 9) Siehe Anm. 1.
- 10) Siehe Anm. 4.
- 11) Zeitschr. f. phys. Chemie **45.** 618.
- 12) Compt. rend. **1891.** 72, 113; Zeitschr. für phys. Chemie **1892.** 515. — Eders Jahrb. f. Phot. u. Repr. **1893.** 370.
- 13) Abhandl. d. Naturh. Ges. Nürnberg **1904.** 15, 26.
- 14) Siehe Anm. 5.
- 15) Siehe Anm. 4.
- 16) Siehe Anm. 13.
- 17) J. M. Eder, Handb. d. Phot. 1898. **II.** 116.
- 18) Daguerre ist also wirklich der Entdecker der Entwickelbarkeit des unsichtbaren, latenten Bildes. Siehe J. M. Eder, Geschichte der Photographie 1905. 207.
- 19) Zeitschr. f. analyt. Chemie **9.** 418.
- 20) Eders Jahrb. f. Phot. u. Repr. **1905.** 88.
- 21) Phot. Korresp. **1907.** 117.
- 22) J. M. Eder, Handb. d. Phot. 1898. **II.** 85.
- 23) Archiv f. wiss. Phot. **I.** 272.
- 24) H. W. Vogel, Handb. d. Phot. 1890. **I.** 162.
- 25) Phot. Korresp. **1901.** 351; **1903.** 97. — Lüppo-Cramer, Phot. Probleme. **1907.** 63.
- 26) Phot. Korresp. **1887.** 291.
- 27) Eders Jahrb. f. Phot. u. Repr. **1904.** 617.
- 28) Diese Zeitschrift 1908. **VI.** 284.
- 29) Lüppo-Cramer, Phot. Probleme **1907.** 70.
- 30) Phot. Rundschau **1908.** 125.

- 31) Lüppo-Cramer, Phot. Probleme 1907. 73.
- 32) Lüppo-Cramer, Phot. Probleme 1907. 81.
- 33) Siehe diese Zeitschr. 1905. III. 355.
- 34) Lüppo-Cramer, Phot. Probleme 1907. 94.
- 35) Lüppo-Cramer, Phot. Probleme 1907. 216.
- 36) Phot. Korresp. 1908. 231.
- 37) Mitteilung am III. Internationalen Kongreß für angew. Chemie in Wien. Phot. Korresp. 1898. 466. — Eders Jahrb. f. Phot. u. Repr. 1899. 533. — J.M. Eder, Handbuch d. Phot. 1903, III. 558.
- 38) Phot. Kunst 1908. 402.
- 39) Phot. Korresp. 1908. 159.

(Eingegangen am 24. Juni 1908.)

## Referate.

### Bücherbesprechungen.

**Lüppo - Cramer.** Photographische Probleme. 220 S. mit 25 Mikrophotogrammen. W. Knapp, Halle a.S. 1907. (Heft 58 der Encyclopädie der Photographie.)

Der Verf. gibt in dem vorliegenden Band eine Zusammenstellung der wichtigsten seiner in den Jahren 1902—1907 ausgeführten Arbeiten, welche sich an das 40. Heft der gleichen Sammlung anschließt. Alle Interessenten werden dem Autor dankbar sein, daß er sein reiches Versuchsmaterial, das in Gestalt kleiner Teilveröffentlichungen in der Photographischen Korrespondenz u. a. erscheinen mußte, in zusammenhängender und gekürzter Form darbietet. Die einzelnen Kapitel behandeln den Reifungsvorgang, das latente Bild, die Schwärzungsprodukte des Halogensilbers, die Photohaloide Carey Leas, die Solarisation, die verschiedenen Arten des Schleiers usw. Das Material ist ein ganz außerordentlich reichhaltiges und läßt erkennen, daß es kein komplizierteres physikochemisches System gibt, als die photographische Platte. Mit Recht weißt der Verf. darauf hin, daß ein inniges Hand in Hand-Gehen der Photographie und der Kolloidchemie unerläßlich ist, will man die Rätsel der Halogensilberemulsionen lösen. Karl Schaum.

NO





# Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie

VI. Band.

1908.

Heft 11.

## Eine Experimentaluntersuchung über die Lippmannsche Farbenphotographie.

Von Herbert E. Ives.

Mit 14 Figuren im Text und auf 2 Tafeln.

Aus dem Englischen übersetzt von Max Iklé.

Photographien in natürlichen Farben mit Hilfe stehender Lichtwellen sind zuerst von E. Becquerel um das Jahr 1850<sup>1)</sup> gemacht worden, doch war Becquerel selbst sich der Rolle nicht bewußt, welche die stehenden Wellen bei seinen Ergebnissen spielten. Zenker<sup>2)</sup> entwickelte die Theorie, daß die polierte Silberfläche, auf welcher die empfindliche Schicht bei Becquerel gebildet wurde, das einfallende Licht reflektierte und so stehende Wellen hervorrief. In den Bäuchen dieser Wellen wurde das Silbersalz reduziert und bildete dadurch parallele reflektierende Flächen, welche voneinander um die halbe Wellenlänge des einfallenden Lichtes entfernt waren. Im reflektierten Lichte betrachtet, zeigte die entwickelte Schicht Farben, wie dünne Schichten von Öl auf Wasser, oder genauer wie die zahlreichen inneren Flächen in Krystallen von chloresaurem Kalium.<sup>3)</sup>

Lippmann<sup>4)</sup> war der erste, der im Jahre 1891 eine praktische Anwendung dieser Theorie machte, indem er das seinen Namen tragende Verfahren der Farbenphotographie ausbildete. An Stelle der polierten Silberfläche Becquerels setzte er Quecksilber. Dieses konnte während der Exposition hinter eine durchsichtige, feinkörnige, empfindliche Schicht auf Glas gebracht und dann wieder entfernt werden, um die Entwicklung und spätere Betrachtung zu ermöglichen.

Die Theorie und die Praxis des Verfahrens sind von Lippmann,<sup>5)</sup> Wiener,<sup>6)</sup> Neuhauß,<sup>7)</sup> Valenta,<sup>8)</sup> Lehmann<sup>9)</sup> und anderen<sup>10)</sup> behandelt worden. Ich habe in der folgenden Untersuchung von den Ergebnissen dieser Arbeiten ausgiebigen Gebrauch

gemacht und werde auf Einzelheiten der Theorie und der experimentellen Methoden, sofern sie nicht von mir herrühren, nicht ausführlich eingehen.

Das von den genannten Forschern und anderen ausgearbeitete Verfahren hat gute Erfolge gezeigt, doch haben sich seine Schwierigkeiten als so groß ergeben, daß sie seiner ausgedehnten Verwendung entgegenstehen. Es haben sich einige Unstimmigkeiten mit der Theorie gefunden, und in der Praxis haben sich einige Kompromisse mit den von der Theorie angegebenen günstigsten Bedingungen als notwendig herausgestellt.

Zweck der vorliegenden Untersuchung ist gewesen, zu sehen, wie weit man sich den von der Theorie geforderten Verhältnissen nähern kann, die Ursache für einige der Schwierigkeiten zu finden, denen man in der Praxis begegnet, und, wenn möglich, diesen vorzubeugen.

Die einzelnen Probleme werden in der Reihenfolge aufgestellt werden, wie sie aufgenommen wurden. Indessen mögen sie schon jetzt kurz skizziert werden.

Nach der von Lippmann aufgestellten Theorie mußte sich die genaueste Farbenwiedergabe bei Anwendung einer dicken empfindlichen Schicht ergeben, da die Schicht mit der Anzahl der reflektierenden Blättchen an Auflösungsvermögen gewinnt. In der Praxis hat man sehr dünne Schichten verwendet; die Wiedergabe des Spektrums zeigt bei Betrachtung mit dem Spektroskop, daß die Farben weit davon entfernt sind, rein zu sein. Die erste der folgenden Untersuchungen betraf die Frage, ob nicht Schichten hergestellt werden könnten, welche die Farben mit viel größerer Treue wiedergäben, als es bislang möglich gewesen ist, und deren Dicke sich unter entsprechender Erhöhung des Auflösungsvermögens steigern ließe. Das Ergebnis der Untersuchung war eine Methode zur Herstellung von Schichten, welche diese Merkmale tragen.

Die Herstellung von Bildern natürlicher Objekte ist mit Unsicherheiten und Schwierigkeiten verbunden gewesen; die Erzielung von Weiß ist für viele ein Stein des Anstoßes gewesen. Die Behandlung der Platten und die Notwendigkeit, einen Plattenhalter zu verwenden, welcher Quecksilber faßte, ist als unbequem empfunden worden. Ich habe die Ursachen für die Unsicherheit in den Ergebnissen untersucht, die Bedingungen festgestellt, welche für die Erzeugung von Weiß maßgebend sind, und einen Ersatz für den bisher unentbehrlichen Quecksilberspiegel gefunden.

Außerdem habe ich eine Anwendungsmöglichkeit des Verfahrens auf die Dreifarbenphotographie ausgebildet.

#### Die Behandlung der Platten im allgemeinen.

Die durchsichtigen feinkörnigen Bromsilberplatten wurden, nur mit den angegebenen Abweichungen, nach den von Lippmann, von Neuhauß und von Valenta veröffentlichten Vorschriften hergestellt. Ich verwandte gewöhnliches „chemisch reines“ Silbernitrat und Bromkali. Die benutzten Gelatinesorten waren entweder „Gold Label“ von Eimer und Amend, oder „Nr. 1“ von Nelson, oder eine Gelatine aus dem Vorrat der Abteilung, die als beste für Puddings usw. empfohlen wurde und sich als sehr hart und frei von Fett ergab. Die Emulsion wurde auf Stücke von Krystalltafelglas gegossen, welche 3 bei 3 *inches*<sup>11)</sup> groß geschnitten waren. Ein Plattenhalter, welcher sich von dem von früheren Forschern verwandten nicht viel unterschied, gestattete die Einführung von Quecksilber hinter die Platte in Berührung mit der Gelatine.

Bei der Exposition befolgte ich durchweg folgendes Verfahren: ich exponierte eine verhältnismäßig große Fläche (2 bei 2 *inches*<sup>12)</sup> gegen die zu untersuchende Lichtart. Dadurch wurde eine bequeme spektroskopische Untersuchung möglich, und es blieb überdies noch Raum, Teile abzuziehen, um davon Schnitte herzustellen.

Die Entwicklung erfolgte meistens mit Pyrogallussäure und Ammoniak nach der Vorschrift von Valenta, nur mit der Abweichung, daß ich die Pyrogallussäure in Pulverform anwandte und sie für jede einzelne Platte mit Hilfe eines Löffels, der die passende Menge faßte, dem übrigen Entwickler unmittelbar vor dem Gebrauch zusetzte. So erhielt ich einen Entwickler, der immer frisch und gleichmäßig kräftig war. Das bei einem Teil der Versuche benutzte Hydrochinon wurde nach der Vorschrift von Jewell<sup>13)</sup> angesetzt, jedoch unter Fortfall des Ferrocyanalis.

Nach dem Entwickeln und Trocknen wurden die Bilder zur Besichtigung hergerichtet. Zu diesem Zwecke wurde ein dünnes Prisma von kleinem Brechungswinkel auf die Schicht aufgekittet, um die störenden Reflektionen von der Oberfläche zu vernichten, und die Rückseite des Glases mit Asphaltlack übergossen. Das Prisma wird gewöhnlich mit Kanadabalsam aufgekittet. Da indessen

der Brechungsindex der Gelatine, welche reduziertes Silber enthält, etwas höher ist als der des Balsams, so ist irgendein Medium von höherem Brechungsindex vorzuziehen. Styragummi ( $n = 1,58$ ) wurde als geeignet befunden; die untere Prismenfläche muß aber matt geschliffen werden, um die Reflektion an der Grenzfläche zwischen Glas und Balsam zu vermeiden. Dieses letztere Verfahren habe ich allgemein verwendet. Die von den Blättchen reflektierte Lichtmenge ist im günstigsten Falle klein; um die reinsten Farben zu erhalten, muß man daher jedes Hinzutreten weißen Lichtes vermeiden. Solches weißes Licht kann von der Grenzfläche zwischen Prisma und Balsam, von der Grenzfläche zwischen Balsam und Gelatine, von der Grenzfläche zwischen Gelatine und Glas, oder auch von der Hinterfläche des Glases kommen, und wenn man nicht alle diese Reflektionen so viel wie möglich verringert, so ist die Verwaschung der Farben ganz merklich. Die Reflektion an der Grenzfläche zwischen Prisma und Balsam beseitigt man, indem man die Rückseite des Prismas mit Schmirgel matt schleift; die Reflektion an der Grenzfläche zwischen Balsam und Gelatine vermeidet man durch richtige Wahl des Balsams; die Reflektion an der Grenzfläche zwischen Gelatine und Glas ist unvermeidlich; die Reflektion von der Rückseite des Glases kann man vollständig vernichten, wenn man das Glas erst mit Schmirgel matt schleift und dann mit Asphaltlack überzieht, den man am besten mit Maschinenöl vermischt, um zu verhindern, daß er brüchig wird und abblättert. Wenn die Bilder von der Glasseite her betrachtet werden sollen, so kittet man an Stelle des schwarzen Lackes ein zweites Prisma auf.

So montiert, sind die Bilder für die Betrachtung bereit. Es ist äußerst wichtig, sie im parallelen Licht und gegen alles seitliche Licht geschützt zu betrachten. Die besten Bedingungen bietet eine kleine Öffnung in einer Wand, die auf einen hellen weißen Himmel geht. Steht der Beobachter mit dem Rücken gegen die Öffnung und hält das Bild in Armeslänge von sich ab, so daß es den Himmel reflektiert, so erscheint es am besten.

Diese Vorsichtsmaßregeln sind überaus notwendig, wenn es sich um Bilder natürlicher Objekte handelt. Die Gründe hierfür werden später klar werden. Spektren und ähnliche Gegenstände, bei denen die reflektierenden Blättchen zahlreich sind und tief in der Schicht liegen, lassen sich leichter betrachten, aber auch sie werden natürlich am besten unter den oben geschilderten Verhältnissen betrachtet.

### Versuche mit monochromatischen Lichtquellen.

Die erste Untersuchung betraf den Einfluß zweier Faktoren, nämlich der Feinheit des Kornes und der Dicke der Schicht, auf die Richtigkeit der Farbenwiedergabe. Es ist naturgemäß zu erwarten, daß beide Faktoren hierauf Einfluß haben werden. Je kleiner die Silberteilchen sind, um so geringere Unterschiede im System der stehenden Wellen werden sie verzeichnen. Je dicker die Schicht ist, um so zahlreicher sind die Blättchen, und um so größer ist folglich die Reinheit des reflektierten Lichtes.

Es liegen verhältnismäßig wenig Berichte über Änderungen der Korngröße vor; alle Experimentatoren haben sich eng an die ersten veröffentlichten Vorschriften für die Emulsion gehalten. Cajal<sup>14)</sup> hat kürzlich bemerkt, daß die Korngröße bedeutend dadurch beeinflusst wird, wie stark die Emulsion bei der Bereitung bewegt wird; er findet, daß die Beschaffenheit der Farben um so besser ist, je feiner das Korn ist. Er hat jedoch nicht mit reinen Spektralfarben gearbeitet. Die vorliegende Untersuchung wurde angeregt durch die Beobachtung, daß bei einer besonderen Anwendung des Verfahrens bei der Photographie monochromatischer Lichtquellen die Verwendung geringerer Mengen Bromsilber befriedigendere Ergebnisse lieferte. Es erschien deshalb von Interesse, von diesem Gesichtspunkte aus das beste Verhältnis für das Silbersalz zu bestimmen.

Was die beste Schichtdicke angeht, so würde die Theorie die größte Schichtdicke fordern, mit der sich praktisch arbeiten läßt. In der Praxis arbeitet man indessen mit äußerst dünnen Schichten, wie man sie erhalten kann, wenn man die flüssige Gelatine auf eine warme Glasplatte gießt und wieder abfließen läßt. Der von Neuhauf photographierte Schnitt zeigte nur sieben oder acht Blättchen. Wiener zählte die Blättchen, welche die Grenzfläche zwischen Gelatine und Glas schneiden, an einer Photographie des Spektrums und fand ihre Zahl kleiner als zwanzig; das ist offenbar zu wenig, um ein starkes Auflösungsvermögen zu ergeben, und erklärt das unreine reflektierte Licht. Allerdings lag Grund zu der Annahme vor, daß merklich größere Schichtdicken die Sache nicht viel besser machen würden. Der Lichtverlust durch Absorption und Reflektion an jedem Blättchen ist groß; die Wirkung jedes einzelnen Blättchens nimmt infolgedessen mit wachsendem Abstand von der Oberfläche der Schicht schnell ab, wenn man alle als

gleichmäßig gut ausgebildet voraussetzt. Schnitte durch die Schicht zeigen, daß letztere Annahme nicht zutrifft, denn die Blättchen nehmen an Stärke schnell ab. Lehmann hat unter Berücksichtigung der Absorptionswirkung berechnet, daß die Blättchen um so ausgeprägter sein müssen, je größer ihr Abstand vom Spiegel ist. Daß dies nicht der Fall ist, führt er auf den Umstand zurück, daß das reflektierte Licht nach einer kurzen Entfernung seine Interferenzfähigkeit verliert. Diese Punkte schienen einer näheren Untersuchung wert.

Die Größe des Silberkorns wurde durch die in der Emulsion enthaltene Menge Bromsilber gänzlich verändert. Ich stellte eine Reihe von Emulsionen her, in welcher der Gehalt an Silbernitrat sich zwischen 0,03 g und 0,18 g auf 1 g Gelatine änderte; die Bromkalimenge betrug ständig fünf Sechstel hiervon. Der Bromsilbergehalt dieser Emulsionen war ein Sechstel bis einmal so groß wie bei den von Valenta und anderen benutzten Emulsionen. Die Emulsion wurde auf die ebenen Platten in abgemessenen Mengen aus einem Meßglas gegossen, so daß die Dicke kontrolliert werden konnte. Nach dem Guß wurde die Emulsion mittels eines Glasstabes nach den Rändern der Platte hingestrichen. Die benutzte Menge schwankte zwischen 1 und 10 ccm für eine Platte  $3 \times 3$  inches.<sup>16)</sup> Das ergab Schichten von ungefähr 0,007—0,07 mm Dicke, wie sich später an Schnitten aus der Zahl der in ihnen enthaltenen Blättchen ergab.

Für den größeren Teil meiner Untersuchung benutzte ich monochromatisches grünes Licht. Dieses wurde von einer Cooper Hewitt-Quecksilbervakuumlampe geliefert, und die Platte wurde durch eine Öffnung von 1 qcm in 25 cm Abstand beleuchtet. Die gelben und blauen Strahlen wurden durch einen Trog mit Neodymium-Ammoniumnitrat und Kaliumbichromat absorbiert. Die Platten waren mit Erythrosin für diese Farbe empfindlich gemacht.

#### Einfluss der Korngröße.

Eine merkliche Steigerung in der Reinheit des reflektierten Lichtes zeigte sich bei Verminderung der Bromsilbermenge. Diese Steigerung ist sehr stark ausgeprägt zwischen 0,18 und 0,09 g Silbernitrat auf 1 g Gelatine, hernach weniger stark.

Die Bromsilbermenge beeinflusst außer der Reinheit der wiedergegebenen Farbe auch die Empfindlichkeit der Platten. Ein einiger-

maßen unerwartetes Ergebnis zeigte sich darin, daß eine kleinere Menge Silbersalz bis zu einem gewissen Punkte hin die Platte empfindlicher machte. Die Erklärung hierfür ist leicht gegeben: Das Licht muß durch die Schicht hindurchgehen, und eine Verminderung des Silbergehaltes erhöht die Durchlässigkeit. Wenn die Silbermenge zu klein wird, werden die Platten wieder weniger empfindlich. Als am schnellsten arbeitend ergab sich eine Emulsion, welche halb so viel Silbersalz enthielt wie die von meinen Vorgängern verwandte. Da diese Emulsion praktisch die volle Erhöhung der Reinheit lieferte, die sich aus einer Verkleinerung des Kornes ergibt, so wurde sie für die weiteren Arbeiten als Normalemulsion angenommen.

Die Vorschrift und die Herstellungsmethode war folgende:

<i>A</i>	Gelatine . . .	1 g
	Wasser . . .	25 ccm
<i>B</i>	Gelatine . . .	2 g
	KBr . . .	0,25 g
	Wasser . . .	50 ccm
<i>C</i>	AgNO <sub>3</sub> . . .	0,3 g
	Wasser . . .	5 ccm

*A* und *B* werden erwärmt, bis die Gelatine schmilzt; dann läßt man sie bis auf 40° abkühlen, setzt langsam unter Rühren *C* zu *A* und dann *A* zu *B* zu, fügt den Sensibilisator hinzu und filtriert das Ganze. Nach dem Guß und dem Erstarren wäscht man die Platten 15 Minuten lang und läßt sie dann trocknen.

#### Einfluss der Schichtdicke.

Die ersten Versuche über den Einfluß der Schichtdicke zeigten, daß, wenn man das Bild von der Schichtseite aus betrachtet, keine Erhöhung der Reinheit eintrat, wenn man die Schichtdicke über etwa 30 Halbwellenlängen hinaus steigert oder etwa über die Schichtdicke, welche sich ergibt, wenn man die Emulsion auf die kalten Glasplatten auf- und wieder abgießt. Die einzelne grüne Quecksilberlinie wurde als eine schlecht begrenzte grüne Bande im Spektrum wiedergegeben, oder eigentlich als ein kontinuierliches Spektrum mit einem Maximum im Grün. Figur 14, II zeigt die grüne Quecksilberlinie, wie sie von der Emulsion wiedergegeben wird, die nach vorstehendem als die beste befunden worden war. Das grüne Licht ist beträchtlich stärker monochromatisch, als man es gewöhnlich in

Lippmannschen Spektren sieht. Von der Glasseite betrachtet trug die Bande einen anderen Charakter und zeigte deutlicher ausgeprägte Ränder, wie in Figur 14, III ersichtlich ist. Das erklärt sich daraus, daß die stärkeren Blättchen weiter vom Auge entfernt sind und durch Absorption nicht stärker wirken als die schwächeren. Die reflektierenden Flächen sind dann den Strichen eines Gitters vergleichbar, und jede liefert den gleichen Beitrag zu dem gesamten reflektierten Lichte. Wegen der großen Absorption der stärksten Blättchen ist das Licht von der Glasseite aus viel schwächer als von der Schichtseite aus.

Selbst bei Betrachtung von der Glasseite aus ergab indessen eine Steigerung der Schichtdicke über die oben angegebene Grenze hinaus keine entsprechende Erhöhung der Reinheit. Weiteres Licht über diesen Gegenstand verbreitete die Untersuchung des Einflusses, den eine Änderung der Exposition und der Entwicklung ausübt.

#### Einfluss einer Änderung der Exposition.

Um diesen Einfluß zu untersuchen, exponierte ich durch einen für grünes Licht undurchlässigen graduierten Keil aus Erythrosinlösung hindurch. Bevor ich den Einfluß einer Änderung der Exposition auf das reflektierte farbige Licht bespreche, verdient das Aussehen der Schicht unter anderen Winkeln als dem der spiegelnden Reflexion beschrieben zu werden. Im reflektierten Lichte erscheint die Schicht in den weniger exponierten Teilen wie ein gewöhnliches feinkörniges Negativ, das heißt, es ist ein gewisser Grad von diffuser Reflexion vorhanden, so daß man ein positives Bild sieht. Mit fortschreitender Exposition wird die diffuse Reflexion schwächer und schwächer, bis die Schicht ganz kornlos und schwarz wird, außer unter dem Winkel der spiegelnden Reflexion, wo sie sich wie ein Stück unversilbertes Glas verhält. In der Durchsicht erscheint die Platte an den sehr wenig exponierten Stellen grünlich, an den mäßig exponierten Stellen schmutzig braungelb; an den Stellen, wo die Schicht so lange exponiert worden ist, bis das diffuse Licht bei der Reflexion verschwindet, ist sie klar durchscheinend gelb, wie ein Stück gelbes Glas. Das Aussehen und das Verhalten des Silberniederschlags ist in jeder Hinsicht so, als ob die Silberteilchen anfangs voneinander getrennt wären und das Licht zerstreuten, und dann bei längerer Exposition miteinander zu einer homogenen



Masse verschmelzen. Das hier beschriebene Aussehen kann man an fast allen Lippmannphotographien beobachten, wenn man sie unter einem anderen Winkel betrachtet als unter dem, bei welchem sie die Farben zeigen; der diffuse Niederschlag bildet dann ein positives Bild, welches in den ganz exponierten Lichtern umgekehrt erscheint.

Das von den Blättchen reflektierte farbige Licht nimmt mit gesteigerter Exposition an Intensität zu, bis das diffus reflektierte Licht verschwindet; danach tritt für einen großen Expositionsbereich keine Intensitätsänderung auf. Das rührt wahrscheinlich daher, daß die einzelnen Blättchen nicht an Reflektionsvermögen zunehmen, nachdem die Silberteilchen miteinander zu einer reflektierenden Fläche verschmolzen sind. Dieser Umstand ermöglicht es, bei der Photographie von Spektren mit nicht einmal sensibilisierten Platten eine gleichmäßige Wirkung über das ganze Spektrum, nur durch lange Exposition, zu sichern.

Die große spektrale Reinheit des reflektierten Lichtes tritt ein, unmittelbar bevor der „Sättigungspunkt“ erreicht ist, sie nimmt bei längerer Exposition ein wenig ab und ändert sich nicht merklich bis zu vielfacher voller Exposition, wo dann die Farbe nach Grau und Weiß hinneigt. Von der Glasseite betrachtet, nimmt die Reinheit mit der Exposition bis zu einem Maximum zu und bleibt dann konstant, außer bei sehr dünnen Schichten, bei denen die Reinheit wieder abnimmt. Der Grund hierfür wird alsbald ersichtlich werden.

#### **Einfluss verschieden langer Entwicklung.**

Durch langsames Einsenken einer Platte in den Entwickler erhielt ich verschiedene Grade der Entwicklung. Die einzige Wirkung stark vermehrter Entwicklung war eine Nebelbildung, welche die Reinheit etwas verringerte, wenn das Bild von der Schichtseite aus betrachtet wurde. Bei Betrachtung von der Glasseite aus hatte längere Entwicklung durchaus keinen Einfluß, außer bei dünnen Schichten, wo die Reinheit in ähnlicher Weise abnahm wie unter dem Einfluß verstärkter Exposition.

Die Praxis war, die Platten, gewöhnlich mit Zeitentwicklung, bis zu dem Punkte zu entwickeln, wo Nebel aufzutreten beginnen. Bei einer Temperatur von etwa 25° C gaben 45 Sekunden bis eine Minute volle Entwicklung.

### Wirkung des Entwicklers in der Schicht.

Bei Verwendung dicker Schichten zeigte sich bei genügend lange fortgesetzter Entwicklung, daß die Blättchen die Grenzfläche zwischen Gelatine und Glas schnitten und einen Effekt gaben wie gewässerte Seide, dieselbe Erscheinung, wie sie von Wiener zur Schätzung der Schichtdicke benutzt worden ist. Da bisher in allen Schichtschnitten verhältnismäßig wenig Blättchen gefunden worden sind, so hat man angenommen, daß nur wenige gebildet werden. Das hier beschriebene Aussehen zeigt, daß die Blättchen in der ganzen Schichtdicke gebildet werden können, vorausgesetzt, daß die Entwicklung lange genug fortgesetzt wird.

Um die Wirkung des Entwicklers zu untersuchen, beschloß ich, Schnitte durch die Schichten zu führen und diese unter dem Mikroskop zu beobachten. Das haben bereits Neuhauß, Lehmann und Cajal getan. Letzterer läßt die Schnitte in Wasser quellen, um die Struktur, die in ihrer natürlichen Größe zu klein ist, um durch das Mikroskop genügend stark aufgelöst werden zu können, in die Reichweite mittleren Auflösungsvermögens zu bringen. Ich habe bei der vorliegenden Untersuchung diese Methode verfolgt. Nach der Entwicklung wurde ein kleines Rechteck aus der Schicht mit einem Messer herausgeschnitten und dann mit Hilfe eines feinen Meißels mit gerader Schneide vom Glase abgezogen. Der Schichtstreifen wurde dann auf die eine Hälfte eines gespaltenen Stückes von einem Federkiel gelegt. Nach dem Trocknen wurde die andere Hälfte des Kieles darüber gelegt und das Ganze in ein Mikrotom gebracht und zerschnitten. Die Schnitte wurden auf ein Mikroskopgläschen gelegt und mit einem Tropfen Wasser angefeuchtet. Dann konnte die Blättchenstruktur größtenteils mit einem Objektiv von  $\frac{1}{6}$  inch<sup>10</sup>) leicht beobachtet werden. In einem großen Teil der Untersuchung, wo es nicht von Wichtigkeit war, Schnitte von genau derselben Dicke zu haben, erwies es sich als zweckmäßig, ohne das Mikrotom zu arbeiten, und einfach den Kiel mit ein paar Stecknadeln zu halten, und mit einem mit dem Zeigefinger geführten Rasiermesser Schnitte abzurazieren, eine Operation, die sich mit einiger Übung leicht ausführen läßt.

Figur 5 zeigt einen Schnitt durch eine normal exponierte und entwickelte Schicht. Man beobachtet, daß die Blättchen an der oberen Fläche, der Spiegelfläche, am stärksten sind und mit der Entfernung von dieser an Stärke abnehmen.

Figur 6 und Figur 7 (Schnitte von derselben Dicke) zeigen das Ergebnis kurzer und langer Entwicklung. Bei kurzer Entwicklung sind die Blättchen nur auf einer kurzen Strecke sichtbar; bei langer Entwicklung sind sie bis auf große Tiefe hin vorhanden, aber ein dickes Nebelband ist von der Oberfläche aus nach innen vorgedrungen. Die Blättchen, welche denen an der Oberfläche bei kurzer Entwicklung entsprechen, liegen daher bei der langen Entwicklung in größerer Tiefe. Von der Glasseite gesehen, ist ihr Effekt durchaus ähnlich, außer wenn die Schicht dünn ist, oder die Entwicklung sehr lang gewesen ist, in welchem Falle dann das Nebelband bis an das Glas heranreicht und die deutlich ausgebildeten Blättchen verdunkelt. Das erklärt die oben beschriebene Wirkung langer Exposition und langer Entwicklung bei Betrachtung von der Glasseite. Eine Schicht, welche, von einer Kante zur andern fortschreitend, exponiert oder entwickelt worden ist, besitzt eine Lage gut ausgebildeter Blättchen, welche diagonal von der Oberfläche aus verläuft, bis sie das Glas erreicht.

Es scheint sonach, daß die stehenden Wellen sich tatsächlich bis auf größere Tiefe ausbilden, als man angenommen hat. Zur Bestätigung dieser Ansicht habe ich mehrere Versuche gemacht. Eine dicke Schicht wurde in üblicher Weise exponiert, dann vor der Entwicklung angefeuchtet, und ein Stück davon vom Glase abgezogen und so von beiden Seiten her entwickelt. Ein Schnitt ergab, daß die Blättchen an beiden entwickelten Oberflächen gleich gut ausgebildet waren. Dies ist in Figur 8 ersichtlich, woselbst 150 einzelne Blättchen gezählt werden können. Ein anderer Versuch bestand darin, daß eine Platte mit einer dicken Lösung von Zelluloidlack übergossen wurde, durch die hindurch, nachdem sie getrocknet war, die Exposition in der üblichen Weise erfolgte. Dann zog ich den Lacküberzug von der Gelatine ab, entwickelte und machte einen Schnitt; dabei fand ich Blättchen durch die ganze Schicht hindurch. Sie werden also bei monochromatischem Licht unter den vorliegenden Versuchsbedingungen auf viel größere Tiefe hin gebildet als die dickste verwendete Schicht mißt.

Aus diesen Beobachtungen folgt, daß die geringe wirksame Zahl der Blättchen (höchstens etwa 20 oder 30) nicht darauf beruht, daß nur wenige gebildet werden, wie man angenommen hat, sondern daß sie von der Wirkungsweise des Entwicklers herrührt. Das gab Veranlassung, verschiedene Entwicklungsarten und verschiedene Entwickler zu untersuchen, und die Frucht dieser Untersuchung war ein tatsächlicher Fortschritt in der Wiedergabe reiner Farben.

Versuche mit verschiedenen Entwicklungsarten unter Verwendung desselben Entwicklers (Pyrogallussäure) führten zu keinen Ergebnissen. Entwicklungen mit starkem Entwickler, mit schwachem, langsam arbeitenden Entwickler, und mit einem starken Bromkalizusatz zeigten keinen Unterschied von Belang im Charakter des Niederschlages. Lange Entwicklung mit darauffolgender Anwendung eines gelinden Abschwächers nach Farmer war erfolglos, denn die abschwächende Lösung zerstörte alles, indem sie sich langsam durch die Schicht hindurcharbeitete.

Ich wandte danach meine Aufmerksamkeit anderen Entwicklern zu und erhielt sofort befriedigende Ergebnisse. Ich versuchte Eisenoxalat, Glyzin und Hydrochinon. Sie entwickelten alle sehr gleichmäßig durch die ganze Schichtdicke hindurch ohne Schleierbildung. Figur 9 zeigt einen Schnitt durch eine mit Hydrochinon entwickelte Schicht. Man vergleiche hiermit Figur 6. Leider ist, wie es anfangs schien, bei diesen Entwicklern der Niederschlag schwarz und undurchsichtig; dadurch wird die reflektierte Farbe äußerst dunkel und die Absorption so groß, daß nur wenige von den Blättchen wirksam sind. Um dieser Schwierigkeit zu begegnen, griff ich zu dem Auskunftsmitel, die Schicht mit Quecksilberchlorid zu bleichen. Das ist schon früher von Neuhauf geschehen und liefert eine weiße, sehr durchsichtige Schicht. Das Reflektionsvermögen des gebleichten Niederschlages ist nicht groß, so daß bei pyro-entwickelten Platten die Leuchtkraft verloren geht. Bei Platten, die mit einem der drei vorgenannten Entwickler entwickelt worden sind, wird dieser Verlust durch die größere Zahl der Blättchen mehr als aufgewogen. Der Niederschlag ist so durchsichtig, daß die Absorption vernachlässigt werden kann, und daß alle Blättchen praktisch mit gleicher Kraft wirken. Natürlich bildet das reflektierte Licht im Spektroskop keine einigermaßen verwaschene Bande, sondern eine schmale helle Linie. Außerdem ergibt gesteigerte Schichtdicke mit daraus sich ergebender größerer Blättchenzahl auch gesteigerte Reinheit. Praktisch erwies es sich als möglich, die Schichtdicke bis auf  $\frac{1}{10}$  mm zu treiben (aus der Anzahl der Blättchen in den Schnitten gemessen), unter fortgesetzter Erhöhung der Reinheit. Eine monochromatische linienförmige Lichtquelle wird von einer solchen Schicht als eine helle Linie von ungefähr 20 Å.-E. Breite wiedergegeben. In durchfallendem Licht erscheint im Spektrum eine schmale Absorptionslinie, die in einem kleinen Spektroskop von einer Fraunhofer'schen Linie nicht zu unterscheiden ist. Figur 14, IV, V, VI zeigt

Spektralaufnahmen der grünen Quecksilberlinie, welche von Schichten mit annähernd 50, 150 und 250 Blättchen wiedergegeben werden. Man bemerkt, daß derartige Schichten als Quellen für verhältnismäßig monochromatisches Licht dienen könnten.

Die Dicke, bis auf welche die Schicht gebracht werden kann, ist durch die Dicke der Gelatineschicht begrenzt, welche man praktisch gießen und ausreichend trocknen kann. Stark verlängerte Expositionszeiten infolge der Undurchlässigkeit und des langsamen Arbeitens der dicken Schichten machen das Arbeiten mit ihnen schwierig; man kann aber aus diesen Versuchen die Schlußfolgerung ziehen, daß die Reinheit der reflektierten Farbe bei diesem Verfahren direkt von der Schichtdicke abhängt. Es ist nur eine Frage der Emulsionsherstellung und der Gußtechnik, Schichten von so hohem Auflösungsvermögen zu liefern, wie man nur wünscht.

### **Mischfarben.**

#### **Allgemeine Theorie.**

Mischfarben, wie zwei oder mehr Spektrallinien, oder die breiten schlecht definierten Banden des Spektrums, wie sie Pigmentfarben geben, liefern stehende Wellen, welche man den Interferenzstreifen vergleichen kann, die sie in einem Michelsonschen Interferometer ergeben würden. Das heißt, wir haben in der Schicht Gebiete, in denen die verschiedenen wirksamen Wellenlängen einander verstärken, und solche, in denen sie sich gegenseitig schwächen. Die Helligkeitskurven<sup>17)</sup> sind daher auf die Struktur der Lippmannschen Schicht anwendbar. Figur 1 gibt die Resultante zweier Wellenlängen wieder, während die abgebildeten Helligkeitskurven zeigen, welche Verteilung der Blättchen wir für verschiedene Arten einfallenden Lichtes erwarten dürfen. Lehmann hat Photographien veröffentlicht, aus denen hervorgeht, daß die resultierende Struktur bei zwei Strahlungsarten mit der berechneten übereinstimmt. Figur 12 zeigt einen Schnitt durch eine Schicht, die gegen vier Strahlungsarten exponiert worden ist. Der periodische Helligkeitswechsel der Streifen entspricht den Helligkeitsänderungen der Interferometerstreifen.

Zwei mit der Wiedergabe von Mischfarben zusammenhängende Punkte wurden als besonders interessant untersucht. Der erste betraf die Frage nach dem Grade der Komplexität des einfallenden Lichtes, den die Schicht wiederzugeben vermag. Der zweite betraf

die Frage nach den Helligkeitswerten von Mischfarben im Vergleich zu denen der reinen Komponenten.

Was den Komplexitätsgrad des einfallenden Lichtes angeht, der wiedergegeben werden kann, so ist ohne weiteres ersichtlich, daß er von der wirksamen Schichtdicke abhängt. Eine mit Pyrogallussäure entwickelte Schicht ist nach früheren Untersuchungen ungeeignet, wo Tiefe erfordert wird; die besten Ergebnisse hinsichtlich des Auflösungsvermögens wurden daher mit Schichten erzielt, die mit Hydrochinon entwickelt und gebleicht waren.

Ich führte Parallelversuchsreihen mit Schichten beider Arten aus. Bei diesen Versuchen exponierte ich gegen zwei, drei und vier verschiedene Wellenlängen und gegen eine breite Spektralbande mit scharf definierten Rändern.

Bei dicken Schichten, die mit Pyrogallussäure entwickelt worden waren, betrug die größte Zahl der wiedergegebenen einzelnen Wellenlängen drei, und es ergab sich einfach ein kontinuierliches Spektrum mit drei Maximis; vier Strahlungsarten gaben schlecht definierte Unregelmäßigkeiten. Die gelbe und die grüne Quecksilberlinie waren bei einer solchen Schicht deutlich getrennt, und vermutlich würde das auch bei solchen Linien der Fall sein, die etwas näher beieinander liegen. Eine scharfe Spektralbande von 600 Å.-E. Breite im Grün wurde als ein Maximum im Grün wiedergegeben, es fehlte aber jede Spur scharfer Grenzen, und die Wiedergabe war identisch mit der der Durchlässigkeitsbande einer Farbstofflösung von Naphtholgrün. Daß dies zu erwarten ist, zeigt ein Blick auf Figur 2. Der erste Teil des Systems der stehenden Wellen der beiden Farbtypen ist identisch und wird in einer dünnen Schicht oder in einer solchen, deren wirksamer Teil dünn ist, auch so zur Wiedergabe gelangen. Die Wirkung der Entwicklung mit Pyrogallussäure besteht, kurz gesagt, darin, alle Farben auf einen allgemeinen Typus zurückzuführen.

Bei Entwicklung mit Hydrochinon und Bleichung werden zwei, drei und vier Strahlenarten befriedigend wiedergegeben, abgesehen von einer Einbuße an Leuchtkraft, von deren Ursache sogleich die Rede sein wird. Die Spektralbande wurde mit gut ausgeprägten Rändern wiedergegeben. Aus diesen Versuchen schloß ich, wie aus denen mit monochromatischem Licht, daß die Fähigkeit der Schicht, komplexe Strahlungen irgendwelcher Form wiederzugeben, nur begrenzt wird durch die Schichtdicke der Gelatine, die man praktisch erzielen kann.

Der zweite untersuchte Punkt betraf die Wiedergabe der Leucht-

kraft. Er wird durch einige Betrachtungen über die Theorien klarer werden, welche in betreff der Natur der reflektierenden Elemente in der Schicht aufgestellt worden sind. Lippmann entwickelte die Theorie auf der Basis winziger reflektierender Teilchen, die in der Schicht verteilt sind. Weiß rührt beispielsweise her von einer kontinuierlichen unregelmäßigen Verteilung solcher Teilchen. Nach dieser Anschauung erzeugt alles einfallende Licht einen reflektierenden Niederschlag. Schütt<sup>19)</sup> stellte die Theorie auf, daß die Wirkung des Lichts nur darin besteht, eine periodische Änderung im Brechungsindex hervorzubringen. Wiener zeigte, daß die Reflektion bei Bromsilberplatten von metallischen Teilen herrührte. Beispielsweise kann man bei Exposition von Bichromatgelatineschichten Bilder erzielen, bei denen die einzige hervorgerufene Änderung eine solche des Brechungsindex ist.

Die Helligkeit aller nicht monochromatischer Bilder wird je nach der Art der stattfindenden Reflektion von Grund aus verschieden werden. Als Beispiel wollen wir Weiß wählen. Im einen Falle haben wir eine große Anzahl reflektierender Teilchen, im andern eine einzige reflektierende Fläche, praktisch die Oberfläche der Gelatine. Eine monochromatische Lichtquelle würde bei strukturlosem Niederschlag viele derartige Flächen in der Schicht geben und viel heller wiedergegeben werden als eine für das Auge gleichhelle weiße. Wo zwei oder drei Farben zusammenwirken, gibt es Gebiete in der Schicht, wo die gesamte Lichtwirkung vielleicht die Hälfte des Höchstbetrages ausmacht, und dabei doch scharfe Intensitätsänderungen fehlen. Wenn die Reflektion von plötzlicher Änderung des Brechungsindex herrührt, werden diese Gebiete nur wenig zu der Wirkung beitragen. Es würde sich ein Helligkeitsverlust der zusammengesetzten Farben gegenüber den Komponenten ergeben. Wenn dieser Verlust ausgeprägt wäre, würden Farben mit zwei oder mehr Maximis, wie Purpur oder ein subjektives Gelb, schwach wiedergegeben werden. Lehmann verzeichnet beim Arbeiten mit übereinandergelagerten Spektren einen solchen Verlust. Die folgenden Versuche wurden mit beiden Arten der Entwicklung angestellt, und wegen der großen zur Exposition gelangten Flächen und der Art der Exposition war eine kritische Untersuchung leicht.

Bei dem ersten Versuch wurden zwei oder drei Farben (Rot, Gelb, Grün und Blau in verschiedenen Kombinationen) unter solchen Bedingungen gemischt, daß ihre resultierende Intensität beim Zusammenwirken mit ihrer Einzelintensität vergleichbar war. Der Apparat, der

hierbei benutzt wurde, bestand aus einem Schirm mit undurchlässigen Linien; der undurchsichtige Raum war immer doppelt so breit wie der durchsichtige, und auf 1 *inch* kamen 100 Linien.<sup>19)</sup> Der Schirm war in zwei Teile geschnitten, und die eine Hälfte war rechtwinklig zur andern gedreht. Diese Anordnung wurde unmittelbar vor die Platte gestellt und konnte mittels einer Schraube um jede beliebige Strecke in Richtung der Linien auf der einen Hälfte bewegt werden. Infolge dieser Bewegung gab ein Liniensystem ein Drittel der Fläche zur Zeit frei, während das andere System dieselben Streifen kontinuierlich exponierte. In der einen Hälfte würden also die drei Farben übereinander gelagert erhalten werden, in der anderen Hälfte nebeneinander, und in diesem Falle würde die Mischung für das Auge merkbar werden.

Bei der Ausführung dieses Versuches mußte ich sehr sorgfältig bemüht sein, den Einfluß einer Überexposition zu vermeiden. Wie wir gesehen haben, verursacht eine über einen gewissen Punkt hinaus fortgesetzte Exposition keinen Helligkeitszuwachs. Wenn also jede Exposition vollständig wäre, würden wir die ganz bedeckte Fläche dreimal so hell erhalten — bei drei Farben — wie die teilweise bedeckte, ein Zeichen für einen großen Helligkeitsverlust in den übereinandergelagerten Farben gegenüber den nebeneinandergelagerten. Um dies zu vermeiden, wurden die Expositionen so bemessen, daß die Gesamtexposition mit allen Farben den Sättigungspunkt nicht erreichte.

Die Versuche ergaben folgendes: Bei Entwicklung mit Pyrogallussäure war der Helligkeitsverlust, solange die Expositionsdauer sorgsam unterhalb des Sättigungspunktes gehalten wurde, bei zwei Farben kaum bemerkbar, und als einzige Wirkung zeigte sich eine leichte Neigung der übereinandergelagerten Farben, sich nach der Richtung kürzerer Wellenlängen hin zu verschieben. Bei drei Strahlungsarten war ein ganz merklicher Helligkeitsverlust zu beobachten. In beiden Fällen verursachte eine Exposition über den Sättigungspunkt hinaus einen Helligkeitsverlust. Bei Verwendung von Hydrochinon war der Helligkeitsverlust viel ausgeprägter.

Der lehrreichste Versuch bestand darin, eine Platte dem Lichte der grünen Quecksilberlinie und einer für das Auge an Farbe und Intensität gleichen Lichtquelle auszusetzen, welche aus einer 600 Å.-E. breiten Spektralbande bestand. Beide ergaben im Negativ gleiche Dichte. Bei Entwicklung mit Hydrochinon und Ausbleichen war die monochromatische Seite viele Male so hell wie die andere. Bei



Entwicklung mit Pyrogallussäure hatten beide Seiten nahezu dieselbe Helligkeit, und die komplexe Strahlung war nur unbedeutend weniger hell.

Versuche mit der Photographie natürlicher Objekte, bei denen die Farben meistens kontinuierliche Spektren mit diffusen Maximis sind, ergaben die Notwendigkeit eines reflektierenden Niederschlages und bewiesen außerdem zwingend die Notwendigkeit, daß dieser ein hohes Reflektionsvermögen besitzen muß. Sehr feinkörnige Emulsionen erwiesen sich als ungeeignet zur Wiedergabe solcher Farben in ihren Helligkeitswerten, und befriedigende Ergebnisse wurden nur erhalten, wenn der Silbergehalt der Schicht so groß gemacht wurde, wie er noch Farbe gab. Der Grund wird sogleich ersichtlich, wenn man beachtet, daß die betrachteten Farben meistens nur wenige Blättchen nahe der Oberfläche ergeben, wie Figur 2 und der Schnitt in Figur 13 zeigen. Es ist nicht nur erforderlich, daß deren Reflektionsvermögen groß ist, sondern auch, daß der dahinterliegende diffuse Niederschlag einen Lichtanteil, im Verhältnis zu dem bei seiner Hervorbringung wirksamen Licht, beiträgt. Wenn das Korn zu fein ist, so zeigen diese Versuche sowie die mit weißem Licht, daß die einzelnen Teilchen nicht als reflektierende Flächen wirken.

Das Ergebnis der Versuche deutet darauf hin, daß mit ziemlich grobem Korn, bei sorgfältiger Vermeidung einer Überexposition und bei Entwicklung mit Pyrogallussäure, vermutlich eine enge Annäherung an die Bedingung einzelner reflektierender Teilchen stattfindet. Bei komplexer Strahlung oder bei Überexposition kann es nicht ausbleiben, daß eine gewisse Verschmelzung und folglich ein Helligkeitsverlust eintritt, und in den unterexponierten Teilen findet wahrscheinlich ebenfalls ein Helligkeitsverlust infolge des Umstandes statt, daß die Niederschlagsbildung erst einsetzt, wenn das Licht eine bestimmte Intensität erreicht hat. Bei Entwicklung mit Hydrochinon und Bleichung nähert sich offenbar die Reflektion mehr dem Typus, den eine Änderung des Brechungsindex verursacht.

Hieraus wird sofort klar, daß für alle Photographien, wo die Helligkeitswerte gewahrt werden sollen, ein Entwickler, wie Pyrogallussäure, der einen hochgradig reflektierenden und dabei doch ziemlich durchsichtigen Niederschlag gibt, wesentlich ist. Wo andererseits die komplexe spektrale Struktur wiedergegeben werden soll, ist ein tief wirkender Entwickler wünschenswert, der bei geeigneter Behandlung einen durchsichtigen Niederschlag gibt.

### Die Herstellung von Weiss.

Nach der Theorie von Lippmann wird Weiß durch Reflektion an Silberteilchen erzeugt, welche in der ganzen Schicht dicht und unregelmäßig verteilt sind. Regelmäßig verteilte Blättchen sollen gänzlich fehlen. Ein solcher Niederschlag würde in einer vollkommen isochromatischen Emulsion entstehen, vorausgesetzt, daß sich die Wellenlängen des wirkenden Lichtes zwischen weiten Grenzen bewegen, und die einzelnen Silberkörnchen von merklicher Größe sind. Wenn dagegen das einwirkende Licht sich zwischen ziemlich engen Wellenlängengrenzen bewegt, beispielsweise von Rot bis Blau, und die Größe der Silberkörnchen so gering ist, daß sie im Vergleich mit der kürzesten Wellenlänge vernachlässigt werden kann, so würde sich eine schnell gedämpfte stehende Schwingung von einer Wellenlänge gleich der der hauptsächlichsten einfallenden Welle ergeben. In Figur 3 ist die Form der stehenden Welle wiedergegeben, die von Licht zwischen Rot und Blau herrührt, in Figur 4 die Form, welche entsteht, wenn das einfallende Licht sich von Ultrarot bis Ultraviolett erstreckt und das Silberkorn grob ist.

Es sind Lippmann-Aufnahmen gemacht worden, welche schönes Weiß zeigen, doch scheint man im allgemeinen Schwierigkeiten gefunden zu haben. Vermutlich rührt dies zum Teil von der Schwierigkeit her, mit den gegenwärtig bekannten Sensibilisatoren Isochromasie zwischen weiten Grenzen zu gewährleisten. Es sind mehrere andere Theorien aufgestellt und andere Versuchsmethoden für die Erzeugung von Weiß versucht worden. Lehmann kommt zu dem Schlusse, daß das grünliche Aussehen, welches man zuweilen an den Weißen bei kurzer Exposition findet, daher kommt, daß die Blättchen in der oben geschilderten Weise gebildet werden. Er korrigiert diesen Fehler durch Verwendung eines Schirmes mit drei Durchlässigkeitsmaximis: Rot, Grün und Blau. Bei kurzer Exposition wird Weiß als ein Gemisch aus diesen drei Farben wiedergegeben werden. Ein erster Einwand gegen diese Methode ist der, daß Farben, welche in die Durchlässigkeitsminima fallen, schlecht wiedergegeben werden müssen.

Cajal folgert aus seinen Arbeiten, daß Weiß auf der Bildung einer spiegelartigen Fläche auf der Schicht beruht, und daß diese nur durch Verwendung von Amidol als Verstärker erzeugt werden kann. Das spiegelartige Aussehen, welches die hohen Lichter der Lippmann-Bilder aufweisen, führt leicht von selbst auf den Gedanken,

daß die Oberfläche ein Silberspiegel ist. Daß dies nur möglich ist, wenn das Bild mit Amidol verstärkt wird, ist allerdings ein Schluß, der von anderen Forschern nicht gestützt wird, und welchem die Tatsache widerspricht, daß Neuhaus und andere Forscher, welche diesen Verstärker nicht benutzt haben, unzweifelhaft Weiß erzielt haben.

Es gibt also drei Möglichkeiten, Weiß zu erzeugen: ersten durch einen allgemeinen diffusen Niederschlag in einer isochromatischen Emulsion; zweitens durch Herstellung von Blättchen, welche Rot, Grün und Blau entsprechen; drittens durch Erzeugung einer spiegelnden Oberfläche. Die zweite Methode ist in der vorliegenden Arbeit nicht versucht worden, weil sie offenbar ein Kompromiß darstellt.

Ich habe also mein Augenmerk darauf gerichtet, durch Kombination von Farbfiltern und Sensibilisatoren eine isochromatische Emulsion zu schaffen. Ich habe zahlreiche Sensibilisatoren versucht. Der beste unter diesen war Isocol, insofern als es eine Sensibilisierung gibt, die frei von Lücken oder Maximis ist. Die Sensibilisierung, welche es liefert, erstreckt sich vom tiefen Rot bis zum Blau und Violett unter allmählicher Zunahme nach diesem hin. Absorptionslösungen von Wollschwarz, Schwefelzyankobalt und Schwefelzyaneisen verringerten die Wirkung im Blau, Grün und Gelb bis auf ihren Betrag im Tiefrot und ergaben eine sehr befriedigende Wirkung vom Rot bis zum Ultraviolett.

Ich präparierte ähnliche Platten, wie ich sie bei der Untersuchung monochromatischer Farben benutzt hatte, und exponierte gegen Weiß, anfangs mit entmutigenden Ergebnissen. Es wurde nicht nur praktisch kein Licht von den teilweise exponierten Stellen aus reflektiert, sondern die spiegelartigen Lichter waren auch absolut schwarz. Durch Verstärken mit Amidol konnte ich es dahin bringen, daß die Platten eine beträchtliche Lichtmenge reflektierten. Das führte auf die Frage, ob der Verstärker nicht bloß die Korngröße erhöhte, und ob das nicht in der Emulsion geschehen könnte. Daß das Korn zu fein war, um durch diffuse Reflektion Weiß zu geben, zeigte sich auch darin, daß eine geschleierte Platte in der Reflektion schwarz und nicht weiß erschien.

Ich setzte eine Reihe von Emulsionen mit steigendem Silbergehalt an. Diese wurden ohne den Quecksilberspiegel exponiert, und der Charakter des Niederschlages wurde untersucht. Es war alsbald ersichtlich, daß zwar ein sehr feines Korn sehr wenig Licht

diffus reflektierte, daß aber ein gröberes Korn eine kräftige weiße Reflektion lieferte, welche in den Lichtern spiegelartig wurde. Die hellsten Weißen lieferte eine Emulsion vom vierfachen Silbergehalt der von mir beim Arbeiten mit reinen Farben benutzen, oder dem doppelten Gehalt der von Lippmann und anderen verwendeten. Diese Emulsion gab in Verbindung mit dem Quecksilberspiegel vollkommenes Weiß. Die Theorie, daß in einer isochromatischen Emulsion gebildete und diffus verteilte reflektierende Teilchen Weiß erzeugen, findet somit ihre Stütze.

Was die Theorie von Cajal angeht, daß Weiß nur durch eine spiegelartige Oberfläche erzeugt wird, so wird sie durch die hier gewonnenen Ergebnisse nicht gestützt. Die Weißen waren an den teilweise exponierten Stellen ganz vollkommen. Meine Ansicht geht in der Tat dahin, daß die Entstehung des spiegelartigen Aussehens eher den Punkt anzeigt, wo daß Weiß aufhört gut zu sein. Eine sehr kleine Exposition über diesen Punkt hinaus, die in der Durchsicht das helle Gelb gibt, hat zur Folge, daß das Weiß schwarz wird. Alles steht in Einklang mit der früher geäußerten Ansicht, daß das spiegelartige Aussehen auf Verschmelzung der einzelnen Teilchen und daraus sich ergebendem Verlust an Reflektionsvermögen beruht. Weiß wird nur so lange erhalten werden, als die Teilchen noch getrennt sind, und ähnelt daher dem Weiß, welches Glaspulver oder ein anderer durchsichtiger Stoff in geschmolzenem Zustande zeigt.

Das Sensibilisierungsgebiet der Emulsion ist im günstigsten Falle ziemlich begrenzt, und das Korn muß klein genug gehalten werden, um alle sichtbaren Farben wiederzugeben. Es darf daher nicht überraschen, wenn eine Neigung zur Bildung solcher Blättchen besteht, welche der mittleren Wellenlänge, also dem Grün, entsprechen. Ich habe kein Auftreten von Grün bei Unterexposition von Weiß beobachtet. Bevor das Prisma montiert wurde, hatte die Schicht einen Stich ins Orange, welcher bei Vergrößerung des Einfallswinkels in Grünlich überging. Die Erklärung hierfür liefert Figur 4. Es werden zwar keine vollkommenen Blättchen gebildet, welche grünem Licht entsprechen, aber der Silberniederschlag nimmt an Dichtigkeit von der Oberfläche bis zu dem Punkte hin zu, wo das erste Blättchen entstehen würde. Schnelle Dämpfung verhindert die Bildung weiterer Oberflächen. Es besteht daher eine kleine Lücke zwischen der Oberfläche und dem dichten Niederschlag und bildet eine einzelne dünne Schicht. Durch das Aufkitten des Prismas wird die obere

Flache hinsichtlich ihrer Wirkung vernichtet. Die Orangefarbe entspricht dem, was wir nach der Wienerschen Erklärung für die Verschiebung aller Farben nach Rot hin erwarten müssen, so lange die Oberflächenreflektion wirksam ist.

Diese Folgerungen fanden durch die Schnitte eine Stütze. Blättchen waren nicht vorhanden; an ihrer Stelle fand sich ein strukturloser Niederschlag, der gegen die Oberfläche hin an Stärke zunahm und in kurzer Entfernung von ihr ein Maximum erreichte; dieses Maximum entsprach, so genau eine Messung möglich war, dem Abstände des ersten durch grünes Licht hervorgerufenen Blättchens. Diesen Befund zeigt Figur 11.

### Photographie natürlicher Objekte.

Für die Photographie natürlicher Objekte müssen solche Bedingungen gegeben sein, welche Weiß und Farben von geringer spektraler Reinheit liefern. Diese werden gewährleistet, wenn man eine ziemlich grobkörnige isochromatische Emulsion verwendet und mit einem Entwickler entwickelt, der einen durchsichtigen und hochgradig reflektierenden Niederschlag gibt.

Zu Versuchen nach dieser Richtung probierte ich eine Anzahl verschiedener Emulsionen und Herstellungsweisen. Gute Erfolge erzielte ich mit sehr grobkörnigen Emulsionen. Die Erfahrung lehrte indessen, daß vermutlich die am allgemeinsten gebräuchlichen Verhältnisse zwischen Bromsilber und Gelatine am befriedigendsten arbeiten. Die einzelnen veröffentlichten Präparationsmethoden bieten wenig Auswahl. Man kann das Silbernitrat mit einem Teile der Gelatine digerieren; man kann es in Wasser lösen und vor dem Mischen einem Teile der Gelatine zusetzen; man kann es in Wasser lösen und der Gelatine zusetzen, welche bereits das Bromkalium enthält; oder man kann es in Pulverform diesem trocken zusetzen. Die gefundene Bromsilbermenge ist doppelt so groß wie die, welche als die beste zur Wiedergabe monochromatischen Lichtes befunden worden war.

Zur Erreichung der Isochromasie erwies sich als recht zweckentsprechend Isocol als Sensibilisator im Verein mit den oben genannten absorbierenden Lösungen, oder auch, da die durch Isocol hervorgerufene Sensibilisierung sehr vergänglich ist, eine dauerhaftere Verbindung von Pinacyanol und Pinaverdol mit einem Filter aus Wollschwarz.

Der einzige bisher noch nicht beschriebene Punkt bei dem Verfahren ist die Wahl der Schichtdicke. Die Struktur der stehenden Wellen ist flach; somit ist große Schichtdicke nicht wichtig. An Schnelligkeit wird gleichfalls bei geringer Tiefe gewonnen. Die dünnste Schicht erhält man, wenn man die warme Emulsion auf Glasplatten, die auf dieselbe Temperatur erwärmt sind, auf- und wieder abgießt. Dabei erhält man eine Schichtdicke von ungefähr  $\frac{1}{400}$  mm, auf welcher die meisten Farben, soweit das Auge es zu beurteilen vermag, befriedigend wiedergegeben werden. Das Auflösungsvermögen ist natürlich gering und man darf einige anomale Ergebnisse erwarten. Purpur ist ungefähr die einzige einigermaßen komplexe Farbe, der man oft begegnet, und die Schicht sollte dick genug sein, um dessen zwei Maxima gut aufzulösen. Die befriedigendste Schichtdicke erhielt ich, wenn ich die Emulsion auf Glasplatten von Zimmertemperatur auf- und wieder abgoß; die Dicke betrug ungefähr  $\frac{1}{300}$  mm. Die Expositionszeiten beliefen sich bei  $f$  3,6 mit von der Sonne beschienenen Objekten auf  $1\frac{1}{2}$ —5 Minuten, je nach Wahl der Sensibilisatoren usw.

Mit Emulsionen, die in dieser Weise angesetzt und verwendet wurden, erhielt ich eine gute Farbenwiedergabe. Alles in allem laufen die Ergebnisse der Versuche über die Photographie natürlicher Objekte auf eine Rechtfertigung des von der Theorie angegebenen und von Lippmann ausgeführten Verfahrens hinaus. Die von Lehmann und Cajal angegebenen Abweichungen von diesem Verfahren scheinen für die Sicherung des Erfolges unnötig zu sein.

Ich habe gefunden, daß die Schwierigkeiten, welchen alle begegnet sind, die sich mit der Anwendung des Verfahrens zur Photographie natürlicher Objekte beschäftigt haben, daß diese Schwierigkeiten sehr realer Natur sind. Sie bestehen, kurz gesagt, in der starken Abhängigkeit des Erfolges von richtiger Exposition und Entwicklung. Sehr geringe Abweichungen machen die Farben entweder schwach oder mit Weiß verwaschen. Daß kommt daher, daß die Blättchen nur von geringer Zahl sind und nahe an der Oberfläche liegen. Bei reinen Farben beeinflußt eine gewisse Beschwerung nur einen kleinen Teil aller Blättchen, bei verwaschenen Farben fast alle. Ich fand, daß ein größerer Bromidgehalt (doppelt so viel) im Entwickler, als er für reine Farben angewandt wurde, die Helligkeit dieser Farben wesentlich fördert. Bei jedem farbenphotographischen Verfahren kann man einen größeren Prozentsatz von Mißerfolgen erwarten als beim Schwarz-Weiß-Verfahren, denn das Auge ist gegen

Fehler im Verfahren empfindlicher, wenn Farben auftreten. Die Empfindlichkeit des Lippmann-Verfahrens gegen geringe Abweichungen von den richtigen Verhältnissen ist jedoch viel größer als die des Dreifarbenverfahrens, und nur wiederholte, geduldig durchgeführte Versuche bringen gute Erfolge. Wenn man solche erzielt hat, so sind sie außerordentlich abhängig von richtiger Betrachtung, wenn sie vorteilhaft erscheinen sollen. Die Farben werden größtenteils von zwei oder drei Blättchen gebildet, welche einen diffusen Niederschlag als Hintergrund haben. Man muß daher große Sorgfalt anwenden, um alles Licht auszuschließen welches nicht aus der Richtung kommt, aus welcher es von den Blättchen regelmäßig reflektiert wird. Licht aus anderen Richtungen wird dem Auge nicht von den Blättchen zugesandt, sondern von dem diffusen Niederschlag, wodurch eine Überlagerung der Farben durch weißes Licht entsteht. Macht man die Schicht äußerst dünn, so daß sich wohl die Blättchen bilden, der Niederschlag dahinter aber nicht, so sind die Farben leuchtender und weniger abhängig von den Beleuchtungsverhältnissen. Einigermaßen komplexe Farben, wie Purpur, leiden jedoch darunter.

#### Ein Ersatz für den Quecksilberspiegel.

Eines der Hindernisse, welche einer Verbreitung des Lippmann-Verfahrens entgegenstehen, ist die Notwendigkeit, einen Quecksilberspiegel zu verwenden. Jeder Plattenträger muß als Trog eingerichtet werden, in den vor der Exposition Quecksilber gegossen werden muß. Es ist mehrfach versucht worden, einen Ersatz für das Quecksilber zu erhalten. Krone <sup>20)</sup> ließ es ganz fort und verließ sich auf die Reflektion an der Grenzfläche zwischen Gelatine und Luft; die Farben sind dann aber matt und unbefriedigend. Lehmann goß die Emulsion auf eine mit Kollodium überzogene polierte Metallplatte. Nach der Exposition konnte die zusammengesetzte Schicht abgezogen und auf eine Glasplatte gebracht werden. Reine Farben, Spektren usw. lassen sich so wiedergeben, aber bei solchen Farben, deren Blättchensystem nahe der Oberfläche liegt, ist es nicht möglich, weil dieser Raum von dem Kollodium in Anspruch genommen wird. Einen Silberspiegel in enge Berührung mit der Gelatine zu bringen, hat denselben Nachteil.

Ich habe kürzlich einen Ersatz für den Quecksilberspiegel entdeckt, der gestattet, die Platten genau wie gewöhnliche Trockenplatten zu behandeln und zu verwenden.

Das Verfahren ist folgendes: Eine Glasplatte wird stark versilbert und dann mit einer dicken Lösung von Zelluloid in Amylacetat übergossen. Wenn dieser Firnis trocken ist, so bringt man die Platte unter Wasser; dieses dringt langsam unter den Zelluloidüberzug, hebt diesen vom Glase ab und *nimmt dabei das Silber mit*. Dieser biegsame Silberspiegel wird alsbald mit der Silberfläche nach unten auf eine nasse Lippmann-Platte gelegt, wo man ihn trocknen läßt, ein notgedrungen einigermaßen langsames Verfahren. Nach dem Trocknen steht die Silberfläche in optischem Kontakt mit der Gelatineschicht. Die Platte kann dann jederzeit in einer gewöhnlichen Kassette exponiert werden. Nach der Exposition zieht man die Zelluloidhaut von der Gelatine ab, wobei sie das Silber größtenteils mitnimmt, entwickelt die Platte und entfernt nach gründlichem Waschen die Silberüberreste mit einem feuchten Wattebausch.

Dieser Ersatz arbeitet vorzüglich bei allen Arten von Farben und erleichtert die praktische Ausübung des Verfahrens, außer im Laboratorium, wo eine geeignete Dunkelkammer die Anwendung des Quecksilberspiegels einfach macht. Eine besondere Erleichterung würde der Ersatz dem Photographen bringen, der seine Platten fertig kauft. In letzterem Falle würde der einzige Unterschied zwischen gewöhnlicher Photographie und Farbenphotographie in der längeren Exposition bei der zweiten Art und in der notwendigen Befestigung eines Prismas auf dem Bilde bestehen, sowie natürlich in der Unmöglichkeit, das Bild zu kopieren.

Eine Schwierigkeit, die sich als recht störend erwiesen hat, liegt darin, daß die besten Sensibilisatoren leicht beim langsamen Trocknen ihre Wirksamkeit verlieren. Erythrosin wirkt vollkommen; Pinacyanol- und Pinaverdol versagen leicht. Vermutlich läßt sich diese Schwierigkeit durch andere Wahl von Sensibilisatoren beseitigen und durch eine solche Behandlung der Sensibilisatoren, daß ihnen das langsame Trocknen nicht schadet, oder vielleicht durch Auffindung eines poröseren Stoffes als Zelluloid, der in anderer Hinsicht dasselbe leistet und dabei schnelles Trocknen gestattet. Ich habe Kollodium versucht, aber gefunden, daß es sich nicht gut von der Gelatine abziehen läßt.

#### Dreifarben-Interferenzbilder.

Die Fähigkeit der Lippmann-Schicht, reine Spektralfarben leicht und sicher wiederzugeben, macht sie für die Anwendung auf



das vor einiger Zeit von mir veröffentlichte<sup>21)</sup> Dreifarbenverfahren geeignet. Für die Synthese der richtigen Wiedergabe der Dreifarben-Empfindungen wird spektral reines rotes, grünes und blaues Licht verlangt. Die Lippmann-Schicht bietet ein unerreichtes Mittel zu dessen Beschaffung.

Die angewandte Methode bestand darin, vor die Platte ein Filter mit undurchsichtigen Linien zu setzen, auf welchem die undurchsichtigen Streifen die doppelte Breite der durchsichtigen hatten. Die drei positiven Farbaufnahmen wurden nacheinander mit dem passenden farbigen Licht projiziert und das Filter dabei jedesmal um die Breite eines durchsichtigen Streifens verschoben. Das Ergebnis war ähnlich wie beim Jolyschen Bild und bestand aus abwechselnden roten, grünen und blauen Linien.

Bei den ersten auf diese Weise hergestellten Bildern erhielt ich das farbige Licht aus dem Sonnenlicht mittels eines monochromatischen Beleuchtungsapparates, konnte aber keine ausreichende Reinheit und keine genügend kurze Expositionszeit erreichen. Bei den seither angestellten Versuchen hob ich die Berührung zwischen dem Linienfilter und der Platte auf, da hierdurch eine enge Lichtquelle erforderlich wurde, und brachte das Filter mit dem Dreifarben-Positiv in Berührung; ein Planar von feiner Auflösungskraft entwarf dann ein Bild des Filters und des Positivs. Am verwendbarsten fand ich als Lichtquellen die rote Kadmiumlinie  $\lambda = 6439 \text{ \AA.-E.}$ , die grüne Magnesiumlinie  $\lambda = 5170 \text{ \AA.-E.}$  und die blaue Lithiumlinie  $\lambda = 4602 \text{ \AA.-E.}$ , welche ich auf die in einem späteren Abschnitt zu beschreibende Weise erhielt.

Die so hergestellten Dreifarben-Interferenzbilder sind sehr leuchtend und schön, besonders wenn mit Hydrochinon entwickelt und gebleicht worden ist; dann sind die Farbenkomponenten von praktisch idealer Reinheit. Ganz lange Expositionsauern sind unnötig; sie belaufen sich unter den günstigsten Verhältnissen im ganzen auf 15—20 Minuten. Diese Zeit wird sich vermutlich wesentlich verringern lassen. Die Bilder lassen sich aber viel leichter und sicherer erhalten als die regelrechten Lippmann-Bilder und sind außerdem leuchtender. Sie bilden ein ausgezeichnetes Mittel zur Ausführung des Dreifarbenprinzipes und haben die interessante Eigenschaft, ihre Farbe der direkten Wirkung des Lichtes zu verdanken, und nicht Pigmenten oder farbigen Gläsern, wie die sonstigen Dreifarbenbilder. Überdies lassen sie sich unbegrenzt vervielfältigen.

### Sensibilisatoren.

Im Verlaufe meiner Arbeit benutzte ich verschiedene Farben-Sensibilisatoren, je nach dem photographierten Spektralgebiet. Die Liste enthielt Erythrosin, Cyanin, Pinacyanol, Pinaverdol, Pinachrom, Isocol, Homocol und Dicyanin. Als Bäder benutzte ich wässrige Lösungen von der Konzentration  $\frac{1}{100000}$  ohne Ammoniak, in der Emulsion ungefähr ein Kubikzentimeter alkoholischer Lösung von  $\frac{1}{1000}$  auf 100 ccm Emulsion. Einige Beobachtungen über das Verhalten dieser Sensibilisatoren bei diesen sehr langsam arbeitenden Emulsionen sind von Interesse.

Im allgemeinen fand ich, daß gebadete Platten reiner und brillanter arbeiteten; zwei Sensibilisatoren, Isocol und Homocol, wirkten in der Emulsion sehr wenig. Ammoniak wurde nicht verwandt, weil es die Neigung hat, die Platten zu altern und damit das Korn stark zu vergrößern. Gebadete Platten waren jedoch für einen großen Teil der Arbeit ungeeignet, weil sich die sensibilisierende Wirkung, selbst bei langem Baden, nur auf eine kurze Strecke in die Schicht hinein erstreckt. Figur 10 zeigt einen Schnitt von einer Platte, die 15 Minuten lang in einer Homocol-Lösung von  $\frac{1}{100000}$  gebadet worden war.

Für Grün sind alle diese Sensibilisatoren gut, mit Ausnahme von Cyanin, Dicyanin und Pinacyanol. Für Rot ist Pinacyanol weitaus der beste; die Wirkung von Cyanin erstreckt sich nicht tief genug, und die von Dicyanin ist zu schwach. Die große Schwierigkeit bestand in der Sensibilisierung für Hellblau. Bei gewöhnlichen Platten liegt bei vielen Sensibilisatoren leicht ein Minimum im Blaugrün in der Nähe von  $\lambda = 5000 \text{ \AA} - E$ . Bei diesen langsam arbeitenden Platten liegt diese Lücke im Blau. Das kommt daher, daß die natürliche Empfindlichkeit der Platten sich nur bis zum Violett erstreckt, während sie bei schnell arbeitenden Platten bis zum Blau reicht. Die absteigende Kurve der, beispielsweise durch Erythrosin hervorgerufenen, Grün-Empfindlichkeit trifft die absteigende Kurve der Eigen-Empfindlichkeit der Emulsion in einen Falle im Blau, im andern Falle im Blaugrün. Dies fand ich bestätigt, als ich die Menge des Sensibilisators stark herabsetzte: dabei zeigte sich die schwache Blau-Empfindlichkeit stärker als die hervorgerufene Empfindlichkeit im Blaugrün. Dieses Verhalten der Platten macht Kombinationen von Sensibilisatoren, wie Pinacyanol, Homocol und Pinaverdol,<sup>29</sup> welche das Blaugrün bei gewöhnlichen Platten ausfüllen, hier unwirk-

sam. Ein Sensibilisator für Blau, der bei schnell arbeitenden Platten nicht gebraucht wird, ist bei den Lippmann-Platten tatsächlich erforderlich. Isocol war der einzige gefundene Sensibilisator, welcher eine lückenlose Sensibilisierung gab.

Was nun die Haltbarkeit der sensibilisierten Platten betrifft, so fand ich, daß sich die Platten mit Erythrosin-Cyanin-Emulsion oder mit Erythrosin-Pinacyanol-Emulsion gut hielten, wenigstens ein bis zwei Wochen lang. Gebadete Platten verloren ihre Empfindlichkeit sehr schnell. Mit Isocol gebadete Platten verloren ihre Empfindlichkeit in vier bis fünf Stunden; das macht sie nur für rasch ausgeführte Versuche verwendbar. Pinaverdol in der Emulsion verlor in einem Falle seine Wirksamkeit in vier Tagen. Emulsionen mit Pinacyanol und Pinaverdol trockneten langsam, wie die zur Verwendung mit Silber-Zelluloid-Spiegel hergestellten, und zeigten zuweilen einen vollständigen Verlust der Farbenempfindlichkeit.

#### Monochromatische Lichtquellen.

Beim Studium der Wiedergabe monochromatischen Lichtes und bei der Herstellung von Dreifarben-Interferenzbildern begegnete ich der Schwierigkeit, geeignete monochromatische Lichtquellen zu finden. Die Platten arbeiteten sehr langsam, und es wurden große Flächen beleuchtet; es waren somit Lichtquellen nötig, welche lange Zeit hindurch große Lichtmengen zu liefern vermochten. Viele der gewöhnlich verwendeten Quellen erwiesen sich als nutzlos, teils wegen der geringen ihnen innewohnenden Leuchtkraft, teils wegen ihrer zu geringen Lebensdauer. Hierzu gehörten der Funke, die Vakuumröhre, die Flamme, Lichtbögen zwischen leicht schmelzbaren Metallen. Ein weiteres Erfordernis bestand darin, daß die zur Verwendung gelangende Linie nicht so nahe bei anderen Linien liegen durfte, daß dadurch ihre Trennung mittels Absorptionsfilter unmöglich wurde; die Auflösung mit Hilfe eines Prismas verursachte nämlich einen zu großen Lichtverlust.

Ich stelle nachfolgend eine Liste der gefundenen Lichtquellen auf, welche die befriedigendsten Ergebnisse geliefert haben. Vielleicht kann sie auch einmal bei anderen Arbeiten von Nutzen sein, wo es auf große Intensität während langer Zeit ankommt. Die Liste ist keineswegs vollständig, weil ich die Suche abgebrochen habe, sobald ich für irgend eine Farbe eine befriedigende Quelle gefunden hatte. Wo sie erhältlich sind, bilden zweifellos die Quarzglaslampen

von Heraeus und der Quecksilberlichtbogen im Vakuum die besten Lichtquellen. Die offenen Bögen, welche ich hier untersucht habe, haben in der Regel größere Leuchtkraft und lassen sich leicht handhaben. Als negative Elektrode wurde durchweg Kohle verwandt.

*Rot:* Lithium,  $\lambda = 6708 \text{ \AA.}$ -E. Lithiumsulfat in einer Dochtkohle.

Kadmium,  $\lambda = 6439 \text{ \AA.}$ -E. Kadmium brennt gewöhnlich mit dichtem braunen Dampf, der einen Kuchen von braunem Oxyd um die rasch abschmelzende Elektrode bildet. Das läßt sich vermeiden, wenn man das Kadmium in ein kupfernes Rohr einschmilzt. Die Kupferlinien treten mit den Kadmiumlinien zusammen auf, aber die rote Kadmiumlinie liegt weitab von den Kupferlinien. Am zweckmäßigsten ist eine Stromstärke von nicht mehr als 4 Ampère.

*Orange:* Lithium,  $\lambda = 6103 \text{ \AA.}$ -E. Lithiumsulfat in einer Dochtkohle.

*Gelb:* Natrium,  $\lambda = 5893 \text{ \AA.}$ -E. Natriumchlorid in einer Dochtkohle.

*Grün:* Thallium,  $\lambda = 5360 \text{ \AA.}$ -E. Metallisches Thallium in einer Dochtkohle.

Magnesium,  $\lambda = 5182 \text{ \AA.}$ -E. Gepulvertes Magnesium in einer  
 $\lambda = 5172 \text{ \AA.}$ -E. Dochtkohle.  
 $\lambda = 5167 \text{ \AA.}$ -E.

Silber,  $\lambda = 5460 \text{ \AA.}$ -E.  
 $\lambda = 5209 \text{ \AA.}$ -E.

Silber in Stangen schmilzt in wenigen Sekunden; es brennt aber stetig und hell, wenn man einen dicken Draht in eine durchbohrte Kohle einführt. Ein Draht von 2 mm Durchmesser in einer 10 mm starken Kohle lieferte ausgezeichnete Ergebnisse.

Kadmium,  $\lambda = 5086 \text{ \AA.}$ -E. Eine Legierung aus Zinn und Kadmium in einer Dochtkohle, 1 Gewichtsteil Kadmium auf 6 Gewichtsteile Zinn.

*Blau:* Lithium,  $\lambda = 4602 \text{ \AA.}$ -E. Lithiumsulfat in einer Dochtkohle.

Lösungen verschiedener Anilinfarbstoffe trennten die meisten dieser Linien deutlich. Kupferchlorid erwies sich als nützlich, wenn ein Ende des Spektrums absorbiert werden sollte. Mit wachsender Konzentration erstreckt sich seine Absorption nach innen, behält aber immer eine scharfe Grenze. Man muß darauf achten, daß die

Temperatur der Lösung während des Gebrauches nicht steigt, weil dadurch eine Verbreiterung des Absorptionsgebietes verursacht werden würde.

### **Verschiedene Erscheinungen.**

#### **Lage der wiedergegebenen Wellenlänge im Verhältnis zur einfallenden.**

Die Schichten zeigen im allgemeinen eine Neigung, beim Entwickeln und Waschen zusammenzuschumpfen. Das beruht auf der teilweisen Löslichkeit der Gelatine und vielleicht auf dem Auswaschen unbeeinflußt gebliebenen Bromsilbers. Dadurch werden die Farben nach Blau hin verschoben. Diese Neigung ist viel ausgesprochener, wenn die Platten mit „Hypo“ fixiert werden. Im größten Teil meiner Arbeiten verzichtete ich auf Fixieren, da Lehmann gefunden hat, daß die Bilder auch ohne dies vollkommen haltbar sind. Diese Verschiebung ist viel ausgeprägter bei reinen Farben als bei Mischfarben, weil die Zwischenräume zwischen den Blättchen freier von Niederschlag sind. Das zeigt sich deutlich, wenn man ein kontinuierliches Spektrum unter Verwendung eines ziemlich breiten Spaltes und daneben ein Linienspektrum photographiert: die Linien werden in einem Farbenton von merklich kürzerer Wellenlänge wiedergegeben. Macht man nun den Spalt so eng wie möglich und exponiert von neuem, so stimmen die Spektralfarben im Ton mit den monochromatischen Linien überein.

Dagegen quillt die Schicht durch Bleichen mit Quecksilberchlorid auf; die beiden Vorgänge, Fixieren und Bleichen, suchen daher einander in ihrer Wirkung aufzuheben.

Beim Arbeiten mit sehr dicken Schichten tritt oft ein vortäuschlicher „Doppler-Effekt“ auf. Die Oberflächengebiete der Schicht werden stärker ausgewaschen als die tieferliegenden, und es erscheint daher eine diffuse Lichtbande auf der blauen Seite der scharfen Linie.

### **Charakteristische Kurve.**

In der photographischen Platte ändert sich die Dichte im durchscheinenden Lichte nahezu proportional mit der Expositionszeit. Das kommt daher, daß der Silberniederschlag in logarithmischer Beziehung zur Expositionszeit steht, und weil die Zunahme

der Undurchlässigkeit eines absorbierenden Mediums gleichfalls einem solchen Gesetze folgt. Betrachtet man den Niederschlag in reflektiertem Lichte, so gilt diese Beziehung zwischen Exposition und Dichte nicht; die Beziehung wird dann logarithmisch statt linear. Der genaue Zusammenhang wird durch Absorption verwickelt; diese sucht nämlich die Erreichung des „Sättigungspunktes“ zu beschleunigen. Eine weitere Verwicklung entsteht beim Lippmann-Verfahren mit sehr kurzen Expositionszeiten, weil die reflektierenden Teilchen notwendig eine gewisse Größe haben und einigermaßen dicht beieinanderliegen müssen, um eine regelmäßig reflektierende Fläche zu bilden. Das beobachtete ich an einer Platte, welche zur Hälfte hinter einem groben Gitter exponiert worden war, bei welchem die Linien  $\frac{2}{3}$  der Fläche bedeckten. Der hinter dem Gitter liegende Teil wurde fast auf volle Expositionszeit belichtet, der nicht bedeckte Teil so lange, bis beide Teile, in Armlänge betrachtet (wobei die Linien nicht mehr zu sehen waren), genau von der gleichen Dichte zu sein schienen. Im reflektierten Lichte gesehen war der von der vollen Exposition nur teilweise getroffene Teil viel heller als der von der kürzeren Exposition vollständig getroffene.

Diese verschiedenen Effekte bewirken leider eine Verkürzung der Abstufungsreihe der Platte, denn das Auge ist für diesen Mangel bei farbigen Bildern empfindlicher als bei einfarbigen.

#### Verschiedene Entwicklungsgeschwindigkeiten für verschiedene Farben.

Beim Entwickeln von Dreifarbennegativen, wo alle drei Farben auf einer Platte sind, wurde beobachtet, daß die drei Bilder sich verschieden schnell entwickeln, obgleich die Expositionszeiten und die schließlichen Dichten genau proportioniert sind. Die Lippmann-Schicht zeigt den Effekt deutlich. Bei der Anfertigung von Dreifarben-Interferenzbildern fand ich, daß die Farben beträchtlich von der Entwicklungszeit abhängig waren. Bei kurzer Entwicklung herrschten Grün und Blau vor, bei längerer wurde Rot stärker; das schließliche Bild zeigte sich dabei aber immer, wenn die Expositionsdauer für Blau und Grün nicht verhältnismäßig zu lang war. Störungen infolge dieses Effekts konnten leicht vermieden werden, wenn die Entwicklungszeit konstant gehalten und die Expositionszeiten nach dieser Entwicklung bemessen wurden.

### **Zusammenfassung der Ergebnisse und Schlußfolgerungen.**

#### **Wiedergabe monochromatischen Lichtes.**

Ein kleinerer Bromsilbergehalt, als gewöhnlich verwendet wird, gibt reineres reflektiertes Licht an der Lippmann-Schicht.

Eine Steigerung der Schichtdicke über etwa  $\frac{1}{300}$  mm veranlaßt keine entsprechende Erhöhung der Reinheit, so lange Pyrogallussäure als Entwickler benutzt wird.

Die stehenden Wellen bilden sich durch die ganze Dicke der Schicht; daß keine Blättchen gebildet werden, beruht auf der Oberflächenwirkung des Entwicklers.

Andere Entwickler, wie Hydrochinon, entwickeln gleichmäßig durch die ganze Schicht. Bleicht man den bei ihrer Anwendung entstandenen Niederschlag, so erhält man Schichten, welche reinere reflektierte Farben geben, als man bisher erzielt hat, und deren Auflösungsvermögen mit der Schichtdicke zunimmt.

#### **Mischfarben.**

Mit Pyrogallussäure entwickelte Schichten sind wenig geeignet, komplexe Struktur wiederzugeben; die Helligkeitswerte werden aber gut gewahrt, wenn das Korn nicht zu fein oder die Expositionsdauer zu lang ist.

Bei Entwicklung mit Hydrochinon und Bleichen werden komplexe Strahlungen mit einer Treue wiedergegeben, die nur von der praktisch erreichbaren Schichtdicke abhängt. Dieses Auflösungsvermögen geht auf Kosten der Helligkeit.

#### **Weiss.**

Weiß wird bei der Wirkung weißen Lichtes auf ziemlich grobkörnige, streng isochromatische Emulsionen wiedergegeben.

#### **Natürliche Objekte.**

Die Farben natürlicher Objekte werden von solchen Emulsionen gut wiedergegeben, die sich zur Wiedergabe von Weiß und von Mischfarben eignen, die also etwas grobkörniger sind, als es für reine Farben am besten ist.

Bilder natürlicher Objekte lassen sich viel schwerer erhalten als solche reiner Farben, weil die Struktur der stehenden Wellen nur flach ist.

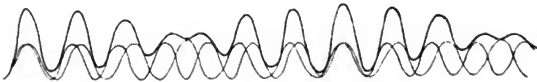
#### Ersatz für den Quecksilberspiegel.

Ich habe ein Mittel gefunden, eine reflektierende Silberfläche in optischen Kontakt mit der Schicht zu bringen, und bin dadurch imstande, ohne den Quecksilberspiegel fertig zu werden.

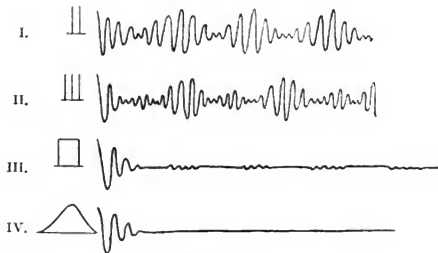
#### Dreifarben-Interferenzbilder.

Die Lippmann-Schicht ist vermöge ihrer Fähigkeit, reine Farben wiederzugeben, für die Verwendung bei der Dreifarben-photographie sehr geeignet.

Zum Schlusse möchte ich meinem Vater, Frederic E. Ives, dafür danken, daß er seine reichen Erfahrungen, die er im Laufe seiner Lebensarbeit auf dem Gebiete der photographischen Verfahren erworben hat, stets bereitwillig in meinen Dienst gestellt hat. Ferner möchte ich Herrn Professor J. S. Ames für das freundliche Interesse danken, welches er dem Fortgange dieser Untersuchung entgegengebracht hat.

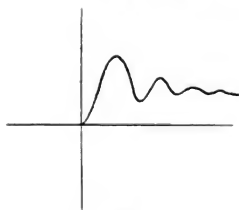


Figur 1.

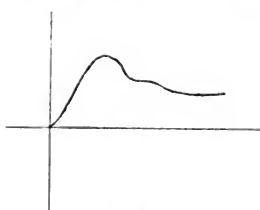


Figur 2.





Figur 3.



Figur 4.

### Beschreibung der Figuren.

- Figur 1. System stehender Wellen, durch zwei Wellenlängen hervorgerufen.  
 Figur 2. Helligkeitskurven für verschiedene Lichtquellen:  
 I. Zwei monochromatische Lichtquellen.  
 II. Drei monochromatische Lichtquellen.  
 III. Spektralbande mit scharfen Grenzen.  
 IV. Typus des Lichtspektrums der meisten natürlichen Objekte.  
 Figur 3. Stehende Wellen, gebildet von weißem Licht, das sich von Rot bis Blau erstreckt, wie solche von feinkörnigen Emulsionen wiedergegeben werden.  
 Figur 4. Stehende Wellen, gebildet von weißem Licht, das sich von Ultrarot bis Ultraviolett erstreckt, wie solche von grobkörnigen Emulsionen wiedergegeben werden.  
 Figur 5. Schnitt durch eine Schicht, die mit  $\lambda = 5461 \text{ \AA.-E.}$  belichtet und mit Pyrogallussäure entwickelt ist.  
 Figur 6. Eine Minute lang mit Pyrogallussäure entwickelte Schicht.  
 Figur 7. Fünfzehn Minuten lang mit Pyrogallussäure entwickelte Schicht.  
 Figur 8. Abgezogene und von beiden Seiten aus entwickelte Schicht.  
 Figur 9. Mit Hydrochinon entwickelte Schicht.  
 Figur 10. Gebadete Platte.  
 Figur 11. Weiß (kurze Exposition).  
 Figur 12. Vier Wellenlängen:  $\lambda = 6439 \text{ \AA.-E.}$ ,  $\lambda = 5780 \text{ \AA.-E.}$ ,  $\lambda = 5461 \text{ \AA.-E.}$ ,  $\lambda = 5086 \text{ \AA.-E.}$   
 Figur 13. Heterogenes grünes Licht: Farbfilter aus Naphtholgrün.  
 Figur 14. I. Quecksilberbogen im Vakuum.  
 II.  $\lambda = 5461 \text{ \AA.-E.}$  in der Wiedergabe durch eine feinkörnige Schicht bei Entwicklung mit Pyrogallussäure.  
 III. Dasselbe, von der Glasseite gesehen.  
 IV, V, VI. Mit Hydrochinon entwickelte und gebleichte Schichten mit 50, 150 und 250 Blättchen.

### Anmerkungen.

- 1) 1848. (D. Übers.)
- 2) Lehrbuch der Photochromie, 1868.
- 3) Rayleigh, Phil. Mag. (4) **26**, 256. 1888.
- 4) C. R. **112**, 274. 1891.
- 5) Journ. de Phys. **3**, 97. 1894.
- 6) Wied. Ann. **69**, 488. 1899.
- 7) Die Farbenphotographie nach Lippmanns Verfahren, 1898.
- 8) Die Photographie in natürlichen Farben, 1894.
- 9) Beiträge zur Theorie und Praxis der direkten Farbenphotographie, **1**. 1906.
- 10) Eine historische Übersicht über die Entwicklung des Verfahrens findet sich bei B. Donath, Die Grundlagen der Farbenphotographie, 1906.
- 11) Etwa  $7,6 \times 7,6$  cm. (D. Übers.)
- 12) Etwa  $5,1 \times 5,1$  cm. (D. Übers.)
- 13) Astrophys. Journ., Mai 1900.
- 14) Diese Zeitschrift, Juli 1907.
- 15) Etwa  $7,6 \times 7,6$  cm. (D. Übers.)
- 16)  $4,23$  mm. (D. Übers.)
- 17) Michelson, Phil. Mag. **31**, 338; **34**, 280.
- 18) Wied. Ann. **57**, 533. 1896.
- 19)  $1$  inch =  $25,4$  mm; also kamen etwa 4 Linien auf 1 mm. (D. Übers.)
- 20) Darstellung der natürlichen Farben durch Photographie, 1894.
- 21) Phys. Rev., Jan. 1907, S. 103.
- 22) R. J. Wallace, Astrophys. Journ., Dez. 1907.

Johns Hopkins University, im März 1908.

(Eingegangen am 20. März 1908.)

### Teleobjektive mit unveränderlicher Brennweite.

Von K. Martin in Rathenow.

Mit 7 Figuren.

Etwa 1 Jahr nach dem Bekanntwerden des Busch Bis-Telar  $F:9^1$ ) machte M. v. Rohr in der Photograph. Korrespondenz 1906, S. 269 die überraschende Mitteilung von einem bis dahin unbekannt gebliebenen dialytischen Objektiv Prof. Petzvals. Noch mehr erstaunt war ich über die Bemerkung, daß dieses vor vielen Jahrzehnten konstruierte Objektiv in seinen wesentlichen äußeren Krümmungen mit dem Bis-Telar eine auffallende Übereinstimmung zeigte. Offenbar war Petzval — wie ich selber viel später — zu der Erkenntnis

gekommen, daß die Fehler in schräg zur Achse geneigten Strahlenbündeln bei Teleobjektiven nur dann zu beheben sind, wenn man den beiden Bestandteilen des Objektivs, der positiven sowohl wie der negativen Komponente, eine meniskenförmige Gestalt gibt und ihre Hohlflächen einander zuwendet.

Es mag dahingestellt bleiben, ob Petzval bei der Errechnung seines Dialyten von dem Gedanken geleitet wurde, ein Objektiv mit relativ kurzer Schnittweite (Kameraauszug) zu schaffen, obwohl ihm dieser Vorteil bei Fernrohrobjektiven bekannt war und wichtig schien; wahrscheinlicher ist wohl die Annahme, daß er — nachdem er die Unmöglichkeit der anastigmatischen Bildfeldebahnung bei gewöhnlichen Objektiven festgestellt hatte oder besser gesagt, festgestellt zu haben glaubte, nun auf einem anderen Wege sein Ziel zu erreichen versuchte. In der Tat ist die nach Petzval benannte Bedingung zur Herbeiführung eines ebenen Bildfeldes bei dem von M. v. Rohr veröffentlichten Dialyten recht gut erfüllt, und so zeigen denn auch die in der Zeitschrift für Instrumentenkunde 1907, S. 4 dargestellten Bildfeldkurven einen recht befriedigenden Verlauf, wenn man dabei berücksichtigt, daß die sphärische Korrektion neben der Erfüllung der Sinus-Bedingung für die beträchtliche Öffnung von  $F:5,2$  durchgeführt ist.

Wenn nun auch der Petzvalsche Dialyt seiner großen Linsendurchmesser und seines beträchtlichen Scheitelabstandes wegen für längere Brennweiten wenig geeignet ist, so zeigte er immerhin, daß es möglich ist, ein Teleobjektiv für erheblich größere Öffnungsverhältnisse zu korrigieren als uns dies mit dem Bis-Telar  $F:9$  gelungen war. Und diese Erkenntnis, sowie die mehrfachen Anregungen aus der Praxis veranlaßten uns schließlich, die Herausgabe einer lichtstärkeren Bis-Telar-Serie ins Auge zu fassen.

Eine größere Lichtstärke als  $F:7$  zugrunde zu legen erschien uns aus dem schon oben angegebenen Grunde nicht ratsam, um nämlich bei den ziemlich langen Brennweiten — die für ein Teleobjektiv nur in Frage kommen — nicht übermäßig große Linsendurchmesser zu erhalten. Überdies genügt die Öffnung  $F:7$  selbst für die schnellsten, praktisch vorkommenden Momentaufnahmen.

Die neue Bis-Telar-Serie (Fig. 1), die also fast doppelt so licht-

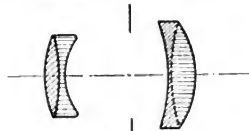
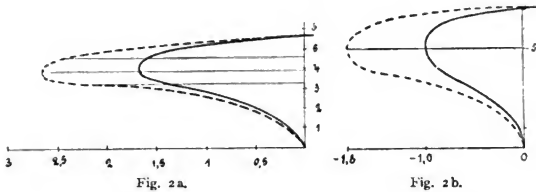
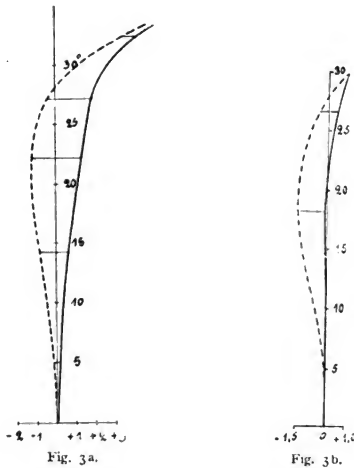


Fig. 1.

stark ist wie die ältere, wird vorläufig in folgenden Größen hergestellt: Brennweite 200 mm (6 × 9), 270 mm (9 × 12), 340 mm



(10 × 15), 400 mm (13 × 18) und 550 mm (18 × 24); der Kameraauszug beträgt 105 mm, bzw. 140 mm, bzw. 190 mm, bzw. 210 mm, bzw. 290 mm.



Um einen Vergleich zu ermöglichen bezüglich des Korrektionszustandes der beiden Serien, habe ich ihre Fehlerdiagramme nach der bekannten von Röhrschen Methode <sup>2)</sup> nebeneinander gestellt,

und zwar beziehen sich die mit dem Index  $a$  versehenen Kurven auf das ältere, die mit  $b$  bezeichneten auf das neue Bis-Telar. Fig. 2a und 2b zeigen die Zonen der sphärischen Abweichung und Sinus-Bedingung; wie man sieht, sind die Fehler der neuen Serie trotz größerer Öffnung noch beträchtlich vermindert gegenüber der älteren. Astigmatismus und Bildwölbung sind in Fig. 3a und 3b dargestellt, und zwar — abweichend von der von Rohrschen Methode —

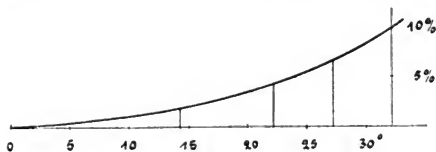


Fig. 4a.

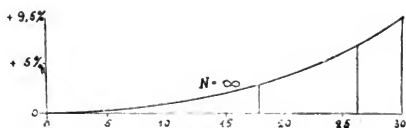


Fig. 4b.

für die halben bildseitigen Winkel, weil mir dies beim Teleobjektiv richtiger erscheint; auch bei diesen Fehlern zeigt sich eine merkliche Verbesserung im Vergleich zur alten Serie. Der allgemein bei Teleobjektiven vorhandene Verzeichnungsfehler ist in Fig. 4a und 4b zur Darstellung gebracht, ebenfalls für bildseitige halbe Winkel.

### Anmerkungen.

- 1) S. Ztschr. f. wiss. Phot. 1906. 117.
- 2) M. v. Rohr, Theorie und Geschichte des photogr. Objectives, Berlin 1899.

(Eingegangen am 4. September 1908.)

## Referate.

## Bücherbesprechungen.

**Arthur Schuster.** Einführung in die theoretische Optik. Übersetzt von Heinrich Koenen. 413 S. mit 2 Tafeln und 185 Figuren im Text. B. G. Teubner, Leipzig 1907. M. 12,—.

Die im Jahre 1904 erschienene englische Originalausgabe des vorliegenden vortrefflichen Werkes ist von Seiten zahlreicher berufener Fachgenossen so eingehend besprochen und gewürdigt worden, daß die Anzeige der Übersetzung, soweit der Inhalt in Frage kommt, sich darauf beschränken darf, die Grundtendenz des Buches und die Stoffanordnung kurz anzudeuten. Nach Ansicht des Verf. ist das System von Differentialgleichungen, das die sogen. elektromagnetische Lichttheorie bildet, keineswegs als eine für den Ausbau einer theoretischen Optik zureichende Grundlage anzusehen, und der Autor wendet sich mit Energie und wohl auch mit Recht gegen die „Schule ausweichender Philosophie“, die eine nähere Ergründung der mechanischen Eigenschaften des Äthers und der Natur elektrischer Verschiebungen als in das Gebiet uferloser Hypothesen gehörend ansieht. Da die elektromagnetische Lichttheorie zurzeit noch einer physikalischen Interpretation, die der mechanisch-elastischen Grundlage der Undulationstheorie entspräche, entbehren muß, hält der Verf. es für dringend notwendig, das Studium der theoretischen Optik auf einer sehr eingehenden Darstellung der Wellenausbreitung in Medien zu basieren, deren mechanische Eigenschaften genau bekannt sind. Dementsprechend umfassen die ersten Kapitel des vorliegenden Werkes die Lehre von der periodischen Bewegung, sowie die Kinematik und Kinetik der Wellenbewegung. Hieran schließen sich Besprechungen über die Natur und die Ausbreitung des Lichtes, Abschnitte über die Interferenz- und Beugungsphänomene, über die Theorie der optischen Instrumente und über Kristallogoptik. Während dieser erste Teil des Buches relativ elementar gehalten ist, soll die zweite Hälfte eine Einführung in die höheren Zweige der theoretischen Optik darstellen, die nicht sowohl ein vollständiges Lehrbuch, als vielmehr die Grundzüge des Lehrgebietes repräsentieren und zu dem Studium wichtiger Originalarbeiten vorbereiten soll. Dieser Absicht entsprechend bringt das Werk vornehmlich Ausführungen, die in gleich einfacher und übersichtlicher Form nicht in Originalschriften enthalten sind, sowie ferner Dinge, die überhaupt bisher nicht publiziert wurden. Die einzelnen Kapitel behandeln die Lichttheorien, Dispersion, Absorption, Rotation, die Übertragung der Energie und die Natur des Lichtes. — Die Übersetzung ist mit größter Sorgfalt ausgeführt worden; dabei wurde der Text neuen Forschungsergebnissen bzw. bei der Besprechung der englischen Ausgabe geäußerten Wünschen entsprechend unter Mitwirkung des Verf. an zahlreichen Stellen geändert oder erweitert. — Wenn auch der Verf. betont, daß das vorliegende Werk in erster Linie ein Lehrbuch für den Anfänger darstellen soll, so möchte der Bericht-

erstatte doch hinzufügen, daß auch der fortgeschrittene Physiker und Physikochemiker aus der Fülle des Gebotenen reichste Anregung und Aufklärung schöpfen wird; des Verf. glänzende Fähigkeit, schwierige Dinge in origineller und leicht faßlicher Weise zu behandeln, ist ja aus seinen Arbeiten über die Leistungen spektroskopischer Apparate u. a. allgemein bekannt.

Karl Schaum.

**Ferd. Meisel.** Elemente der geometrischen Optik. 294 S. mit 157 Abbild. im Text. Max Jänecke, Hannover 1908. (69. Band der Bibliothek der gesamten Technik.) M. 4,—.

Für Studierende oder für Praktiker, die ohne gründliche mathematisch-physikalische Vorbildung sich mit optischen Instrumenten (Mikroskop, Fernrohr, Spektroskop, Kamera oder dergl.) vertraut machen wollen, bietet das vorliegende, klar und sachgemäß geschriebene Werkchen eine willkommene Einführung in die grundlegenden Lehren der Optik. Die Fundamentalbegriffe werden scharf präzisiert und die wichtigsten Gesetze auf elementarem Wege abgeleitet. Die Hauptabschnitte behandeln die Reflexion, die Brechung, die Dispersion und die Theorie von Fernrohr und Mikroskop. Nicht nur dem Lernenden, sondern auch dem Lehrenden sei das recht zweckmäßige Buch, in dem auch mit manchem verbreiteten Irrtum aufgeräumt wird, bestens empfohlen.

Karl Schaum.

**Moritz von Rohr.** Die binokularen Instrumente. 223 S. mit 90 Textfiguren. J. Springer, Berlin 1907. M. 6,—.

Das interessante und reichhaltige Werk verfolgt einen doppelten Zweck; einmal sollen durch eine quellenmäßige Darstellung der Entwicklung der binokularen Instrumente die Prioritätsrechte älterer Forscher gewahrt werden; sodann will der Verf. der stereoskopischen Beobachtungsmethode zu gerechterer Würdigung verhelfen, indem er mit Nachdruck auf die oft vergessene Tatsache hinweist, daß alle, für subjektiven Gebrauch bestimmten optischen Instrumente für binokulare Beobachtung eingerichtet werden können und in dieser Ausführungsform unter gewissen Bedingungen den uniokularen Apparaten weit überlegen sind. Angesichts der niedrigen Bewertung, die der Stereoskopie auch in den Kreisen der Naturwissenschaftler zuteil wird, erscheint dieser Mahnruf sehr am Platze; vielleicht wird durch des Verf.'s schönes Buch auch die bisher sehr geringe Neigung gefördert, physikalische, mineralogische, biologische usw. Forschungs- und Unterrichtsobjekte in Büchern und Abhandlungen in Form von stereoskopischen Aufnahmen zu reproduzieren.

Karl Schaum.

**Fr. Welleba.** Anleitung zur Mikroskopie und Mikrophotographie für Anfänger. 78 S. mit 70 Abbild. und 7 Tab. A. Pichler, Wien 1907.

Ein für den Anfänger bestimmter, ganz elementar gehaltener Wegweiser.

Karl Schaum.

**Georg Abelsdorff.** Das Auge des Menschen und seine Gesundheitspflege. 90 S. mit 15 Abbild. B. G. Teubner, Leipzig 1907. (149. Bd.: „Aus Natur und Geisteswelt“.)

Das aus Volkshochschulvorträgen entstandene Büchlein wendet sich an weiteste Kreise; der Schwerpunkt der klar und anregend gehaltenen Ausführungen liegt in den Erörterungen über die Hygiene des Auges, unter denen der Leser unserer Zeitschrift besonders der Abschnitt über künstliche Beleuchtung und ihre Nachteile interessieren wird. Für jeden Naturwissenschaftler sind ferner die Kapitel über Anatomie und Physiologie des Sehorgans recht wertvoll. Karl Schaum.

**F. Schmidt.** Kompendium der praktischen Photographie. 11. Aufl. 409 S. mit zahlreichen Abbild. u. Tafeln. O. Nemann, Leipzig 1908.

Die Neubearbeitung des allbekanntesten und beliebtesten Kompendiums ist durch Abschnitte über Farbenphotographie, Katatypie, Ozobromdruck u. a., über lichtempfindlich präparierte Stoffe und Holz, Synopapiere usw. bereichert worden. Die beigegebenen Tafeln sind von großer Schönheit, besonders die Vierfarbenätzungen nach Lumière-Aufnahmen. Karl Schaum.

**J. F. Schmid.** Das Photographieren. Ein Ratgeber für Amateure und Fachphotographen. 2. Aufl., neu bearbeitet von Richard Herget. 463 S. mit 123 Abb., 6 Tab. u. 1 Farbendruck. M. 6,—.

Die Beschreibung der Apparate, der Dunkelkammer und der Objektivs, die Schilderung der Negativ- und Positivverfahren, der Verwertung photographischer Rückstände usw. sind sachgemäß und vollständig; der Verf. macht aber gar zu reichlichen Gebrauch von chemischen Formeln, die oft nicht auf den ersten Blick zu entziffern oder gar unrichtig sind, wie z. B.  $\text{HNH}_4\text{CO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{CO}_2\text{NH}_2$  bzw.  $\text{Ca}(\text{ClO}_2)_2$ ,  $\text{CaCl}_2(\text{OH})_2$ . Karl Schaum.

**E. König.** Die Autochrom-Photographie. 60 S. G. Schmidt, Berlin 1908. (Bd. 23 der „Photographischen Bibliothek“.) M. 1,20.

Nach einer allgemeinen Ausführung über Dreifarbenphotographie werden Fabrikation und Eigenschaften der Autochromplatte sowie ihre Verarbeitung eingehend geschildert; daß dabei nicht nur die einzelnen Manipulationen, sondern auch die Mißerfolge und deren Ursachen gründlich erörtert werden, ist sehr dankenswert und wird bei dem großen Interesse, das man mit Recht dem schönen Lumière-Verfahren entgegenbringt, dem Buch weiteste Verbreitung sichern. Karl Schaum.

**Albert Höchheimer.** Der Gummi- und Kohledruck. 64 S. Selbstverlag, Feldkirchen-München.

Vorschriften und Rezepte unter besonderer Berücksichtigung der von Höchheimer & Co. fabrizierten Papiere. Karl Schaum.

Für die Redaktion verantwortlich: Prof. K. Schaum in Probstheida b. Leipzig.





Figur 5.



Figur 6.



Figur 7.



Figur 8.



Figur 9.

Herbert E. Ives.

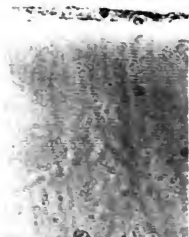
*Verlag von Johann Ambrosius Barth, Leipzig.*



Figur 10.



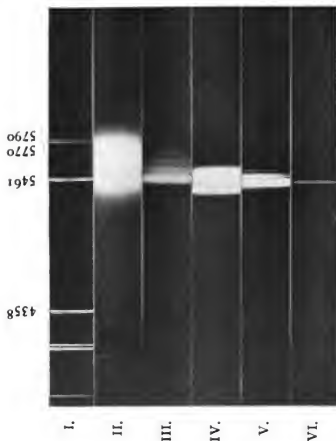
Figur 11.



Figur 12.



Figur 13.



Figur 14.

Herbert E. Ives.

Verlag von Johann Ambrosius Barth, Leipzig.



# Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie

VI. Band.

1908.

Heft 12.

## Die Theorie der alkalischen Entwicklung nebst Bemerkungen über die Affinität gewisser reduzierender Agenzien.

Von S. E. Sheppard.

Mit 4 Figuren.

(Aus dem Trans. of the Chem. Soc., Bd. 89).

(Aus dem Englischen übersetzt von W. Gebhardt.)

Folgende Mitteilung handelt von den Reaktionen zwischen Hydroxylamin, Wasserstoffsperoxyd und gewissen reduzierenden organischen Agenzien einerseits und Silbersalzen, besonders von dem emulgierten Silberbromid photographischer Platten andererseits. Sie handelt also von der Theorie der alkalischen Entwicklung, die nach Abney<sup>1)</sup> zuerst von Russell im Jahre 1862 eingeführt wurde und jetzt allgemein in der Praxis angewandt wird. Die Untersuchung mag aus Zweckmäßigkeitsgründen in zwei Teile eingeteilt werden; der erste handelt von der Natur und der Stöchiometrie der einschlägigen chemischen Reaktionen, der zweite von der Statik und der Dynamik der Entwicklung mit diesen Agenzien. Viele einzelne Angaben und Resultate sind von besonderer Bedeutung für die Photographie und werden daher an anderer Stelle mitgeteilt werden.

### Teil I.

Die Reaktionen zwischen Hydroxylamin bzw. Wasserstoffsperoxyd mit Silbersalzen, nebst einigen Bemerkungen über die Reaktionen organischer Entwickler.

Abgesehen von dem Eisenentwickler ist unsere Kenntnis von der Stöchiometrie der gebräuchlichen organischen und anorganischen reduzierenden Mitteln eine sehr schlechte, ebenso von ihren Oxydationsprodukten, so daß eine genaue Übersicht über die Entwicklung unmöglich ist.<sup>2)</sup>

Wir kennen gegenwärtig folgende Methoden und Resultate: Reeb gibt das reduzierende Agens zu einer Lösung von Silber-

oxyd in Alkalisulfit und berechnet aus dem reduzierten Silber und der ursprünglich angewandten Menge des Reduktionsmittel die reduzierende Kraft. Hurter und Diffield<sup>3)</sup> bestimmten durch einen ähnlichen Prozeß mit ammoniakalischem Silbernitrat die reduzierende Kraft von Pyrogallol. Sie schließen, daß ein Molekül Pyrogallol vier Atome Silber aus einer Verbindung zum freien Zustande reduziert, aber die Reaktion kann mit festem Silbersalz einen möglicherweise ganz anderen Verlauf nehmen, und das ist in der Tat der Fall, wie gezeigt wird.

Andresen, dessen Resultate später mitgeteilt werden,<sup>4)</sup> verbessert die früheren Methoden, indem er den alkalischen Entwickler zum Überschuß von reinem gefällten Silberbromid fügt und das reduzierte Silber bestimmt; aber es wird noch ohne genügende Prüfung angenommen, daß das Reduktionsmittel vollständig oxydiert ist. Auf Grund der früher<sup>5)</sup> erwähnten Analogie, die zwischen der Struktur von organischen Reduktionsmitteln und den unorganischen Substanzen Hydrazin, Hydroxylamin und  $H_2O_2$  besteht, sind die Reaktionen der beiden letzteren quantitativ studiert worden.

#### Hydroxylamin und Silbersalze.

Das Hydroxylamin wurde nach der Methode von Jones und Carpenter<sup>6)</sup> bestimmt. Das Hydroxylamin wird unter gewissen Vorsichtsmaßregeln zu einer siedenden Kupferlösung gefügt, das so entstandene Kupferoxydul mit einer Ferrisalzlösung behandelt und das entstandene Ferrosalz mit Kaliumpermanganat titriert. Die Methode war bequem und zuverlässig. Bei allen folgenden Versuchen wurde aus heißem 98<sup>o</sup>/<sub>100</sub>igen Alkohol kristallisiertes Hydroxylamin angewandt, und die Analyse des Chlors und des Hydroxylamins ergab, daß es rein war. Auf gewöhnlichem Wege gefälltes Silberbromid wird schnell durch alkalisches Hydroxylamin reduziert, gleichgültig, ob es dem Lichte ausgesetzt wird oder nicht. Die Bestimmungen wurden im roten Lichte einer Dunkelkammer ausgeführt, obgleich diese Vorsichtsmaßregel höchstwahrscheinlich überflüssig ist. Das Silberbromid wurde als feiner Niederschlag beim Hinzufügen einer Silbernitratlösung zu Kaliumbromid erhalten. Die folgenden Faktoren wurden verändert: Der Überschuß von Bromid-Ionen, die Konzentration von Hydroxylamin, der Gehalt von Alkali und die Gesamtmenge des festen Salzes. Als die Gasentwicklung aufgehört hatte, wurde das Alkali gerade mit normaler Schwefelsäure

neutralisiert, die Lösung durch Abgießen getrennt und der Rückstand mit heißem Wasser ausgewaschen. Dieses Waschwasser wurde zu der Lösung gefügt und das Ganze auf ein bestimmtes Volumen gebracht. Das Silber im Rückstand wurde in Salpetersäure gelöst und mit  $n/10$  sulfocyanurem Kalium titriert. Eine wahrscheinliche Fehlerquelle ist die spontane Zersetzung alkoholischer Hydroxylaminlösungen<sup>7)</sup>, besonders bei Gegenwart von feinverteiltem Silber<sup>8)</sup>, aber Kontrollversuche mit reduziertem Silber zeigten, daß der Fehler weniger als 0,5% für die Dauer und die übrigen Bedingungen der Experimente des Verfahrens betrug. Die Resultate sind folgende:

Tabelle I.

Konzentration von $\text{NH}_4\text{OH}$ , HCl	Konzentration von Alkali	Relative Werte von AgBr und Br'	Gramme Silber pro Gramm-Mol. $\text{NH}_4\text{OH}$
0,7020 in 100 cm <sup>3</sup> = 0,10 n	25 cm <sup>3</sup> n NaOH 0,40 n	5 cm <sup>3</sup> n AgNO <sub>3</sub> + 10 cm <sup>3</sup> n KBr	127,0
0,7020 in 100 cm <sup>3</sup> = 0,10 n	50 cm <sup>3</sup> n NaOH 0,80 n	3,9 cm <sup>3</sup> n AgNO <sub>3</sub> + HBr: gefällt u. gewaschen	104,2
0,7028 in 100 cm <sup>3</sup> = 0,10 n	0,20 n	3,9 cm <sup>3</sup> n AgNO <sub>3</sub> + 5 cm <sup>3</sup> n KBr	110,0
0,7028 in 100 cm <sup>3</sup> = 0,10 n	0,20 n	3,9 cm <sup>3</sup> n AgNO <sub>3</sub> + 5 cm <sup>3</sup> n KBr	109,2
0,7028 in 100 cm <sup>3</sup> = 0,10 n	0,20 n	2,9 cm <sup>3</sup> n AgNO <sub>3</sub> + 5 cm <sup>3</sup> n KBr	109,1
0,3503 in 200 cm <sup>3</sup> = 0,025 n	0,05 n	2,0 cm <sup>3</sup> n AgNO <sub>3</sub> + 3 cm <sup>3</sup> n KBr	105,8

Die Resultate stimmen sehr gut mit der Reaktion  $2 \text{NH}_4\text{OH} + 2 \text{AgBr} = 2 \text{Ag} + \text{N}_2 + 2 \text{HBr} + 2 \text{H}_2\text{O}$  überein, die 108 g Silber pro Grammolekül Hydroxylamin geben würde; aber das Experiment, das bei der schließlichen Konzentration von nur  $n/80$  Hydroxylamin 127 g Silber ergab, weist auf eine weitere Reaktion bei größerer Verdünnung hin. Um dies zu beweisen, wurde Hydroxylamin zu einer heißen ammoniakalischen Silbernitratlösung hinzugefügt; dies geschah mit einer Pipette genau wie bei der Kupferreduktion. So wurde gefunden, daß 0,0438 g salzsaures Hydroxylamin 0,1300 g Silber erzeugte, also 206 g Silber pro Grammolekül des Reduktionsmittels, so daß die Reaktion  $2 \text{NH}_4\text{OH} + 2 \text{Ag}_2\text{O}$  annähernd erreicht ist.

#### Hydroxylamin und Silberoxyd in Sulfidlösung.

Vorläufige Versuche zeigten, daß Silbersulfidlösungen unterhalb  $30^\circ$  in Gegenwart von reduziertem Silber ziemlich häufig waren.

Die Reaktion mit Hydroxylamin ist langsam, aber sie kann durch Hinzufügen von überschüssigem Alkali und einer Spur reduziertem Silbers beschleunigt werden. Zwei Bestimmungen ergaben:

- a) 0,236 g Silber auf 0,3515 g salzsaures Hydroxylamin, d. h. 188 g pro Grammolekül Hydroxylamin.
- b) 0,1795 g Silber auf 0,702 g Hydroxylamin, d. h. 178 g pro Grammolekül Hydroxylamin.

Infolge der geringen Reaktionsgeschwindigkeit konnte die Bedingung großer Verdünnung nicht streng erfüllt sein. In einem weiteren Experiment wurde das Hydroxylamin tropfenweise in eine mechanisch umgerührte Sulfitlösung in einem solchen Verhältnis gegeben, daß die Reaktion 4 Stunden in Anspruch nahm.

Dies ergab:

- c) 0,2140 g Silber auf 0,7020 g salzsaures Hydroxylamin, d. h. 212 g Silber pro Grammolekül Hydroxylamin.

Es scheint also, daß bei großer Verdünnung die Reaktion  $2\text{NH}_2\text{OH} + 2\text{Ag}_2\text{O} = 4\text{Ag} + \text{N}_2\text{O} + 3\text{H}_2\text{O}$  ist und daß weder die von Hurter und Diffield noch die von Reeb angegebene Methode für die Bestimmung der reduzierenden Kraft von Entwicklern zuverlässig ist.

### Theorie der Reaktionen.

Die reduzierende Wirkung von freiem Hydroxylamin wird sehr gesteigert durch die Gegenwart von Alkali. Jenes ist in der Tat ein amphoterer Elektrolyt, der sowohl H- wie OH-Ionen bildet,<sup>9)</sup> es reagiert also mit Säuren als Base, und seine Salze sind dann beträchtlich hydrolysiert, während es sich gegen starke Basen wie eine sehr schwache Säure verhält. Die beiden Stufen, in denen die Oxydation von Hydroxylamin vor sich geht, kann auf seine Funktion als zwitterbasische Säure zurückgeführt werden. In mäßigen Verdünnungen gibt die Abspaltung des ersten H-Atoms das Ion  $\text{NH}_2\text{O}'$ ; dieses reagiert nach der Gleichung  $2\text{NH}_2\text{O}' + 2\text{Ag}' = 2\text{Ag} + \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ , während in größerer Lösung das zweiwertige Ion  $\text{NHO}''$  gebildet wird und die Oxydation  $2\text{NHO}'' + 4\text{Ag}' = 4\text{Ag} + \text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$  gibt.

Die Verbindung der entladenen Ionen  $-\text{NH}_2\text{O}$  und  $:\text{NHO}$  scheint in leicht erkennbarer Weise genügend die Oxydation von Hydroxylamin durch Cu- und Ag-Salze zu erklären; sein Verhalten bei ist beiden ziemlich dasselbe.

## Die Wirkung von Gelatine.

Es ist kein Grund vorhanden, anzunehmen, daß mit Gelatine emulgiertes Silberbromid anders reagiert als das gewöhnliche Silberbromid; aber es wurden doch Kontrollversuche mit Trockenplatten gemacht. Mehrere Platten wurden stark exponiert und in alkalischem Hydroxylamin entwickelt. Das unoxydierte Hydroxylamin wurde bestimmt, und nachdem die Dichte photometrisch gemessen war, wurde das Silber in der früher beschriebenen Weise bestimmt.<sup>10)</sup>

Die Resultate waren folgende:

Plattengröße in cm <sup>2</sup>	Dichte <i>D</i> (Mittelwert)	Silber in Grammen	NH <sub>2</sub> OH, HCl gefunden	Gramme Silber pro Gramm-Mol. NH <sub>2</sub> OH	P = Silber in Grammen pro 100 cm <sup>3</sup> für die Dichte <i>D</i> = 1,0
5 × 87,2	3,01	0,139	0,0935	103,2	0,0103
5 × 87,2	3,21	0,145	0,0972	104,0	1,0104

Also reduziert bei der Entwicklung ein Molekül Hydroxylamin ein Molekül Silberbromid, während die Deckkraft des reduzierten Silbers dieselbe ist wie für Eisenoxalat für das P = 0,0103 gefunden wurde.

## Die Reaktion zwischen Wasserstoffsperoxyd in alkalischer Lösung und Silberbromid.

Das Wasserstoffsperoxyd wurde durch Titrieren mit Permanganat in saurer Lösung bestimmt; es wurde Essigsäure angewandt, wie Ramsay<sup>11)</sup> empfiehlt, um die bei Schwefelsäure auftretenden Abweichungen zu vermeiden, die von der Bildung von Überschwefelsäure herrühren. Für die ursprüngliche Superoxydlösung ergeben sich folgende Resultate:

Beim Titrieren mit  $n/10$  Permanganat in essigsaurer Lösung, 0,0344 g Superoxyd pro cm<sup>3</sup> bei  $n/10$  Permanganat in schwefelsaurer Lösung, 0,0347 g; und bei  $n/100$  Permanganat in Essigsäure, 0,0342 g pro cm<sup>3</sup>. Es ergab sich als notwendig, ein wenig Mangansulfat hinzuzufügen, um die Reaktion hervorzurufen.

Die Hauptschwierigkeit beim Verfolgen der Reaktion zwischen H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> und Silbersalzen besteht in der katalytischen Zerlegung des Superoxyds, besonders in alkalischer Lösung, durch fein verteiltes Silber. Um diesem Umstand soweit wie möglich Rechnung zu tragen, wurde eine genaue gleiche Lösung von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, wie sie zu



der Reaktion auf Silberbromid verwendet war, während derselben Zeit mit einer Menge Silber, die ungefähr die Hälfte von dem schließlich reduzierten Silber ausmachte, behandelt. Die Resultate sind angegeben als „Silberkorrektion“. Bei der Reaktion mit Silberbromid wurde das alkalische Superoxyd zu einer Lösung von diesem gegeben und sowohl das Silber und das Superoxyd am Ende der Reaktion bestimmt. Die Resultate waren:

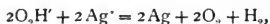
- a) 0,0218 g Superoxyd gaben 0,0550 g Silber oder 86 g Silber pro Grammmolekül Superoxyd. Mit einer „Silberkorrektion“ gleich 15,1 g wird dies 97 g Silber pro Grammmolekül Superoxyd.
- b) 0,1485 g Superoxyd gaben 0,4126 g Silber. Mit einer „Silberkorrektion“ = 9,4 g gibt dies 103,9 g Silber pro Grammmolekül Superoxyd.
- c) 0,162 g Superoxyd gaben 0,4830 g Silber. Mit einer „Silberkorrektion“ von 9,4 g, gibt dies 110,6 g Silber pro Grammmolekül Superoxyd.

Diese Resultate liegen dem Werte 108 g Silber genügend nahe, um zu zeigen, daß äquimolekulare Mengen reagieren, aber die vollständige Reaktionsgleichung bleibt unentschieden. Bei diesen Versuchen betrug die Konzentration von Superoxyd gegen  $n/10$  bis  $n/5$ ; mit Alkali war das Verhältnis vier Moleküle auf ein Molekül Superoxyd. Diese Substanz verhält sich in Lösung wie eine schwache Säure; sie bildet mit starken Basen Salze, die sehr beträchtlich hydrolytisch gespalten sind.<sup>13)</sup>

Wenn wir das nach der Gleichung  $\text{HO}_2\text{H} + \text{NaOH} \rightleftharpoons \text{NaO}_2\text{H} + \text{H}_2\text{O}$  gebildete einwertige Anion  $\text{O}_2\text{H}'$  betrachten, so würde die Zwischenreaktion mit Silber  $\text{O}_2\text{H}' + \text{Ag}' = \text{Ag} + \text{O}_2\text{H}$  sein, die Komplexe  $-\text{O}_2\text{H}$  verbinden sich dann nach dem Schema



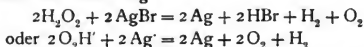
oder kurz



d. h. es würde ein Volumen Wasserstoff auf zwei Volumen Sauerstoff kommen. Um dies zu beweisen, wurde das entwickelte Gas aufgefangen und analysiert. Die Mengen Wasserstoff variierten von 2—5%, der Rückstand war Sauerstoff; es zeigte sich so wenigstens, daß sich  $\text{H}_2$  entwickelt hatte, aber das Verhältnis wurde wahrscheinlich durch den von der katalytischen Zersetzung und der Reaktion  $\text{O}_2'' + 2\text{Ag}' = \text{O}_2 + 2\text{Ag}$  herrührenden Sauerstoff getrübt (vgl. Hydroxylamin).

Seit Thénards Versuchen<sup>13)</sup> ist die Zerlegung von Superoxyd durch Silberverbindungen in ausgedehnter Weise erforscht worden, aber die Resultate sind ungenau und widersprechen sich sogar.

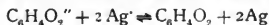
Berthelot<sup>14)</sup> vermutet, daß ein Superoxyd von Silber gebildet wird, E. Mulder schlägt als typisches Schema  $2(\text{HO}\cdot\text{OH}) + \text{Ag}_2\text{O} = 2(\text{HO}\cdot\text{OAg}) + \text{H}_2\text{O} = \text{Ag}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$  vor, während Kastle und Loewenhardt<sup>15)</sup> annehmen, daß komplexe Additionsprodukte gebildet werden; aber alle stimmen darin überein, daß die Zwischenprodukte in Wasser, Sauerstoff und das ursprüngliche Silbersalz zerfallen. Baeyer und Villiger<sup>16)</sup> stimmen nicht mit Berthelots Schlüssen überein, da sie finden, daß sich kein Zwischenoxyd bildet und auch daß mehr Sauerstoff entwickelt wird, als durch einfache katalytische Zerlegung des Wasserstoffsuperoxyds freigemacht werden kann. Es bietet sich also keine Erklärung hinsichtlich des Einflusses von Alkali bei der Reduktion mit Superoxyd. Die Versuche des Autors mit alkalischem Superoxyd, das auf suspendiertes Silberbromid einwirkt, deuten auf eine schließliche chemische Reaktion hin, die nach der Gleichung



erfolgt; das reduzierte Ag unterstützt dann katalytisch die weitere Zerlegung des Superoxyds. Dieses Resultat stimmt ziemlich gut mit Baeyers und Villigers Ansicht und mit unserer augenblicklichen Kenntnis vom molekularen Zustand des Peroxyds in seiner Lösung, wonach es die Rolle einer schwachen Säure spielt, indem es zuerst das einwertige Ion  $\text{O}_2\text{H}'$ <sup>17)</sup> und erst bei größerer Verdünnung das zweiwertige Ion  $\text{O}_2''$  gibt.

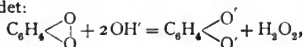
#### Die Reaktionen von Hydrochinon, p-Amidophenol und anderen organischen Reduktionsmitteln mit Silberbromid.

Alle gebräuchlichen organischen Reduktionsmittel besitzen folgende Konfiguration: Sie sind substituierte aromatische Derivate, die wenigstens zwei von den Gruppen  $-\text{NH}_2$  bzw.  $-\text{OH}$  in der ortho- oder para-Stellung enthalten, während die meta-Derivate nicht als Entwickler funktionieren,<sup>18)</sup> weshalb es wahrscheinlich erscheint, daß das primäre Oxydationsprodukt chinoide Struktur hat. Der Autor hat an anderer Stelle<sup>19)</sup> die Chemie des Hydrochinon-Entwicklers mitgeteilt und ist dort zu folgenden Schlüssen gekommen. Angenommen, es werde Chinon nach der Gleichung

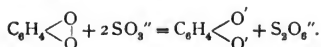


gebildet, so wird die umgekehrte Reaktion beträchtlich durch die Zwischenreaktion von Chinon mit Alkali und Sulfiten herabgesetzt.

Mit Alkali wird Hydrochinon-Wasserstoffsuperoxyd nach der Gleichung gebildet:



aber der atmosphärische Sauerstoff führt zur Entstehung von Teer-substanzen. Überdies wird Chinon durch Sulfit zu Hydrochinon reduziert; die Formel ist



Ähnlichen Reaktionen begegnet man bei chinoiden Verbindungen, die bei milder Oxydation von Amidophenolen<sup>20)</sup> gebildet werden. Vermöge dieser Reaktionen werden alle Versuche, das Hydrochinon zu bestimmen, das bei seiner Oxydation bei Gegenwart von Alkali und Sulfit zu Chinon wird, vergeblich. Weiter wird die Einwirkung des Sulfits auf Chinon zu einer Erklärung dafür, daß diese Substanz den Entwickler enthält, während man bisher diese Wirkung der vorzugsweisen Oxydation des Sulfits zuschrieb. In Wirklichkeit zeigen aber organische Reduktionsmittel negativ katalytische Wirkung bei der Oxydation von Natriumsulfit<sup>21)</sup>, so daß wir bei der Autoxydation von Gemischen aus Sulfit und organischem Reduktionsmittel eine gekoppelte Reaktion haben, bei der die Totalgeschwindigkeit vermindert ist, was wohl auf eine Reihe von Wechselwirkungen zurückzuführen ist.

Die Ansichten, die über die Oxydation von Hydroxylamin und Superoxyd ausgesprochen worden sind, können auf organische Reduktionsmittel von ähnlicher Konfiguration ausgedehnt werden. Während der Säurecharakter der mehrwertigen Phenole feststeht und beständige einbasische Salze bekannt sind,<sup>22)</sup> setzt die  $-\text{NH}_2$ -Gruppe den Säurecharakter herab und die Amidophenole und Diamine bilden mit starken Säuren beständige Salze.

Aber ihre reduzierende Kraft wird durch Alkali verstärkt, was auf ihren Säurecharakter hinweist, indem das wirklich reduzierende Agens das freie Anion ist. Die Stöchiometrie und die Natur ihrer Oxydation durch Silbersalze werden durch die eben beschriebene zyklische Einwirkung verdunkelt, aber wir können kurz die wahrscheinlichen Reaktionen für die untersuchten Entwickler angeben. In der folgenden Tabelle gibt die reduzierende Kraft die Zahl von Molekeln des Silberbromids an, die durch eine Molekel des Entwicklers reduziert werden.

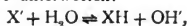
Tabelle II.

Entwickler	Konzentration	Reduzierendes Ion	Reduz. Kraft	Oxydationsprodukt
Hydroxylamin	bis $n/80$ unter $n/80$	$\text{NH}_2\text{O}'$ $\text{NHO}''$	1 2	$\text{N}_2$ $\text{N}_2\text{O}$
$\text{H}_2\text{O}_2$	$n/20$ verdünnt	$\text{O}_2\text{H}'$ $\text{O}_2''$	1 2	$2\text{O}_2 + \text{H}_2$ $\text{O}_2$
Hydrochinon	beliebig	$\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2''$	2	$\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{O}(1) \\   \\ \text{O}(4) \end{matrix}$
<i>p</i> -Amidophenol („Metol“)	$n/20$	$\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{O}' \\   \\ \text{NH}_2 \end{matrix}$	1 <sup>29)</sup>	Azoxindole usw.
<i>p</i> -Amidophenol („Metol“)	sehr verdünnt	$\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{O}' \\   \\ \text{NH}'^{21)} \end{matrix}$	2 <sup>29)</sup>	Imidochinone
<i>p</i> -Phenylendiamin	„	$\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{NH}'^{21)} \\   \\ \text{NH}'^{21)} \end{matrix}$	2	Diimidochinone

## Teil II.

## Statik und Dynamik der Entwicklung mit alkalischen Reduktionsmitteln.

Die für das quantitative Studium der Entwicklung ausgearbeiteten Methoden sind an anderer Stelle mitgeteilt worden<sup>28)</sup>. Die Entwicklungsgeschwindigkeit ist bestimmt durch  $\gamma$ , das nur von der Entwicklung abhängt, während  $\log i$ , der Punkt, wo die Linie die Abszesse schneidet, von der Entwicklung abhängen kann, sobald die freie Energie der Reaktion unter einem gewissen Wert liegt,<sup>29)</sup> aber im allgemeinen unabhängig davon ist. Es ist im vorhergehenden Abschnitt erklärt worden, daß alle diese reduzierenden Agenzien schwache Säuren sind, das wirkliche Reduktionsmittel ist das Anion, seine Konzentration wird durch das Hinzufügen von Alkali infolge der größeren Dissoziation der Salze vermehrt. Diese sind folgendem Schema der Hydrolyse unterworfen:



während das Massengesetz gibt:

$$[\text{OH}][\text{XH}] = K[\text{X}'^{27)}$$

Wir können deshalb erwarten, daß bei Gegenwart eines genügenden Überschusses von Alkali die Geschwindigkeit der Konzentration des Reduktionsmittels proportional sein wird, beim Überschuß des Reduktionsmittels derjenigen vom Alkali, während bei äquivalenten Mengen von Säure und Alkali die Geschwindigkeit sich infolge der erhöhten Hydrolyse schneller verringern würde als die Verdünnung. Wenn die Geschwindigkeit von einem zweibasischen Ion abhängt, werden die Beziehungen noch verwickelter sein.

Alle Messungen wurden mit der Entwicklung bei Anwendung von Eisenoxalat, dessen Dynamik schon vollkommen untersucht worden ist, verglichen. Die Werte für die erste Reihe von Platten waren:

Tabelle III.

$t$ (Min.)	$\gamma$	$K = \frac{1}{t} \log \frac{\gamma \infty}{\gamma \infty - \gamma}$
2,0	0,56	0,064
3,0	0,63	0,050
4,0	1,02	0,068
5,0	1,15	0,065
6,0	1,18	0,057
8,0	1,50	0,063
10,0	1,62	0,063
$\infty$	2,18	0,059
Mittel = 0,061		

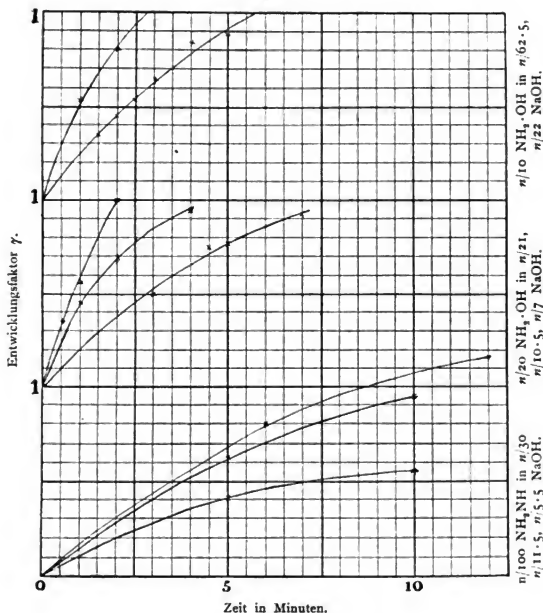
### Hydroxylamin.

Diese Base wurde in Form des salzsauren Salzes mit Überschuß von NaOH angewandt. Der zuerst entwickelte Stickstoff bildet eine übersättigte Lösung, welche dann Gasblasen an der Schicht gibt. Dieser Umstand macht es schwierig, genaue Messungen viel über  $\gamma = 1$  hinaus anzustellen und beschränkt seine technische Verwendung als Entwickler. Es wurde gefunden, daß die Dichtigkeitsverhältnisse unabhängig von der Zeit der Entwicklung waren und daß der Wert von  $\log t$  derselbe war wie für Eisenoxalat. Die Geschwindigkeitsmessungen ergaben folgendes:

Tabelle IV.

Konzentration des $\text{Na}_2\text{OH}$	Konzentration des NaOH	Entwicklungsfaktor						
0,010 n	0,087 n	$t$ (Min.)	5,0	10,0	$\infty$			
		$\gamma$	0,64	0,95	2,18			
0,010 n	0,0335 n	$t$	6,0	10,0	14,0	20,0		
		$\gamma$	0,47	0,53	0,67	0,80		
0,010 n	0,184 n	$t$	5,0	6,0	12,0			
		$\gamma$	0,63	0,80	1,18			
0,020 n	0,077 n	$t$	3,0	5,0				
		$\gamma$	0,51	0,75				
0,050 n	0,144 n	$t$	0,50	1,0	2,0			
		$\gamma$	0,35	0,56	1,00			
0,050 n	0,095 n	$t$	1,0	2,0	2,5	4,0		
		$\gamma$	0,46	0,70	0,79	0,94		
0,050 n	0,047 n	$t$	3,0	4,5	5,0	7,0		
		$\gamma$	0,50	0,75	0,77	0,92		
0,10 n	0,046 n	$t$	1,0	2,0	3,0	5,0		
		$\gamma$	0,54	0,80	0,95	1,26		
0,10 n	0,016 n	$t$	2,0	2,5	3,0	4,0	5,0	6,0
		$\gamma$	0,44	0,53	0,65	0,85	0,88	1,06

Figur 1.



Aus diesen Angaben und Kurven kann man ersehen, daß sowohl der Verlauf wie auch die Geschwindigkeit der Reaktion durch die Zusammensetzung der Lösung beeinflusst werden. Über einen gewissen Wert hinaus ist die Geschwindigkeit durch Zusatz von Alkali nicht viel gewachsen. Dies entspricht der Verminderung der Hydrolyse nach dem Massenwirkungsgesetze.

Bei Gegenwart eines großen Überschusses von Alkali können wir annehmen, daß die Konzentration des Salzes derjenigen des Reduktionsmittels proportional ist, und man erkennt, daß die Geschwindigkeit diesem proportional ist. So war die Zeit für  $\gamma, 0,75 = 1 \cdot 3$  Min. mit  $0,05n - \text{NH}_2\text{OH}$  in  $0,144n - \text{NaOH}$  und mit  $0,01n$

—NH<sub>2</sub>OH in 0,087 *n* — NaOH, 6,5 Min. Die Hydrolyse ist augenscheinlich sehr groß, da bei *n*/100 Hydroxylamin einige 20 Moleküle von NaOH nötig waren, um sie zu unterdrücken.

Folglich nimmt die Geschwindigkeit schneller ab als die totale Konzentration. So wurde eine Lösung von *n*/20 Hydroxylamin in *n*/10 Alkali auf das doppelte Volumen verdünnt und man erhielt dieselbe Dichtigkeit in 2,0 und in 5,0 Minuten.

#### Der Entwicklungsmechanismus und die Geschwindigkeitsfunktion.

Es ist aus dem Gesetz der konstanten Dichtigkeitsverhältnisse<sup>20)</sup> und der Theorie heterogener Reaktionen abgeleitet worden, daß der Entwicklungsfaktor abhängt von der Diffusion in der Grenzschicht oder von dem Vorrat an reduzierendem Ion in nächster Nähe des belichteten Haloids. Unter gewissen Bedingungen war die Geschwindigkeit gegeben durch die Gleichung

$$\frac{dD}{dt} = K(D_{\infty} - D)$$

oder nach der Integration für  $\gamma$

$$\frac{1}{t} \log \gamma_{\infty} / \gamma_{\infty} - \gamma = K,$$

was für Eisensalze bestätigt wurde.

Diese Formel war für Hydroxylamin unter gewissen Bedingungen gültig. Vermöge der großen Reduktionsgeschwindigkeit erfolgt das Eindringen des Entwicklers nicht sehr schnell im Vergleich mit dem Prozeß in der Schicht, so daß konzentrierte Lösungen einige Tendenz zeigen, *K* zu verringern. Die am besten übereinstimmenden Resultate (Tab. V) wurden bei genügendem Überschuß des Reduktionsmittels oder Alkali, um die Hydrolyse zurückzudrängen, erhalten.

Tabelle V.

0,10 *n*-NH<sub>2</sub>OH in 0,016 *n*-NaOH

<i>t</i> (Min.)	$\gamma$	$K = \frac{1}{t} \log \frac{\gamma_{\infty}}{\gamma_{\infty} - \gamma}$
2,0	0,44	0,0490
2,5	0,53	0,0485
3,0	0,65	0,0510
4,0	0,85	0,0530
5,0	0,88	0,0450
6,0	0,06	0,0482
$\infty$	2,18	Mittel: 0,0491

Tabelle VI.

0,01 *n*-NH<sub>2</sub>OH in 0,184 *n*-NaOH

<i>t</i> (Min.)	$\gamma$	$K = \frac{1}{t} \log \frac{\gamma_{\infty}}{\gamma_{\infty} - \gamma}$
5,0	0,63	0,030
6,0	0,80	0,033
12,0	1,18	0,028
$\infty$	—	Mittel: 0,0303

Angenommen, daß die Hydrolyse vollständig zurückgedrängt war, so würde die Konzentration des reduzierten Ions  $\text{NHO}' = 0,016 n$  sein, so daß für  $n/10$  Hydroxylamin die Geschwindigkeit 0,306 war, im Vergleich zu 0,61 für Eisenoxalat. Ein anderer Vergleich, wo die Hydrolyse durch Überschuß von Alkali zurückgedrängt wäre, gab die in Tabelle VI angegebenen Resultate. Also  $K$  für  $n/10$   $\text{NH}_2\text{O}' = 0,303$  in guter Übereinstimmung mit den früheren Werten.

Die relativen Entwicklungsgeschwindigkeiten durch die Ionen  $\text{NH}_2\text{O}'$  und  $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2''$  verhalten sich wie 0,305 zu 0,061 oder wie 5 zu 1.

#### Innere Reibung der Lösung und Schnelligkeit der Entwicklung.

Hinzufügen von Alkohol zum Hydroxylaminentwickler zeigte, daß die innere Reibung der Lösung wenig oder gar keinen Einfluß auf die Entwicklung hatte. Der Entwickler war  $n/20$  Hydroxylamin in  $n/20$  NaOH:

	a) ohne Alkohol		b) mit 25% Äthylalkohol	
$t$ . . . . .	3,0	5,0	4,5	7,0
$\gamma$ . . . . .	0,50	0,77	0,75	0,92
	$K = 0,0375$		$K = 0,0375$	

Die Geschwindigkeit ist dieselbe. Nach Dunstan<sup>20)</sup> gibt die innere Reibung für Äthyl—Alkohol—Wasser Mischungen  $\eta = 0,00891$  für keinen Alkohol und  $\eta = 0,01851$  für 24,7 Gewichtsprozent Alkohol. Also hat das Verdoppeln der inneren Reibung keinen Einfluß auf die Entwicklungsgeschwindigkeit, was mit der Ansicht übereinstimmt, daß im allgemeinen der Eintritt oder die Geschwindigkeit des Eintritts des Entwicklers in die Schicht viel schneller erfolgt, als die Entwicklung selbst.

#### Äquivalente Entwicklungswerte der Alkalien.

Es wurden Versuche gemacht über die relativen entwickelnden Werte von Kalium-, Natrium- und Lithiumhydroxyd und Kaliumkarbonat. Für die angewandten Platten war der Wert  $\gamma_\infty = 2,50$ . Die Alkalilösungen wurden gegen normale Schwefelsäure titriert und für 100 cm<sup>3</sup> Entwicklungsmengen genommen, die 10 cm<sup>3</sup>  $n$ -Alkali äquivalent waren.



Der Entwickler war 5 cm<sup>3</sup> salzsaures *n*-Hydroxylamin, 10,0 cm<sup>3</sup> *n*-Alkali auf 100 cm<sup>3</sup> Wasser. Bei Kaliumkarbonat wurde die Salzsäure mit KOH gerade neutralisiert und dann wurden 10 cm<sup>3</sup> zweifach normaler Karbonatlösung hinzugegeben.

Für die drei kaustischen Alkalien wurden praktisch identische Werte für die Dichtigkeit bei derselben Entwicklungszeit erhalten, so daß die Geschwindigkeit für äquimolekulare Mengen dieselbe ist; d. h. die Entwicklungswerte der Alkalien sind identisch mit ihren basischen Affinitätskonstanten; die Wirkung hängt nur ab von der Konzentration der Hydroxylionen.<sup>30)</sup>

Tabelle VII.

NaOH			KOH			LiOH		
<i>t</i>	$\gamma$	<i>K</i>	<i>t</i>	$\gamma$	<i>K</i>	<i>t</i>	$\gamma$	<i>K</i>
2,0	0,43	0,040	2,0	0,54	0,058	2,0	0,56	0,055
3,0	0,83	0,062						
4,0	1,01	0,056	4,0	0,96	0,053	4,0	0,97	0,053
5,0	1,08	0,049						
$\infty$	2,50		$\infty$	2,50		$\infty$	2,50	
<i>K</i> = 0,052			<i>K</i> = 0,056			<i>K</i> = 0,054		

Die mit  $n/10$ -K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> erhaltenen Werte waren:

<i>t</i> (Minuten) . . . . .	12,5	21,5	25,0	45,0
$\gamma$ . . . . .	0,36	0,66	0,81	1,19
<i>K</i> . . . . .	0,0055	0,0062	0,0067	0,0062

Mittlerer Wert *K* = 0,0062.

Daraus ergibt sich:

$$0,05 \text{ } n\text{-KOH}; \quad K = 0,051$$

$$0,10 \text{ } n\text{-K}_2\text{CO}_3; \quad K = 0,0062.$$

Aus der Annahme, daß die Geschwindigkeit der Konzentration der OH-Ionen proportional ist, ist die Hydrolyse des Kaliumkarbonats in  $1/10$ -Normallösung auf 5,4% berechnet worden. Für Natriumkarbonate fand Shields<sup>31)</sup> durch Verseifung von Äthylacetat 3,2% und Koelichen<sup>32)</sup> erhielt 2,2%. Die alkalische Eigenschaft des Hydroxylamins selbst bringt einen Fehler in die angeführte Methode; aber das Resultat ist ausreichend, um zu zeigen, daß der Ent-

wicklungswert der Karbonate und ähnlicher Salze von der Hydrolyse und der dabei gebildeten Quantität von OH-Ionen abhängt.

### Hydrochinon.

Hydrochinon hat als Entwickler manche Eigenheiten; das Bild erscheint langsam, aber dann gewinnt es mit zunehmender Geschwindigkeit an Dichtigkeit. Die Geschwindigkeitsmessungen zeigen eine anfängliche Induktionsperiode, während in einigen Fällen, besonders beim Fehlen von Alkali, ein Rückgang der „Inertia“ stattfindet, indem der Wert von  $\log i$  den Eisenoxalatwert nicht erreicht bis zu einem vorgeschrittenen Stadium der Entwicklung, ein Effekt, der auch durch Herabsetzung der Temperatur unter den normalen Betrag von  $20^{\circ}$  erreicht werden kann.

Auch die Verzögerung durch Bromid ist groß, wie später gezeigt wird. Die Tatsachen weisen auf eine anfänglich geringe Reaktionsgeschwindigkeit hin, das Potential des Systems wächst in dem Maße wie metallisches Silber ausgeschieden<sup>33)</sup> und wie das erst gebildete Chinon durch Alkali und Sulfit zerstört wird. Einiger Schwierigkeit begegnet man daher, wenn man übereinstimmende und zuverlässige Messungen für geringe Entwicklungsgrade haben wollte, wo das Gesetz der konstanten Dichtigkeitsverhältnisse nicht immer erfüllt war. Folgende Daten wurden erhalten:

Tabelle VIII.

Die Konzentration von Alkali war konstant, die von Hydrochinon variabel.

$t$  = Zeit in Minuten.  $t_a$  = Zeit bis zum Erscheinen des Bildes.

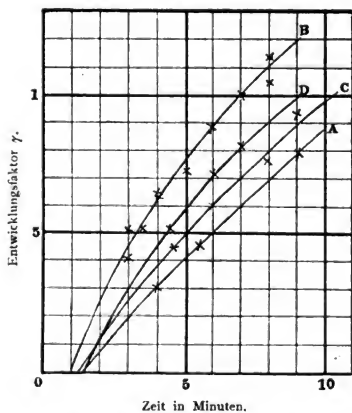
Konzentration des Hydrochinons	Konzentration des NaOH	Entwicklungsfaktor					$t_a$
0,015 n	0,0485 n	$t$	5,5	9,0			1,3
		$\gamma$	0,45	0,80			
0,025 n	"	$t$	3,0	4,0	5,0	8,0	1,0
		$\gamma$	0,515	0,645	0,735	1,15	
0,025 n	"	$t$	3,5	4,5	5,0	8,0	1,0
		$\gamma$	0,50	0,68	0,73	1,04	
0,050 n	"	$t$	3,0	4,0	6,0	7,0	1,0
		$\gamma$	0,41	0,66	0,89	1,00	
0,100 n	"	$t$	4,0	4,5	6,0	8,0	1,3
		$\gamma$	0,34	0,45	0,61	0,76	
0,200 n	"	$t$	4,5	7,0			1,5
		$\gamma$	0,515	0,835			

Tabelle IX.

Konzentration von quinol konstant auf 0,025 *n* und 0,100 *n*.

Konzentration des Hydrochinons	Konzentration des NaOH	Entwicklungsfaktor					$t_a$
0,025 <i>n</i>	0,194 <i>n</i>	$t$	4,0	7,0			0,95
		$\gamma$	0,65	1,00			
0,025 <i>n</i>	0,097 <i>n</i>	$t$	4,0	5,0	6,0	8,0	1,00
		$\gamma$	0,50	0,685	0,87	1,03	
0,025 <i>n</i>	0,0485 <i>n</i>	$t$	3,5	4,5	5,0	8,0	1,00
		$\gamma$	0,50	0,68	0,73	1,04	
0,025 <i>n</i>	0,0194 <i>n</i>	$t$	14,0	17,0	21,0	31,0	3,00
		$\gamma$	0,48	0,73	0,79	1,15	
0,100 <i>n</i>	0,0194 <i>n</i>	$t$	11,0	15,0	20,0	26,0	2,51
		$\gamma$	0,44	0,69	0,875	1,04	
0,100 <i>n</i>	0,097 <i>n</i>	$t$	2,0	3,0	4,0	6,0	0,51
		$\gamma$	0,54	0,85	1,00	1,23	
0,100 <i>n</i>	0,0485 <i>n</i>	$t$	4,0	4,5	6,0	8,0	1,3
		$\gamma$	0,34	0,45	0,61	0,75	

Figur 2.

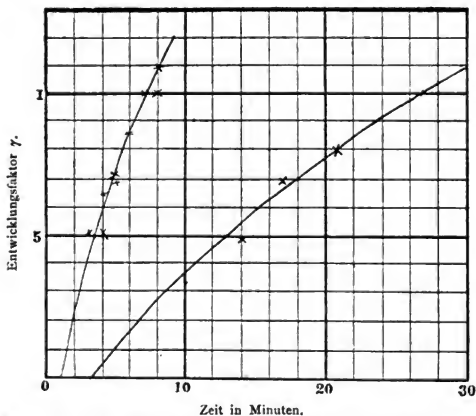


- A.  $n/20$  Natriumhydroxyd,  $n/65$  Hydrochinon  
 B.  $n/20$  "  $n/40$  "  
 C.  $n/20$  "  $n/10$  "  
 D.  $n/20$  "  $n/5$  "

Die Versuche mit konstantem Gehalt an  $n/20$  Alkali und wachsendem an Hydrochinon geben ein eigentümliches Resultat; bis zu  $n/40$  Hydrochinon ist die Geschwindigkeit der Konzentration dieses Stoffes proportional, aber bei  $n/40$  wird ein Maximum erreicht. Der Faktor für  $n/20$  Hydrochinon ist derselbe;  $n/10$  gibt einen niedrigeren Wert und  $n/5$  einen niedrigeren Wert als  $n/20$ , aber einen größeren als  $n/40$ .

Verhältnis der Geschwindigkeit zur Alkalikonzentration. Bei  $n/40$  Hydrochinon und Anwachsen von Alkali bis zu  $n/20$  wuchs die Geschwindigkeit in einem etwas größeren Verhältnis als die Konzentration, aber sie erreicht ein Maximum für ein Mol. Hydrochinon auf zwei Mol. Alkali; dies stimmt mit der Ansicht überein, daß das entwickelnde Ion das von dem zweibasischen Salz  $C_6H_4(ONa)_2$  gebildete Ion  $C_6H_4O_2^{''}$  ist, aber die Tatsache, daß

Figur 3.



$n/40$  Hydrochinon in  $n/50$ ,  $n/20$ ,  $n/10$ ,  $n/5$  Natriumhydroxyd.

weiteres Hinzufügen von Alkali keinen Einfluß auf die Geschwindigkeit hat, scheint zu zeigen, daß die Hydrolyse gering ist. Dies ist überraschend, da Hydrochinon eine sehr schwache Säure ist.<sup>34)</sup> Sein Verhalten ist ähnlich einer Pseudosäure,<sup>35)</sup> d. h. einer schwachen Säure, deren Salze abnorm geringe Hydrolyse zeigen. Nach

Hantzsch ist dies das Charakteristikum einer tautomeren Änderung in dem Säuremolekül, und es ist interessant, das Baly und Ewbank dem Hydrochinon auf Grund des Studiums seines Absorptionsspektrums Tautomerie beilegen.

#### Die Geschwindigkeitsfunktion.

Für die normale Periode stimmen die Resultate ziemlich gut mit der Exponential-Formel.

Tabelle X.  
0,025 *n*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub> in  
0,0485 *n*-NaOH

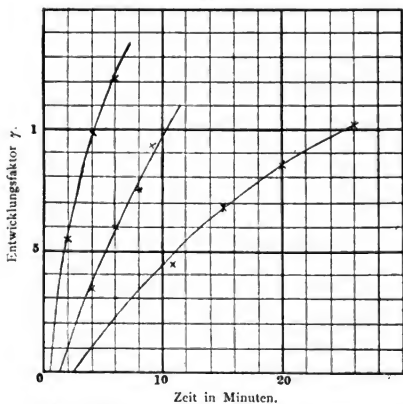
<i>t</i> (Min.)	$\gamma$	$K = \frac{1}{t} \log \frac{\gamma \infty}{\infty - \gamma}$
3,0	0,51	0,038
3,5	0,50	0,033
4,0	0,65	0,038
4,5	0,68	0,036
5,0	0,73	0,036
8,0	1,10	0,038
$\infty$	2,18	$K = 0,0365$

Für 0,10 *n*-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub> mit maximalem  
Alkaligehalt  $K = 0,146$ .

Tabelle XI.  
0,10 *n*-Hydrochinon in  
0,097 *n*-Alkali

<i>t</i>	$\gamma$	$K$
2,0	0,54	0,062
3,0	0,85	0,071
4,0	1,00	0,066
6,0	1,23	0,060
$\infty$	2,18	Mittel: 0,065

Figur 4.



*n*,10 Hydrochinon in *n*,50, *n*,20, *n*,10 Natriumhydroxyd.

$n/10$  Hydrochinon in  $n/20$ ,  $n/50$ ,  $n/10$  Natriumhydroxyd. Bei zwei Mol. in  $n/5$  Alkali ist  $K = 0,130$  in hinreichend guter Übereinstimmung. Mit Eisenoxalat verglichen, haben wir für  $n/10$  Lösung  $K$  (Hydrochinon) =  $0,146$ ,  $K$  (Eisenoxalat) =  $0,061$  oder pro Grammolekel ist die Geschwindigkeit bei Hydrochinon =  $2,4$ .

Tabelle XII. Einfluß der Temperatur.

Bei  $11,0^{\circ}$ ,  $0,05 n$  Hydrochinon in  $0,485 n$ -Alkalo.

8 Minuten	$\gamma = 0,483$	$\log t = 1,55$
13 "	$\gamma = 0,750$	$\log t = 1,30$
$\infty$ "	$\gamma = 2,18$	$\log t = 1,25$

$K$  bei  $20^{\circ} = 0,036$ ,  $K$  bei  $11^{\circ} = 0,0138$ , also der Temperaturkoeffizient für  $10^{\circ}$ ,  $\frac{K + 10^{\circ}}{K} = 2,8$ . Der angedeutete Rückgang in der „Inertia“ bei  $11^{\circ}$  zeigt eine geringe freie Energie der Reaktion an.

*p*-Amidophenol wird photographisch als „Rodinal“ gebraucht. Für diese Versuche wurde das salzsaure Salz angewendet; es wurde rein dargestellt durch Fällen mit reiner starker Salzsäure und im Vakuum über Kalk getrocknet. *p*-Amidophenol ist ein amphoterer Elektrolyt, ähnlich dem Hydroxylamin und seine Salze mit starken Säuren können mit NaOH titriert werden; man gebraucht Phenolphthalein als Indikator. Die Charakteristika des Amidophenols bei der Entwicklung sind gerade denen des Hydrochinons entgegengesetzt. Das Bild erscheint schnell, da es in den tieferen Tönen nicht zurückbleibt, so daß das Gesetz der konstanten Dichtigkeitsverhältnisse von Anfang an befolgt wird, aber die Geschwindigkeit nimmt sehr schnell vom Anfang an ab, und der Verlauf der Reaktion verändert sich etwas mit der Verdünnung und Zusammensetzung der Lösung, so daß vergleichbare Geschwindigkeitsmessungen nicht erhalten werden können.

Tabelle XIII. Wirkung von Alkali.

Konzentration des Amidophenol	Konzentration des Alkali	Entwicklungsfaktor					
		<i>t</i>	1,0	2,0	3,0	5,0	$\infty$
0,020 "	0,0150 "	$\gamma$	0,297	0,43	0,64	0,865	2,18
		<i>t</i>	0,50	1,0	2,0	5,0	
0,020 "	0,025 "	$\gamma$	0,27	0,46	0,68	1,03	
		<i>t</i>	0,50	2,0	4,0	8,0	
0,050 "	0,050 "	$\gamma$	0,42	0,79	1,25	1,50	
		<i>t</i>	0,50	1,0	2,0	4,0	6,0
0,050 "	0,020 "	$\gamma$	0,32	0,63	1,00	1,10	1,32
		<i>t</i>					

## Wirkung der Verdünnung.

Konzentration des Amidophenol	Konzentration des Alkali	Entwicklungsfaktor				
0,10 n	0,10 n	<i>t</i>	1,0	2,0	3,0	6,0
		$\gamma$	0,79	1,25	1,60	1,80
0,05 n	0,05 n	<i>t</i>	0,50	2,0	4,0	8,0
		$\gamma$	0,42	0,79	1,25	1,50
0,025 n	0,025 n	<i>t</i>	0,50	1,0	2,0	5,0
		$\gamma$	0,27	0,50	0,70	1,04

## Wirkung der Temperatur.

0,05 n-Amidophenol in 0,02 n-Alkali.

Bei 11°	<i>t</i>	1,5	3,0	log <i>i</i> = 1,20
	$\gamma$	0,62	0,81	
Bei 20°	<i>t</i>	0,50	2,0	log <i>i</i> = 1,20
	$\gamma$	0,32	0,63	

Aus diesen Daten ersieht man, daß die Geschwindigkeit annehmend proportional ist der Konzentration des Alkali und nahezu umgekehrt proportional dem Volumen, wenn Alkali und Reduktionsmittel in äquimolekularen Verhältnissen vorhanden sind, während der Temperaturkoeffizient  $\frac{\Lambda + 10^0}{K} = 1,5$  ist.

Tabelle XIV.

Zeit des Sichtbarwerdens und der Konzentration.

Folgende Resultate sind für eine äquimolekulare Mischung erhalten worden:

$T_a$ in Sekunden	Volumen	$T_a/V$	Konzentration
5,0	1,0	5,0	$n/20$
10,3	2,0	5,15	$n/40$
21,0	4,0	5,25	$n/80$
39,6	8,0	4,90	$n/160$
81,0	16,0	5,08	$n/320$
247,4	32,0	7,75	$n/640$

Die anfängliche Geschwindigkeit ist der Konzentration bis zu  $n/400$  abwärts proportional, dann nimmt sie schneller ab.

Die Geschwindigkeitsfunktion. Die Geschwindigkeit nimmt sehr schnell mit der Zeit ab, und die Exponentialformel gilt nur für einen kurzen ersten Zustand. Aber solange der Dichtigkeitsfaktor konstant ist, scheint es als ob die Entwicklung immer die-

selbe Funktion der Dichtigkeit des Bildes ist. Die Abweichung scheint in folgendem seinen Grund zu haben. Die Schnelligkeit der Reduktion bei der Entwicklung der Schicht ist so groß, daß sie ebenso schnell oder schneller verläuft als das Eindringen des Entwicklers, so daß die Konzentration des Entwicklers beständig erniedrigt wird. Einen Vergleich mit Eisenoxalat macht der Umstand etwas schwierig, da der Faktor sich ändert.

Nehmen wir für dynamische Zwecke eine Anfangs- oder Maximalgeschwindigkeit, so haben wir für  $\gamma$  0,5 bei 20°,

$$K \text{ für } 0,02 \text{ } n\text{-Amidophenol} = 0,110$$

$$K \text{ „ } 0,10 \text{ „ „ „ } = 0,550$$

$$K \text{ „ } 0,10 \text{ „ Eisenoxalat} = 0,061$$

Amidophenol entwickelt also pro Grammolekül neunmal so schnell wie das Oxalat.

Methyl-*p*-amidophenol („Metol“) wird in der Form seines Sulfates angewandt ( $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_3$ ),  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Messungen bei 20° für 0,05 *n*-Metol in 0,02 *n*-Alkali gaben:

$$\gamma \text{ } 0,33, 0,44, 0,55, 0,72; t = 0,5, 1,0, 2,0.$$

Mit „Rodinal“ verglichen ergab sich meist dieselbe Geschwindigkeit,  $K$  für *n*/10-Metol = 0,53. Der Temperaturkoeffizient  $\frac{K^{+10^\circ}}{K}$  war 1,20.

#### Affinität, Reduktionspotential und Bromidempfindlichkeit.

Die Geschwindigkeitskonstante ist kein Maß für die Affinität einer Reaktion und besonders bei heterogenen Systemen eine Frage der Diffusion. Bei Reduktionen ist das wirkliche Maß der Affinität des Reduktionsmittels sein Reduktionspotential.<sup>38)</sup>

Wir haben für die Entwicklung die allgemeine Gleichung  $K'' + \text{Ag} \rightleftharpoons K' + \text{Ag}$  und beim Gleichgewicht  $[K''][\text{Ag}] = K[K[\text{Ag}]]$ ; die freie Energie ist durch den Ausdruck gegeben:

$$F = RT \log \frac{[K''][\text{Ag}]}{[K][\text{Ag}]}$$

Trennen wir die Faktoren, so wird das Potential eines Ions  $K''$ , das in den höheren Oxydationszustand  $K'$  übergeht, gegeben durch die Form  $A = RT \log \frac{[K'']}{[K]}$ , was sein Reduktionspotential mißt.<sup>40)</sup> Wenn der Wert  $[K'']/[K]$  nicht solch eine Grenze erreicht, daß er  $[\text{Ag}]/[\text{Ag}]$  unter einen gewissen Wert treibt, so daß metallisches Silber niedergeschlagen wird, so ist das Reduktionsmittel zu schwach, um als



Entwickler wirken zu können. Da nun für dieselbe Exposition [Ag konstant ist, hängt dieser Minimalwert von [Ag<sup>+</sup> und füglich von der Konzentration der Hallogen-Ionen wie auch von deren Natur ab, so daß stärkere Reduktionsmittel für Brom- als für Chlorsilberplatten erforderlich sind.

#### Abhängigkeit des Reduktionspotentials von der Konzentration und dem Alkaligehalt.

Wo, wie bei alkalischer Entwicklung, das Reduzierende das Anion einer schwachen Säure ist, wächst seine Konzentration durch Erhöhung der Konzentration sowohl des Alkali als auch der Säure, und also auch sein Reduktionspotential.

Aber infolge gewisser Nebenreaktionen kann das Alkali das Reduktionspotential weiter erhöhen und die reduzierende Säure es herabsetzen; durch das Hinzufügen des primären Oxydationsproduktes würde, in Übereinstimmung mit dem Vorgehenden das Reduktionspotential und die freie Energie abnehmen. Aber Alkali entfernt das Oxydationsprodukt, welches unter den Entwicklungsbedingungen (Teil I) nicht mehr beständig ist. Wenn deshalb das Säurereduktionsmittel in solchem Überschuß vorhanden ist, daß die Konzentration der OH-Ionen beträchtlich herabgesetzt wird, so kann es die freie Energie der Reduktion vermindern und so eine Verzögerung der Entwicklung verursachen. Man wird erkennen, daß es nicht möglich ist, auf elektrischem Wege das Reduktionspotential organischer Reduktionsmittel in alkalischer Lösung zu bestimmen, und das wurde experimentell nachgewiesen.

In Übereinstimmung mit Fredenhagen<sup>42)</sup> ist das Potential eines reduzierenden Agens unbestimmt, wofern nicht eine bestimmte Konzentration eines Oxydationsproduktes vorhanden ist<sup>43)</sup>. Abegg schlug vor die reduzierende Energie eines Entwicklers durch die Konzentration von Bromid, das gerade die Oberhand gewinnen könne, zu bestimmen. Diese statische Methode kann jedoch für organische Reduktionsmittel aus den früher auseinandergesetzten Gründen nicht angewandt werden.

Eine dynamische Methode ist vorzuziehen, da die praktisch entwickelnde Energie eine Funktion des natürlichen Potentials, wie oben erklärt, und der Beständigkeit oder der Zeit des Bestehens des Oxydationsproduktes ist. Die angewandte Methode sollte die Verminderung der bei einem gegebenen Entwicklungszustand für

eine gegebene Bromidkonzentration hervorgebrachten Dichtigkeit bestimmen und sie mit der für Eisenoxalat vergleichen. Für dieses waren die numerischen Werte bekannt.<sup>44)</sup>  $\Delta D$ , die konstante Verminderung, ist proportional der Konzentration der Br-Ionen und umgekehrt proportional der Zeit der Entwicklung.

$\Delta D = a[\text{Br}]/t$  für Eisenoxalat, während

$$t = \frac{\log \gamma x - \log(\gamma x - \gamma)}{K}$$

Wenn also die Verminderung mit dem anderen Entwickler gemessen wird, dann kann die Konzentration des Bromids, die notwendig ist, um mit Eisenoxalat dieselbe Depression bei demselben Entwicklungsgrad  $\gamma$  hervorzubringen, berechnet werden, und dies gewährt einen zahlenmäßigen Vergleich der entwickelnden Energie gegenüber Eisenoxalat. Die Ergebnisse sind folgende:

Eisenoxalat. — Platten A.  $K = 0,061$ ,  $\gamma x = 2,18$ .

Verminderung bei 3 Min. Entwicklung, nach den Kurven:

$$\Delta D = \gamma(\log i_0 - \log i) = 0,645(1,45 - 1,25) = 0,129 \text{ in } n/200 \text{ Bromid.}$$

Hydroxylamin:

$$\Delta D = \gamma(\log i_0 - \log i) = 0,645(1,45 - 1,25) = 0,129 \text{ in } n/200 \text{ Bromid.}$$

Eisenoxalat. — Reihe B.  $K = 0,046$ ,  $\gamma x = 2,50$ .

Verminderung bei 3 Min. Entwicklung  $n/100$  Bromid.

$$\Delta D = \gamma(\log i_0 - \log i) = 0,74(1,80 - 1,25) = 0,410 \text{ bei } \gamma = 0,74.$$

Hydrochinon. — 4 Min. in  $n/20$  Hydrochinon und  $n/100$  Bromid.

$$\Delta D = 0,85(2,25 - 1,55) = 0,595 \text{ bei } \gamma = 0,85.$$

6 Min.:

$$\Delta D = 0,97(1,60 - 1,25) = 0,340 \text{ bei } \gamma = 0,97.$$

*p*-Amidophenol. — 3 Min. in  $n/20$  *p*-Amidophenol.

$$\Delta D = 0,64(1,40 - 1,20) = 0,128 \text{ bei } \gamma = 0,64.$$

Wenn wir diese Resultate mittels der angegebenen Formeln verwenden, so erhalten wir den Wert von  $[\text{Br}'$ , der dieselbe Verminderung mit Eisenoxalat hervorbringt, wie für den in Frage stehenden Entwickler. Es ergeben sich folgende Daten:

Bromidkonzentrationen, die dieselbe Depression wie mit Eisenoxalat hervorbringen:

$\text{FeC}_2\text{O}_4$ ,  $0,010n$  KBr;

$\text{NH}_2\text{OH}$ ,  $0,0113n$  KBr;

$\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2(p)$ ,  $0,0052n + 0,0073n$  bei 34 und 40<sup>o</sup>/<sub>10</sub> relativer Entwicklung;

$\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH}(p)$ ,  $0,034n$ .

Diese Zahlen drücken die relativen reduzierenden Energien der Entwickler, verglichen mit Eisenoxalat, aus. Man erkennt, daß Rodinal der am meisten energische und Hydrochinon der am wenigsten energische ist.

### Zusammenfassung.

Die vollständigen Resultate können numerisch, wie folgt, geordnet werden:

$K$  = Entwicklungsgeschwindigkeit in  $n/10$  Lösung bei  $20^\circ$ .

$R$  = Reduzierende Kraft, d. h. die Auswahl der Mol.-Silberbromid, die durch 1 Mol. des Reduktionsmittels reduziert werden.

$E$  = Wirkungsfähigkeit oder Geschwindigkeit verglichen mit Eisenoxalat, dividiert durch die reduzierende Kraft.

$TC$  = Temperaturkoeffizient oder  $K + 10^\circ/K$ .

$F$  = Energie, d. h. Konzentration von Bromid, die dieselbe Verzögerung hervorbringt, wie  $n/100$  Bromid bei Eisenoxalat.

Entwickler	$R$	$K$	$E$	$TC$	$F$
Eisenoxalat $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ "	1	0,061	1,00	1,70	0,01 $n = 1,00$
Hydroxylamin $\text{NH}_2\text{O}$	1	0,305	4,0	2,10	0,0113 $n = 1,13$
Hydrochinon $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$ "	2	0,146	1,2	2,80	0,0052 $n = 0,52$ 0,0073 $n = 0,73$
$p$ -Amidophenol $\text{C}_6\text{H}_4\text{<NH'}$	(2) <sup>4b</sup>	0,550	4,5	1,5	0,034 $n = 2,4$
Methyl- $p$ -amidophenol $\text{C}_6\text{H}_4\text{<N-CH}_3'$	(2) <sup>4b</sup>	0,500	4,4	1,25	—
Wasserstoffsperoxyd $\text{O}_2\text{H'}$	1	—	—	—	—

Zum Schluß erlaubt sich der Verfasser Herrn Professor W. Ramsay für sein Interesse an diesen Untersuchungen seinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

### Anmerkungen.

- 1) Instruction in Photography 8. 19.
- 2) Abegg, Eders Jahrb. 1904. 1—5. — Eder, Handbuch III. 307. 1903.
- 3) Phot. Journ. 22. 194. 1892.
- 4) Eders Handb. III. 312. 1903.
- 5) Proc. Roy. Soc., Serie A, 74. 448. 1905.
- 6) Trans. Chem. Soc. 83. 1394. 1903.
- 7) Berthelot, Ann. Chim. Phys. [V], 10. 433. 1877.

- 8) Tanatar, Zeitschr. physikal. Chem. **40**, 475. 1902.  
 9) Winkelblech, Zeit. phys. Chem. **36**, 550. 1901. — J. Walker, Proc. Roy. Soc., Serie A, **73**, 155. 1904.  
 10) Proc. Roy. Soc., Serie A, **74**, 451. 1905.  
 11) Trans. Chem. Soc. **74**, 1324. 1901.  
 12) Calvert, Zeit. phys. Chem. **38**, 513. 1901.  
 13) Ann. Chem. Phys. **9**, 314. 1818.  
 14) Compt. rend. **132**, 897. 1901.  
 15) Amer. Chem. J. **29**, 397. 1903 und **29**, 563. 1903.  
 16) Ber. **34**, 349. 1901.  
 17) Carrara u. Brighenti, Gazzetta chim. **33**, 362. 1903.  
 18) Andresen, Eders Jahrb. f. Phot. **1899**, 140.  
 19) Diese Zeitschrift, **2**, 5. 1904.  
 20) Diepolder, Ber. **35**, 2816. 1902.  
 21) Bigelow, Zeitschr. phys. Chem. **27**, 585. 1898. — S. W. Young, Amer. Chem. J. **28**, 391. 1902.  
 22) Hantzsch, Ber. **32**, 576. 1899.  
 23) Andresen findet also red. Kraft **1**, 7.  
 24) Über Oxydation mit Silberoxyd siehe Willstätter und Pfannenstiel, Ber. **37**, 4605. 1904.  
 25) Proc. Roy. Soc., loc. cit.  
 26) Trans., loc. cit.  
 27) J. Walker, Zeit. phys. Chem. **4**, 319. 1899.  
 28) Proc. Roy. Soc. **74**, 448. 1905.  
 29) Trans. Chem. Soc. **85**, 817. 1904.  
 30) Nernst, Theoretische Chemie, **4**. Aufl., 512.  
 31) Zeit. phys. Chemie **12**, 167. 1893.  
 32) Ebendort **33**, 173. 1900.  
 33) Trans. Chem. Soc. **87**, 1311. 1904.  
 34) R. Bader, Zeit. phys. Chem. **6**, 291. 1889.  
 35) Hantzsch, Ber. **32**, 576. 1899.  
 36) Trans. Chem. Soc. **87**, 1354. 1905.  
 37) Proc. Roy. Soc., Serie A, **76**, 228. 1905.  
 38) Fredenhagen, Zeit. anorg. Chem. **29**, 396. 1902.  
 39) Trans. Chem. Soc. **87**, 1310. 1905.  
 40) Peters, Zeit. phys. Chem. **26**, 193. 1898.  
 41) Trans. Chem. Soc. **87**, 1325. 1905.  
 42) Loc. cit.  
 43) Eders Jahrb. f. Phot. **1904**, L.  
 44) Trans., loc. cit.  
 45) Ändert sich mit der Konzentration von **1** zu **2**.

London, Chem. Dep. Univ. Coll.

## Die Warnerkesche Modifikation des Herschel-Effektes und die Bereitung der Substanz des latenten Bildes.

Von

A. P. H. Trivelli.

Die Warnerkesche Modifikation des Herschel-Effektes wurde schon in meiner Arbeit: „Beitrag zur Kenntnis des Solarisationsphänomens und weiterer Eigenschaften des latenten Bildes“<sup>1)</sup> wie folgt beschrieben:

„Wurde eine Platte mit einem Stift, ohne die Gelatine zu schädigen, unter Druck beschrieben, danach belichtet und dann wieder in derselben Weise an einer andern Stelle beschrieben, dann erschien das vor dem Belichten Geschriebene hell auf einem dunkeln Hintergrunde und das nach dem Belichten Geschriebene kam z. T. gar nicht zum Vorschein oder dunkler als der Hintergrund.“

Wir haben hier also die Erscheinung, daß Licht wohl imstande ist, die durch Druck verursachte Entwickelbarkeit der Platte zu vernichten, aber daß umgekehrt Druck nicht imstande ist, die durch Belichtung erhaltene Entwickelbarkeit der Platte zu vermindern. Der Druck scheint also analog den Röntgenstrahlen auf die belichtete photographische Platte einzuwirken, wie aus den Untersuchungen von P. Villard,<sup>2)</sup> R. Luther und W. A. Uschkoff<sup>3)</sup> und R. W. Wood<sup>4)</sup> hervorgeht. Diese Erscheinung konnte nicht dadurch erklärt werden, daß man das  $\alpha$ -Silbersubhaloid als unempfindlich für die Einwirkung der Röntgenstrahlen betrachtet, da diese an und für sich schon imstande sind Solarisation zu verursachen, nach meiner Theorie also eine weitere Zersetzung des Keimes in  $\beta$ -Silbersubhaloid bewirken.<sup>5)</sup> Die für jene Erscheinung zutreffende Erklärung könnte man demzufolge auch der Warnerkeschen Modifikation des Herschel-Effektes geben, wenn mit Druck allein Solarisation zu erhalten wäre.

Es ist mir aber nicht gelungen durch fortwährenden statischen Druck eine Abnahme der durch Druck verursachten Entwickelbarkeit zu beobachten. Von K. Schaum<sup>6)</sup> wurde schon früher auf die große Unempfindlichkeit der photographischen Platten gegen statischen Druck und auf die sehr energische Wirkung des

scherenden Zwanges hingewiesen. In der Voraussetzung, daß der ausgeübte Druck nicht genügend war, ist von mir der folgende Versuch gemacht worden:

Die Emulsion einer Agfa Diapositivplatte wurde durch Befuchtung mit nachherigem Abkratzen vom Glase entfernt, geschmolzen und von neuem auf ein Stück Pergamentpapier gegossen und getrocknet. Darüber wurde ein anderes Stück Pergamentpapier gelegt und das Ganze in der Dunkelkammer durch kräftige Hammerschläge einem Druck ausgesetzt. Ein Teil dieses Papierfilms abgeschnitten und bei Tageslicht besehen, zeigte sichtbare Zersetzung. Der Rest des Films wurde nicht in der üblichen Weise entwickelt, da durch den weit vorgerückten Zersetzungszustand die Silberhaloidkörner durch Silbersubhaloid umhüllt sein können, wodurch die Nahrungssubstanz für die Entwicklung eingeschlossen ist, so daß, wie K. Schaum<sup>6)</sup> auch wirklich beobachtete, Erscheinungen auftreten könnten, die der Sabatierschen Polarisation<sup>7)</sup> entsprechen, welche scheinbar auf Solarisation deuten würden. Darum wurde „physikalisch“ entwickelt mit primärer Fixierung nach dem von R. Neuhauss<sup>8)</sup> modifizierten Rezept Wellingtons<sup>9)</sup>. Um das eventuell gebildete  $\beta$ -Silbersubhaloid möglichst wenig zu zersetzen, wurde möglichst kurz in einer neutralen Natriumthiosulfatlösung (1:10) fixiert. (Da durch diese Behandlung eine solarisiert belichtete Kontrollplatte nach sekundärer Entwicklung polarisiert erschien, kann man schließen, daß keine totale Zersetzung des  $\beta$ -Silbersubhaloids stattfindet, wenn dies nicht in zu geringer Menge vorhanden ist.) Der mit Druck behandelte Papierfilm ergab aber nach sekundärer Entwicklung nur eine Zunahme der Entwickelbarkeit; nirgends trat Verringerung bei Druckvermehrung auf. Hieraus kann man also schließen, daß das  $\alpha$ -Silbersubhaloid dem Druck gegenüber sehr unempfindlich ist, womit die Warnerkesche Modifikation des Herschel-Effektes erklärt ist.

Während die Silbersubhaloide, soweit bis heute bekannt, in ihrem chemischen Verhalten gegenseitig geringe Unterschiede zeigen, treten dagegen einige physikalische Eigenschaften mit großen Unterschieden in den Vordergrund.

Dies hat sich schon bei ihrem Absorptionsspektrum und bei ihrer Keimeigenschaft herausgestellt, wie in meiner obengenannten Arbeit gezeigt worden ist. Bei der Warnerkeschen Modifikation des Herschel-Effektes begegnet man von neuem großen Unterschieden in der Druckempfindlichkeit zwischen dem Silberhaloid

und dem  $\alpha$ -Silbersubhaloid (ein eventuelles Zwischenprodukt verhält sich wie das Silberhaloid). Hierdurch wird zugleich ein Mittel an die Hand gegeben, das  $\alpha$ -Silbersubhaloid zu bereiten. Bis jetzt habe ich dies versucht mit dem Bromid und dem Jodid. Zur Absorption des freigewordenen Halogens wurde das Silberhaloid mit einer gesättigten Silbernitratlösung gemischt. Zur Erhöhung der Labilität wurde das Silberhaloid mit einem Übermaß an Kaliumhaloid niedergeschlagen und durch langdauernde Erhitzung mit Ammoniak gereift. Der Druck wurde durch starke Reibung in einem Mörser zustande gebracht. Es stellte sich heraus, daß das Jodid leichter zu zersetzen war als das Bromid. Man beschleunigt den Prozeß erheblich durch Temperaturerhöhung. Bei ungefähr  $80^{\circ}\text{C}$  wurde das Silberjodid schon durch einen geringen Druck zersetzt. Es scheint mir nicht unmöglich, daß auf gleichem Wege durch geeignetere Apparate, als die waren, über welche ich verfügte, die Substanz des latenten Bildes in viel reinerem Zustande zu erhalten ist.

In dem reinsten Zustande, welchen ich erhielt, war die Farbe des Bromids blattgrün, die des Jodids ein wenig dunkler, also in vollkommenem Einklang mit der Folgerung meiner Theorie des latenten Bildes, welche vorhersagte, daß die maximale Absorption im Roten liegen müßte. Die erwähnte außergewöhnlich hohe Lichtempfindlichkeit des Präparates mit einem chemischen Sensibilator war vorzüglich an dem  $\alpha$ -Silbersubjodid zu beobachten. Bei schwachem Dämmerlicht wurden sichtbare Mengen fast unmittelbar zersetzt, während bei absoluter Finsternis durch Reibung das  $\alpha$ -Silbersubjodid immer in zunehmender Menge erhalten wurde. Bei gewöhnlichem Tageslicht war es überhaupt nicht möglich, auch selbst unmittelbar nach einer Reibung in dem Mörser die grüne Farbe der Substanz wahrzunehmen. Daß man es hier wirklich mit einer photochemischen Zersetzung des  $\alpha$ -Silbersubjodids zu tun hat und weniger mit einer Oxydation durch das Silbernitrat, was nach den Versuchen von M. Carey Lea<sup>10)</sup> und Lüppo-Cramer<sup>11)</sup> möglich sein kann, stellte sich dadurch heraus, daß nach Auflösung des Präparates in Natriumthiosulfatlösung ein schwarzes Residuum zurückblieb. Auch trat durch die Zersetzung nicht die ursprüngliche Farbe des Silberjodids auf, sondern die Masse färbte sich grau.

Die Bereitung eines lichtbeständigeren Präparates durch nicht völliges Entfernen des freigewordenen Halogens, so daß also die umgekehrten Reaktionen das photochemisch gebildete  $\beta$ -Silbersubhaloid wieder unmittelbar in  $\alpha$ -Silbersubhaloid umwandeln, ist eben-

falls von mir versucht worden. Notwendigerweise darf dann kein chemischer Sensibilator mit dem Haloid in Berührung sein. Der Druckversuch ist hierfür weniger geeignet, d. h. in der Weise wie er mit den mir zur Verfügung stehenden primitiven Apparaten nur ausgeführt werden konnte. So ergab obenerwähnter Versuch mit dem Hämmern des Papierfilms nicht die grüne Farbe des mit einem chemischen Sensibilator bereiteten Präparates, vielmehr war dieselbe grau. Vermutlich mischt sich die intensiv braunrote Farbe des freigewordenen Broms mit dem Grünen des  $\alpha$ -Silbersubbromids, so daß man eine geringere Menge freien Halogens im Präparate haben muß, um die grüne Farbe hervortreten zu lassen. (Diese Auffassung ist in Übereinstimmung mit den Angaben von H. Scholl<sup>12</sup>), der beim Jodsilber beobachtete, daß bei Gegenwart von Jod die „Trübung“ im Lichte schneller verläuft.) Der von O. Wiener<sup>13</sup>) gewiesene Weg der mechanischen Farbenanpassung gibt viel bessere Resultate. Das Bromsilber wurde mit einem Überschuß an Kaliumbromid niedergeschlagen und ein wenig gereift. Durch Exposition unter grünem Licht mit einem Lichtfilter, wofür das grüne Filter der Dreifarbenphotographie sehr geeignet ist (ich gebrauchte dasjenige von A. Mieth), erlangt das noch feuchte Silberbromid eine grüngelbe Farbe, welche vom Lichte weniger schnell verändert wird. Silberbromid mit einem Überschuß an Silbernitrat niedergeschlagen, ergab auf dieselbe Weise behandelt dagegen sehr rasch eine graugrüne Farbe, was also auf eine partielle weitere Zersetzung des  $\alpha$ -Silbersubbromids hindeutet.

Wenn das freigewordene Halogen sehr schwer zu entfernen ist, wie im Inneren größerer Silberhaloidkristalle, oder wegen des hohen Atomgewichts weniger diffundiert, wie das Jod, so kann durch gewöhnliches Tageslicht der Gleichgewichtszustand zwischen den progressiven und regressiven Reaktionen so rasch erreicht sein, daß das grüne  $\alpha$ -Silbersubhaloid in sichtbaren Mengen auftritt. So ist es allgemein bekannt, daß das reine Silberjodid am Lichte tiefolivgrün anläuft und daß eine Anzahl Argyriten unter der grauen Oberfläche der Kristalle eine grüne Farbe zeigen.

Sieht man die Literatur hinsichtlich der Bildung der Silber-subhaloide durch, dann stellt sich heraus, daß schon öfters die Substanz des latenten Bildes bereitet ist, ohne daß man sich davon bewußt war, diese für die Photographie so bedeutende Substanz in Händen zu haben. Außer bei den Photochromien nach dem Seebeck-Poitevinschen Prinzip, ist der Druckversuch M. Carey



Leas<sup>14)</sup> von Bedeutung. Dieser Autor setzte reines Brom- und Chlorsilber zwischen Platinplatten in einer Presse dem Druck von 500 Meterzentnern pro Quadratzoll während 24 Stunden aus und erhielt dadurch ein grünschwarzes Präparat. Durch die lange Dauer der Druckaussetzung kann das freigewordene Halogen partiell diffundieren, wodurch vermutlich die grüne Farbe des  $\alpha$ -Silbersubhaloids teilweise zum Vorschein kommt. Hiermit scheint mir die wenig abweichende Farbe meiner Präparate erklärlich.

### Anmerkungen.

- 1) Diese Zeitschrift **VI.** 197, 237, 273. 1908.
- 2) Soc. d'Encouragement pour l'Industrie nat. Extrait de bulletin. Nov. 1899.
- 3) Phys. Zeitschr. **1903.** 866.
- 4) Astrophys. Journ. **XVII.** 361. 1903.
- 5) Diese Zeitschrift **VI.** 282. 1908.
- 6) Eders Jahrb. f. Phot. u. Repr. **1903.** 199.
- 7) Diese Zeitschrift **VI.** 211. 1908.
- 8) Phot. Rundschau **1898.** 258.
- 9) Phot. Rundschau **1898.** 378.
- 10) Phot. Korresp. **1887.** 346.
- 11) Phot. Korresp. **1907.** 538.
- 12) W. A. **1899.** 149.
- 13) Eders Jahrb. f. Phot. u. Repr. **1896.** 55. W. A. 1895.
- 14) Eders Jahrb. f. Phot. u. Repr. **1893.** 372.

(Eingegangen am 1. September 1908.)

### Referate.

#### Bücherbesprechungen.

**K. W. Wolf-Czapek.** Die Kinematographie. Wesen, Entstehung und Ziele des lebenden Bildes. 120 S. mit 41 Abbild. Union Deutsche Verlagsgesellschaft, Dresden 1908.

Ernst Mach hat schon vor langen Jahren, als die Kinematographie erst im Entstehen begriffen war, den großen Wert von Serienaufnahmen charakterisiert, indem er darauf hinwies, daß sie gewissermaßen eine Vergrößerung bzw. Verkleinerung der Zeit gestatten. Kinematographische Untersuchungen haben sich seitdem in der Tat auf allen Gebieten der Naturforschung als höchst zweckmäßiges Hilfsmittel erwiesen, und die vorliegende Monographie über die physiologischen und photographischen Grundlagen sowie über die Methoden der Kinematographie wird zahlreichen Forschern, die sich mit dem wichtigen Verfahren vertraut machen

wollen, von großem Interesse sein. Daß Physik und Chemie keinen direkten Nutzen aus der Verwendung der Kinematographie ziehen könnten, wie Verf. S. 108 meint, ist wohl nicht ganz zutreffend; man denke z. B. an die Untersuchung der Brownschen Molekularbewegung, der Schwingungen fester oder gasförmiger Körper, von Entladungserscheinungen usw. Auch scheint mir der Verf. die „beschleunigende“ Verwertung von kinematographischen Bildern zu gering einzuschätzen.

Karl Schaum.

**Hans Schmidt.** Die Projektion photographischer Aufnahmen. 2., bedeutend vermehrte Aufl. 220 S. mit 194 Fig. G. Schmidt, Berlin 1908. M. 4.—.

Der Verf. leistet in dem zweckmäßigen Buch weit mehr, als der Titel vermuten läßt. Sowohl die Bestandteile und die Handhabung der verschiedenartigsten Projektionsapparate, sowie auch die Eigenschaften der einzelnen Plattensorten für Diapositive werden eingehend besprochen; in besonderen Kapiteln finden die Projektion undurchsichtiger Bilder und Objekte, und ferner die stereoskopische Projektion sachgemäße Erörterung. Kinematographische Vorführungen schildert der Verf. in dieser Auflage nicht, stellt aber eine besondere Monographie darüber in Aussicht.

Karl Schaum.

**A. Traube und H. Auerbach.** Photographie und Farbenphotographie; ihre Geschichte und Entwicklung. 92 S. S. Simon, Berlin o. J.

In einer Zeit, in der man den hohen Wert photographischer Methoden für alle Wissenszweige durch die Begründung eigener Institute bzw. Abteilungen für wissenschaftliche Photographie an Universitäten und technischen Hochschulen anzuerkennen beginnt und der Farbenphotographie ihre gerechte Würdigung dadurch zuteil werden läßt, daß man einen Bericht über ihren Stand auf der Naturforscherversammlung aus dem Munde eines um dieses Gebiet hochverdienten Physikers entgegennimmt, gebührt es sich rückwärtsschauend der Entwicklung photographischer Verfahren nachzugehen und sich dankerfüllt der Männer zu erinnern, die uns die wunderbaren Hilfsmittel geschaffen haben. Möge darum die vorliegende, sachlich und anregend geschriebene Monographie einen recht weiten Leserkreis finden!

Karl Schaum.

#### Mitteilungen aus der Technik.

Lehr- und Versuchsanstalt für Photographie, Chemigraphie, Lichtdruck und Gravüre zu München (Direktor: Prof. Emmerich). Das zweite Jahrbuch enthält einen Bericht über die Gesamttätigkeit der Anstalt im 8. Unterrichtsjahr 1907/08, Mitteilungen über die Versuchsstation, die Sammlungen usw., ferner eine Anzahl Originalarbeiten von Emmerich, Urban, R. Steinheil u. a. Die beigegebenen Tafeln, die meist Schülerarbeiten repräsentieren, sind von hervorragender Schönheit. — Das Statut der Anstalt, deren Prüfungsergebnisse durch das Ministerium denen der Handwerkskammern gleich-

gestellt wurden, ist in revidierter Fassung erschienen. Der diesjährige Meisterkurs war von 96 Teilnehmern besucht. Das neue Schuljahr begann mit 76 Vollschülern.

Photographisches Privat-Laboratorium des Universitäts-Lektor Hugo Hinterberger, Wien. Bericht über die Jahre 1906 und 1907, sowie Dezenniumbericht, mit zahlreichen, vortrefflichen Autotypen nach wissenschaftlichen Aufnahmen.

## Internationale Photographische Ausstellung Dresden

Mai bis Oktober 1909.

Die unter dem Protektorat S. M. des Königs von Sachsen und unter dem Ehrenpräsidium S. K. H. des Prinzen Johann Georg stattfindende Ausstellung wird folgende Abteilungen umfassen:

- I. Entwicklung, Wissenschaft und Spezialanwendungen der Photographie (Leiter: A. Miethe-Berlin).
    - a) Geschichte (A. Miethe).
    - b) Schulen und Lehranstalten.
    - c) Literatur.
    - d) Wissenschaftliche Photographie.
      1. Astronomische Photographie (Wolf-Heidelberg).
      2. Meteorologische Phot. (R. Stüring-Berlin)
      3. Botanische Phot. (Nau-mann-Dresden).
      4. Zoologische Phot. (Wandolleck-Dresden).
      5. Anthropologische Phot. (Wandolleck-Dresden).
      6. Pathologische Phot., Röntgen-Phot. (Hartung-Dresden).
      7. Mineralogische u. geologische Phot. (Sommerfeldt-Tübingen).
      8. Ballon-Phot. (Hildebrandt-Berlin).
      9. Photogrammetrie, Architektur-Phot., Meßbildaufnahme (Dolezal-Wien).
      10. Phot. in den Geisteswissenschaften [Bibliotheks- und Museumsaufnahmen] (Krumbacher-München).
      11. Phot. in der Rechtspflege und Verwaltung (Köttig-Dresden).
      12. Phot. im Dienste der Presse (Scherl-Berlin).
      13. Phot. im Dienste der Physik (Precht-Hannover).
      14. Phot. im Dienste der Chemie (Wandrowsky-Dresden).
      15. Phot. im Dienste der Technik und Industrie (Pieschel-Dresden).
      16. Photographisch-wissenschaftliche Untersuchungen und Experimente (Wolf-Czapek-Berlin).
    - e) Länder- und Völkerkunde (Seyffert, Kuhfahl und Holst-Dresden).
    - f) Farbenphotographie (König-Höchst a. M.).
  - II. Gewerbliche und industrielle Photographie (Emmerich-München, Buchgewerbeverein-Leipzig).
  - III. Amateur-Photographie (Frohne-Dresden).
  - IV. Photographische Industrie (Sulzberger-Dresden).
  - V. Photographische Belehrung und Unterhaltung (Goerke-Berlin).
- Geschäftsstelle: Dresden-A., Neumarkt 1, Hotel Stadt Berlin.

Für die Redaktion verantwortlich: Prof. K. Schaum in Probstheida b. Leipzig.



