



Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

- + *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.
- + *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.
- + *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.
- + *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

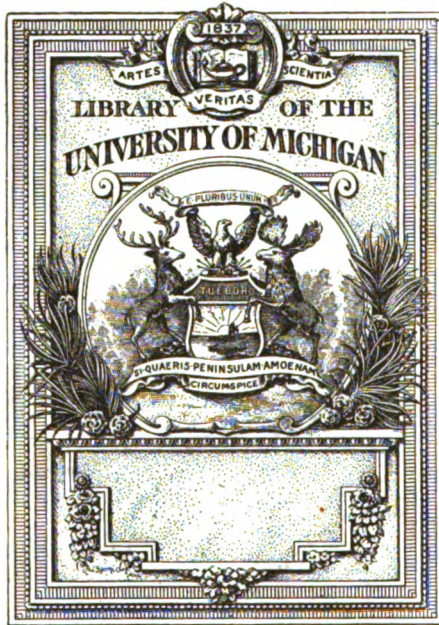
Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter <http://books.google.com> durchsuchen.

B 398628

THE
BIBLE

2



Chemical Library

Q 11

1
Z 6

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 X.

Mit dreizehn Tafeln.



Leipzig, 1912.

Verlag von Johann Ambrosius Barth.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.



Inhalt des X. Bandes.

(August 1911—März 1912.)

Originalarbeiten.

	Seite
Friedrich Cremer, Das Absorptionsspektrum des Toluols im Ultravioletten Mit 1 Figur im Text	349
Ernest Dickson, Über die ultraviolette Fluoreszenz des Benzols und einiger seiner Derivate. Mit 16 Figuren im Text	166, 181
Albert Eagle, Über eine neue Konkavgitter-Anordnung. Mit 6 Figuren im Text	137, 149
E. Goldberg, Die Herstellung neutral-grauer Keile und verlaufender Filter für Photometrie und Photographie. Mit 1 Figur im Text	238
F. Goos, Über die Dispersion und die Ausmessung von Konkavgitterspektro- grammen. Mit 5 Figuren im Text	200
Alfred Harnack, Vergleichende Untersuchungen über Spektren in der Sauerstoff- Wasserstoff- und in der Chlor-Wasserstoff-Knallgasflamme. Mit 2 Figuren im Text und 5 Tafeln	281, 313
W. H. Julius und B. J. van der Plaats, Beobachtungen über anomale Dis- persion des Lichtes in Gasen. Mit 2 Tafeln	62
Franz Joseph Kasper, Messungen am Silberspektrum	53
Rudolf Komp, Die grüne Kohlenbande. $\lambda = 5635$. Mit 1 Figur im Text	117
Hermann Lamprecht, Das Bandenspektrum des Bleies	16, 33
Alfred R. Meyer und M. v. Pirani, Über die Eichung von Pyrometerlampen vermittels zweier Temperaturfixpunkte. Mit 1 Figur im Text	135
A. Miethe und B. Seegert, Über Wellenlängenmessungen an einigen Platin- metallen im kurzwelligen ultravioletten Spektrum	245
Heinrich Nienhaus, Über das lichtelektrische Verhalten von Lösungen. Mit 3 Figuren im Text	250
Heinrich Oellers, Beschaffenheit und Verteilung der Emission im Bogen- spektrum verschiedener Metalle. Mit 1 Tafel	374, 393

	Seite
M. v. Pirani und Alfred R. Meyer, Über die Eichung von Pyrometerlampen vermittels zweier Temperaturfixpunkte. Mit 1 Figur im Text	135
B. J. van der Plaats und W. H. Julius, Beobachtungen über anomale Dis- persion des Lichtes in Gasen. Mit 2 Tafeln	62
C. Schall, Über Demonstration photochemischer Wirkungen im ultravioletten Licht mittels sensibler Schichten und Messungen an denselben. Mit 2 Figuren im Text	89
Karl Schaum, Vorlesungsversuche	29
Karl Schaum und Heinrich Wüstenfeld, Über selektive Absorption und Emission. Mit 23 Figuren auf 2 Tafeln	213
Otto Schulemann, Das Funkenspektrum des Indiums	263
A. Schuller, Wie entsteht das „Weiß“ auf der Autochromplatte? Mit 1 Figur im Text	368
B. Seegert und A. Miethe, Über Wellenlängenmessungen an einigen Platin- metallen im kurzwelligigen ultravioletten Spektrum	245
Franz Ludwig Wagner, Das ultraviolette Funkenspektrum der Luft	69
Fritz Weigert, Zur Einteilung der photochemischen Reaktionen	1
Chr. Winther, Zur Theorie der Farbenempfindlichkeit II	209
Heinrich Wüstenfeld und Karl Schaum, Über selektive Absorption und Emission. Mit 23 Figuren auf 2 Tafeln	213

Bücherbesprechungen.

Fr. Dessauer und B. Wiesner, Leitfaden des Röntgenverfahrens	392
J. M. Eder und E. Valenta, Atlas typischer Spektren	346
J. Formánek, Untersuchung und Nachweis organischer Farbstoffe auf spektro- skopischem Weg	68
R. Luther, Photographie als Lehr- und Forschungsgegenstand	180
Fr. Naumann, Form und Farbe	31
Robert Pohl, Die elektrische Fernübertragung von Bildern	31
Ernst Sommer, Röntgen-Kalender	392
Ernst Sommer, Physikalische Nachbehandlung von Verletzungen	392
W. Urban, Kompendium der gerichtlichen Photographie	392
K. W. Wolf-Czapek, Angewandte Photographie in Wissenschaft und Technik	31
Aufruf	32
Kleine Mitteilungen. Über das „Weiß“ von Autochromplatten von Demeler	68
Aufruf zur Begründung eines Photographischen Archivs	212
VIII. Internationaler Kongreß für angewandte Chemie. Washington und New York, am 4.—13. September 1912	212
Berichtigung	280

Namen- und Sachregister.

Bücherbesprechungen sind durch * bezeichnet.

- Absorption und Emission, Schaum und Wüstenfeld 213.
Absorptionsspektrum des Toluols, Cremer 349.
Anomale Dispersion, Julius und van der Plaats 62.
Atlas typischer Spektren, Eder u. Valenta 346*.
Aufrufe 32, 212.
Autochromplatten, „Weiß“, Demeler 68, Schuller 368.
Bandenspektrum des Bleies, Lamprecht 16, 33; — der Kohle, Komp 117.
Benzol, Fluoreszenzspektrum, Dickson 166, 181.
Berichtigung 280.
Bogenspektren, Oellers 374, 393.
Chlorwasserstoff-Knallgasflamme, Spektren, Harnack 281, 313.
Cremer, Absorptionsspektrum des Toluols 349.
Demeler, „Weiß“ auf Autochromplatten 68.
Dessauer und Wiesner, Röntgenverfahren 392*.
Dickson, Ultraviolette Fluoreszenz 166, 181.
Dispersion, anomale, Julius und van der Plaats 62.
Eagle, Neue Konkavgitter-Anordnung 137, 149.
Eder und Valenta, Atlas typischer Spektren 346*.
Emission, Beschaffenheit und Verteilung in Bogenspektren, Oellers 374, 393.
Emission und Absorption, Schaum und Wüstenfeld 213.
Farbenempfindlichkeit, Winther 209.
Fernphotographie, Pohl 31*.
Filter und Keile, Goldberg 238.
Flammenspektren, Harnack 281, 313.
Fluoreszenz, ultraviolette, Dickson 166, 181.
Formánek, Spektroskopie organischer Farbstoffe 68*.
Funkspektrum des Indiums, Schulleman 263; — der Luft, Wagner 69.
Gase, anomale Dispersion, Julius und van der Plaats 62.
Gerichtliche Photographie, Urban 392*.
Gitteraufstellung, Eagle 137, 149.
Gitterspektrogramme, Goos 200.
Goldberg, Neutral-graue Keile und Filter 238.
Goos, Konkavgitterspektrogramme 200.
Harnack, Spektren in verschiedenen Flammen 281, 313.

Indiumspektrum, Schulemann 263.

Julius und van der Plaats, Anomale Dispersion in Gasen 62.

Kasper, Silberspektrum 53.

Keile und Filter, Goldberg 238.

Kohlebande $\lambda = 5635$, Komp 117.

Komp, Die grüne Kohlebande 117.

Kongresse 212.

Konkavgitter-Anordnung, Eagle 137, 149;

— -Spektrogramme, Goos 200.

Lamprecht, Bandenspektrum des Bleies 16, 33.

Lichtelektrisches Verhalten von Lösungen, Nienhaus 250.

Luftspektrum, Wagner 69.

Luther, Photographie als Lehr- und Forschungsgegenstand 180*.

Miethe und Seegert, Platinmetallspektren 245.

Naumann, Form und Farbe 31*.

Neutral-graue Keile und Filter, Goldberg 238.

Nienhaus, Lichtelektrisches Verhalten von Lösungen 250.

Oellers, Bogenspektren 374, 393.

Organische Farbstoffe, spektroskopischer Nachweis, Formánek 68*.

Photochemische Reaktionen, Weigert 1. Photochemische Wirkungen im Ultraviolett, Schall 89.

Photographie als Lehr- und Forschungsgegenstand, Luther 180*; —, angewandte, Wolf-Czapek 31*; —, gerichtliche, Urban 392.

von Pirani und Meyer, Eichung von Pyrometerlampen 135.

van der Plaats und Julius, Anomale Dispersion in Gasen 62.

Platinmetallspektren, Miethe und Seegert 245.

Pohl, Fernübertragung von Bildern 31*. Pyrometerlampen, von Pirani und Meyer 135.

Röntgenphotographie, Dessauer und Wiesner 392*; —, Sommer 392*.

Sauerstoff - Wasserstoff - Knallgasflamme, Spektren, Harnack 281, 313.

Schall, Photochemische Wirkungen im Ultraviolett 89.

Schaum, Vorlesungsversuche 29.

Schaum und Wüstenfeld, Absorption und Emission 213.

Schulemann, Funkenspektrum des Indiums 263.

Schuller, „Weiß“ auf Autochromplatte 368.

Seegert und Miethe, Platinmetallspektren 245.

Silberspektrum, Kasper 53.

Sommer, Physikalische Nachbehandlung 392*; —, Röntgenkalender 392*.

Spektroskopie organischer Farbstoffe, Formánek 68*.

Spektr., Absorptions- —, des Toluols, Cremer 349; Absorptions- und Emissions- —, Schaum und Wüstenfeld 213; — -Atlas, Eder und Valenta 346*; Bogen- —, Oellers 374, 393; — des Bleies (Bandenspektrum), Lamprecht 16, 33; — des Indiums, Schulemann 263; — der Platinmetalle, Miethe und Seegert 245; — des Silbers, Kasper 53; — in verschiedenen Flammen, Harnack 281, 313; Fluoreszenz- — des Benzols, Dickson 166, 181.

Toluol, Absorptionsspektrum 349.

Ultraviolette Fluoreszenz, Dickson 166, 181.

Ultraviolett, photochemische Wirkungen, Schall 89.

Urban, Gerichtliche Photographie 392*.

- | | |
|---|--|
| Valenta und Eder, Atlas typischer Spektren 346*. | Wiesner und Dessauer, Röntgenverfahren 392*. |
| Vorlesungsversuche, Schaum 29. | Winther, Farbenempfindlichkeit 209. |
| Wagner, Funkenspektrum der Luft 69. | Wolf-Czapek, Angewandte Photographie 31*. |
| Weigert, Photochemische Reaktionen I. | Wüstenfeld und Schaum, Absorption und Emission 213. |

Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie

X. Band.

1911.

Heft 1.

Zur Einteilung der photochemischen Reaktionen.

Von

Fritz Weigert.

Man kann die photochemischen Reaktionen von zwei Gesichtspunkten aus einteilen: chemisch und energetisch. Die erste Methode ist eine äußerliche, sie sieht von der eigentlichen Ursache der beobachteten chemischen Veränderungen, von der Lichtstrahlung ab und betrachtet nur die chemischen Beziehungen der Ausgangs- und Endprodukte zueinander. Sämtliche Reaktionsgruppen der Chemie lassen sich aber auch zur Einteilung photochemischer Reaktionen verwenden und man spricht demnach u. a. von photochemischen Oxydationen, Reduktionen, Chlorierungen, allotropen Umwandlungen der Elemente, von Isomerisationen, Polymerisationen, Synthesen, Spaltungen und Zersetzungen. Die Einteilung nach einem derartigen Prinzip ist einfach durchzuführen, da sie sich bei Kenntnis der chemischen Prozesse bei der betrachteten Lichtreaktion von selbst ergibt. So kommt es, daß bei den meisten Zusammenstellungen über photochemische Reaktionen eine derartige rein chemische Einteilung gegeben wurde. Eine solche ist offenbar für den präparativen Chemiker von Interesse, dem Photochemiker sagt sie aber fast gar nichts.

Für die nähere Erforschung der Beziehungen, welche zwischen der Lichtstrahlung und ihrer chemischen Wirkung bestehen, muß die chemische Reaktion energetisch untersucht werden und quantitativ mit der eingestrahnten Lichtenergie verglichen werden. Schon Helmholtz¹⁾ hat von diesem Gesichtspunkt aus die durch Licht hervorgerufenen chemischen Vorgänge unterschieden als solche, in denen das Licht „nur den Anstoß zum Ablauf der chemischen Reaktion gibt, in denen es also ähnlich den Katalysatoren wirkt“ und als solche, in denen es „der chemischen Verwandt-

schaft entgegenwirkt“, wodurch ein Teil der eingestrahnten Lichtenergie in Form von chemischer Energie aufgespeichert wird. Von Warburg²⁾ wurden von demselben Standpunkt aus die photochemischen Reaktionen eingeteilt in Reaktionen erster Art, welche im Sinn der chemischen Kräfte verlaufen, und in Reaktionen zweiter Art, welche sich in entgegengesetzter Richtung abspielen. Bei dieser Einteilungsart sind Anfangs- und Endzustand des betrachteten lichtempfindlichen Systems energetisch miteinander in Beziehung gebracht. Über die Art der chemischen Lichtwirkung wird dadurch nur ausgesagt, daß bei den Reaktionen zweiter Art, bei denen die freie Energie des Systems wächst, dieser Zuwachs durch Umwandlung aus dem Licht stammen muß. Bei den Reaktionen erster Art nimmt die freie Energie ab und ist teilweise zur Arbeitsleistung nutzbar zu machen. Dieser Arbeitsgewinn stammt aber nicht aus dem Licht, dessen Wirkung lediglich darin besteht, den Ablauf des Prozesses zu beschleunigen.

Im folgenden sollen diese beiden verschiedenen Arten von chemischen Lichtwirkungen als arbeitsspeichernde und arbeitsleistende photochemische Reaktionen bezeichnet werden, wodurch die energetischen Beziehungen des chemischen Systems vor und nach der Bestrahlung am kürzesten dargestellt zu sein scheinen. Es ist dies gleichbedeutend mit einer Verringerung und Vergrößerung der Entropie des mit Ausschluß der Lichtquelle betrachteten Systems.

Besonders durch das in den letzten Jahren angesammelte experimentelle Material wird es immer deutlicher, daß die photochemischen Reaktionen bei weitem komplizierter verlaufen, als es nach ihrem chemischen Verlauf den Anschein hat. Zunächst ist schon von mehreren Seiten darauf hingewiesen worden, daß in jedem Fall ein Teil der eingestrahnten Lichtenergie chemisch umgewandelt wird.³⁾ Selbst zur Veränderung der Geschwindigkeit eines sich auch im Dunkeln abspielenden Prozesses durch Bestrahlung ist ein gewisser Energiebetrag nötig, der aus dem Licht stammen muß. Die Lichtwirkung ist also primär immer mit einer Umwandlung von Licht in chemische Energie verbunden und die sich daran anschließenden rein chemischen Prozesse, die einzigen, die wir wirklich beobachten und quantitativ verfolgen können, sind chemisch und kinetisch häufig von größtem Interesse, photochemisch kommen sie aber nicht mehr in Betracht. Streng genommen müßte demnach aus jedem zu untersuchenden photochemischen Prozeß der eigentliche Teilvorgang,

der durch das Licht hervorgerufen ist, isoliert werden und aus den hierbei beobachteten typischen Eigenschaften ein Einteilungsprinzip geschaffen werden.

Nun ist es noch in keinem Fall gelungen, diesen wichtigsten Teil des Reaktionsmechanismus einer photochemischen Reaktion mit Sicherheit festzustellen, so daß es vorläufig noch praktisch zu sein scheint, ein Einteilungsprinzip bei der Systematik der Lichtreaktionen zugrunde zu legen, welches die direkt beobachteten Veränderungen des Systems berücksichtigt. Hierbei ist jedoch stets die stillschweigende Voraussetzung zu machen, daß wir niemals einen einfachen Vorgang vor uns haben, sondern stets einen häufig sehr komplexen Reaktionsmechanismus, der aus mehreren neben und nacheinander sich abspielenden Teilvorgängen zusammengesetzt ist.

Ob man nun die Einteilung, die natürlich wie jede Systematik im wesentlichen einen didaktischen Wert hat, vom chemischen oder energetischen Standpunkt aus durchführt, hängt nur von dem Interessenkreis des Lesers ab. Beide Gesichtspunkte gleichzeitig angewendet, scheinen die Darstellung des Stoffes zu verwirren, wofür sich eine Anzahl Beispiele anführen lassen.

Betrachtet man die durch das Licht bewirkten allotropen Umwandlungen der Elemente, so gehört die Ozonisierung des Sauerstoffs⁴⁾ und die Umwandlung des monoklinen Schwefels in die schwerlösliche Form⁵⁾ zu den photochemischen Reaktionen, die den chemischen Kräften entgegen verlaufen, während die Bildung des roten Phosphors aus weißem und des schwarzen Arsens durch Licht im Sinn der chemischen Kräfte stattfindet. Die Polymerisation des Styrols ist eine arbeitsleistende photochemische Reaktion,⁶⁾ die Polymerisation des Anthrazens dagegen eine arbeitsspeichernde.⁷⁾ Die durch Licht beschleunigte Spaltung des Phosgens bei hohen Temperaturen ist eine katalytische Lichtreaktion,⁸⁾ während dieselbe Reaktion bei gewöhnlicher Temperatur unter Aufspeicherung von Energie verläuft.⁹⁾

Das letzte scheinbar paradoxe Beispiel ist einfach durch eine Verschiebung des Dissoziationsgleichgewichtes mit der Temperatur zu erklären und ebenso wie in der reinen Chemie die Anwendung der Thermodynamik erklärend und fördernd gewirkt hat, so wird auch in der Photochemie der thermodynamische oder energetische Standpunkt einen schnelleren und sichereren Ausbau ermöglichen,

als der nur äußerlich systematisierende chemische. Er soll im folgenden näher diskutiert werden.*)

Bei Betrachtung des experimentellen Materials scheint die Helmholtzsche Einteilung unvollständig zu sein und die Warburgsche etwas zu weit gefaßt, denn es gibt eine Anzahl von photochemischen Reaktionen, die im Sinn der chemischen Kräfte also arbeitsleistend verlaufen und nicht als katalytische zu betrachten sind, andererseits unterscheiden sich diese Vorgänge von den wahren katalytischen so charakteristisch, daß eine weitere Unterteilung der photochemischen Reaktionen erster Art notwendig erscheint.

Man kann auch mit den arbeitsspeichernden Vorgängen eine Unterteilung vornehmen, wenn man berücksichtigt, daß bei derartigen Prozessen die im Licht stattgefundenen Veränderungen im Dunkeln wieder rückgängig zu machen sind. Bei der Desozonierung des Ozons⁴⁾ und bei der Depolymerisierung der Dianthrazens⁷⁾ findet die Rückverwandlung chemisch auf demselben Wege statt, wie die Polymerisierung im Licht. Die Kohlensäureassimilation in den grünen Pflanzen ist aber sicher ein ganz anderer Vorgang als der entgegengesetzt verlaufende Prozeß, die Verbrennung der Stärke mit Sauerstoff zu Kohlensäure und Wasser. Wenn man also die umkehrbaren photochemischen Reaktionen einteilt in einfache, bei denen der Reaktionsweg in beiden Fällen der gleiche und in komplexe, bei denen er verschieden ist, so ist die Grenze in manchen Fällen natürlich abhängig von der Feinheit unserer experimentellen Hilfsmittel, in anderen Fällen scheint sie aber eine absolute zu sein. Wenn man z. B. als Zwischenprodukt bei der CO_2 -Assimilation Formaldehyd annimmt, das sich rein chemisch zu einem Kohlehydrat kondensiert, so ist der direkte Übergang dieser Substanz in Kohlendioxyd im Dunkeln allerdings denkbar, die rein chemische Spaltung in Formaldehyd bei gewöhnlicher Temperatur aber nicht. Die Rückverwandlung des Systems muß natürlich von dem Zustand ausgehen, der durch die Lichtreaktion erreicht ist. Zusätze neuer Reagenzien und Konzentrationsveränderungen müssen ausgeschlossen sein.

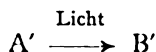
Die photochemischen Reaktionen, die im Sinn der chemischen

*) Die im folgenden wiedergegebene Einteilung der chemischen Lichtwirkungen ist einer zusammenfassenden Darstellung zugrunde gelegt, die in kurzer Zeit in der Ahrenschen Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge erscheinen wird. Dort werden eine große Anzahl von Beispielen von diesen Gesichtspunkten diskutiert werden.

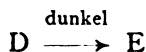
Kräfte also arbeitsleistend verlaufen, sind im Dunkeln bei der gleichen Temperatur nicht umkehrbar, und wie schon vorher erwähnt worden, in allen Fällen komplex,³⁾ da eine primäre Umwandlung von Lichtenergie in chemische*) stattfindet, deren Natur allerdings noch nicht direkt nachzuweisen ist. Die rein chemischen Folgereaktionen können nun entweder chemisch oder physikalisch-katalytisch mit dem primären Photoprodukt in Beziehung stehen und dies wird den charakteristischen Verlauf der Vorgänge bestimmen. Die chemisch gekoppelten Vorgänge lassen sich in ihrer einfachsten Form durch das Schema



darstellen, während bei den eigentlichen katalytischen Lichtreaktionen auch primär der Prozeß



stattfindet, B' dagegen nicht chemisch in der Folgereaktion zu verschwinden braucht, sondern nur rein katalytisch irgendeine beliebige Reaktion



zu beschleunigen vermag.¹⁰⁾

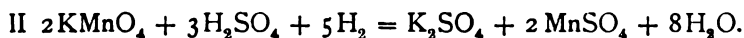
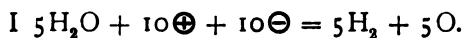
Quantitativ läßt sich aus dieser Unterscheidung folgern, daß bei den chemisch gekoppelten, arbeitsleistenden Prozessen ein stöchiometrisches Verhältnis zwischen den Mengen des primären Produktes der Lichtwirkung mit den definitiven Endprodukten vorhanden sein muß, während dies bei den katalytischen Lichtreaktionen nicht nötig zu sein braucht. Die Mengenänderungen in der nur der Beobachtung zugänglichen rein chemischen Reaktion können in diesem letzten Fall von einer ganz anderen Größenordnung sein, wie die bei der primären Lichtwirkung verursachten Mengenänderungen,**) so daß zu diesen Klassen von Vorgängen die

*) Als eine Umwandlung von Lichtenergie ist es auch zu bezeichnen, wenn bei der Lichtabsorption die kinetische Energie der schwingenden Molekeln durch Resonanz vergrößert wird.

**) Die Natur des im Licht entstehenden Katalysators kann sehr verschieden sein. Eine Reihe von Beobachtungen sprechen dafür, daß er in manchen Fällen als heterogen anzunehmen ist.¹¹⁾

ungeheuer lichtempfindlichen Prozesse, wie sie in der Photographie nutzbar gemacht worden sind, gehören.

Man kann zur näheren Kennzeichnung des charakteristischen Unterschiedes dieser beiden Arten von arbeitsleistenden photochemischen Reaktionen am besten auf elektrochemische Analoga zurückgreifen. Die Elektrolyse bei Gegenwart eines Depolarisators ist den chemisch gekoppelten photochemischen Reaktionen zu vergleichen. Führt man z. B. einer schwefelsauren Lösung von Kaliumpermanganat zehn positive und zehn negative Ladungen zu, so spielt sich der durch die folgenden Gleichungen ausgedrückte Vorgang ab:



Der Gesamteffekt ist eine Zersetzung des Permanganats nach der Gleichung



Der Vorgang verläuft im Sinn der chemischen Kräfte und die zugeführten elektrischen Ladungen haben den Prozeß verursacht. Die umgesetzte Menge steht in direkt berechenbarer Beziehung zur eingeführten Elektrizitätsmenge. Man wäre bei Kenntnis des Mechanismus einer derartigen Reaktion imstande die Gesetze der elektrolytischen Leitung, z. B. das Faradaysche Gesetz abzuleiten und ähnliche Vorgänge werden auch in den Titrationscoulometern zur Messung von Elektrizitätsmengen verwendet.

Ganz anders ist es mit den katalytisch gekoppelten elektrochemischen Reaktionen, die mit den katalytischen Lichtreaktionen zu vergleichen sind. Elektrolysiert man z. B. eine neutrale Lösung von Kaliumsulfat, die mit Rohrzucker versetzt ist, mit getrenntem Anoden- und Kathodenraum an Platinelektroden, so wird der Rohrzucker im Anodenraum invertiert werden. Die durch die Elektrolyse in größerer Konzentration anwesenden Wasserstoffionen wirken als Katalysator. Wenn man den Verlauf des Prozesses während des Stromdurchgangs polarimetrisch verfolgt und die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k berechnet, so beobachtet man, daß sie nach dem Stromschluß langsam anwächst (die Wasserstoffionenkonzentration im Anodenraum wächst allmählich), dann bleibt k konstant (durch Vereinigung mit den Hydroxylionen des Kathoden-

raumes bleibt die H-Ionenkonzentration stationär) und nach Unterbrechung des Stromes nimmt die Konstante allmählich ab (durch Diffusion durch das Diaphragma wird die Lösung wieder neutral).

Wenn man die Aufgabe hätte, aus einem derartig elektrochemischen Vorgang die Gesetze der elektrolytischen Stromleitung abzuleiten, so könnte man nur die Beziehung aufstellen, daß die Geschwindigkeitskonstante proportional der Stromintensität ist, da die stationäre H-Ionenkonzentration im wesentlichen unter gleichbleibenden experimentellen Bedingungen der Stromstärke proportional ist, das Faradaysche Gesetz wäre aber nicht experimentell zu bestätigen. Denn die stationäre Konzentration der Wasserstoffionen steht auch bei konstanter Stromstärke mit vielen zufälligen experimentellen Umständen: mit der Stromdichte, dem Volum des Anoden- und Kathodenraums, der Oberfläche des Diaphragmas, den zufälligen Konvektionsströmungen usw. in Zusammenhang, und die katalytische Wirkung auf die Inversionsgeschwindigkeit des Rohrzuckers hängt noch von einer Anzahl weiterer Bedingungen, von Zusätzen, von der Temperatur usw. ab. Im Gegensatz zu der elektrochemischen Zersetzung des Kaliumpermanganats sind daher diese elektrokatalytischen Vorgänge schwer quantitativ zu reproduzieren und zeitlich fällt der beobachtete chemische Prozeß nicht mit dem Schließen und Öffnen des Stromes zusammen. Es findet eine Induktions- und eine Deduktionsperiode oder Nachwirkung statt.

Der beschriebene quantitative Verlauf einer derartig elektrokatalytischen Reaktion ist nun genau derselbe wie bei einer katalytischen Lichtreaktion. Der Reaktionsverlauf ist proportional der absorbierten Lichtmenge, aber die Resultate sind quantitativ nur schwer zu reproduzieren, die absolute Geschwindigkeit ist bei gleicher Lichtintensität von den verschiedensten Faktoren, z. B. geringfügigen Verunreinigungen abhängig. Die konstante photochemische Reaktionsgeschwindigkeit setzt nicht exakt mit dem Beginn der Belichtung ein, sondern ist erst nach einer mehr oder weniger langen Induktionsperiode zu beobachten. Nach dem Verdunkeln findet in vielen Fällen eine deutliche Nachwirkung statt. Wie in dem elektrochemischen Beispiel der Nichtelektrolyt Rohrzucker durch Vermittlung des Elektolyten Kaliumsulfat durch Zuführung elektrischer Energie in Reaktion tritt, so sind auch auf photochemischem Wege nicht lichtempfindliche von selbst verlaufende Vorgänge bei Gegenwart irgendeiner lichtempfindlichen Substanz durch Bestrahlung zu beschleunigen. Man nennt derartige Substanzen

optische Sensibilisatoren.*) Wenn eine photochemische Reaktion die hier beschriebenen Eigenschaften hat, so ist sie als eine katalytische zu behandeln. Es sind die am weitesten verbreiteten Lichtreaktionen, denn theoretisch ist es möglich, jede von selbst verlaufende Reaktion, wenn sie noch nicht an und für sich lichtempfindlich ist, durch Zusatz optischer Sensibilisatoren lichtempfindlich zu machen. In allen diesen Fällen verläuft der Vorgang chemisch zu denselben Endprodukten, wie im Dunkeln.

Wenn auch die hier erwähnten Eigenschaften einer photochemischen Reaktion als Kriterien für einen lichtkatalytischen Prozeß gelten können, so ist der umgekehrte Schluß, daß jeder derartige Vorgang diese Eigentümlichkeiten haben muß, nicht zulässig. Wenn z. B. der photochemisch gebildete Katalysator in der Reaktion selbst verschwindet, wie es bei den meisten Chlorreaktionen der Fall ist, so kann die Nachwirkung so geringfügig sein, daß sie nur durch die feinsten experimentellen Mittel nachzuweisen ist. Ein derartiges Beispiel liegt bei der Chlorknallgasvereinigung¹²⁾ vor.

Auch den quantitativen Verlauf einer derartigen Lichtreaktion kann man sich an einem elektrochemischen Analogon deutlich machen. Es werde dieselbe Anordnung wie bei der Zuckerinversion verwendet, nur sei diesmal der Kathodenraum mit Äthylacetat versetzt, das durch die kathodisch angereicherten Hydroxyionen verseift wird. Diese werden jedoch schnell durch die bei der Verseifung entstehende Essigsäure fortgeschafft und sofort nach dem Öffnen des Elektrolisierstromes hört daher die Wirkung auf. Derselbe Effekt ist auch bei der elektrochemischen Zuckerinversion zu beobachten, wenn Kathoden- und Anodenraum nicht durch ein Diaphragma getrennt sind und der mit Rohrzucker versetzte Elektrolyt stark gerührt wird. Dann findet die Inversion nur in nächster Nähe der Anodenoberfläche statt und sofort nach Öffnung des Stromes ist die ganze Flüssigkeit wieder neutral, so daß auch die Reaktionsgeschwindigkeit auf Null herabsinkt. Diesen letzten elektrochemischen Reaktionen entsprechen photokatalytische Vorgänge, bei denen der in einer arbeitsspeichernden Reaktion entstandene Katalysator sich schnell wieder in die Ausgangsstoffe zurückverwandelt,

*) Man könnte daher bei dem elektrochemischen Beispiel von einer elektrochemisch sensibilisierten Reaktion reden und der Elektrolyt Kaliumsulfat wäre der Sensibilisator für die elektrochemisch bewirkte Inversion des Rohrzuckers. Eine ganze Reihe von elektrochemischen Reaktionen ist offenbar auf derartige Sensibilisationen zurückzuführen und einheitlich zu behandeln.

so daß seine Konzentration im stationären Zustand nur gering ist. Die Effekte würden ähnlich sein, wenn er schnell nach der Entstehung seine katalytische Wirksamkeit wieder verliert, wie man es bei heterogenen kolloidalen Katalysatoren häufig findet.

Alle elektrokatalytischen und photokatalytischen Reaktionen haben demnach das gemeinsam, daß der Vorgang ohne elektrische Energie und ohne Licht unter denselben experimentellen Bedingungen zu denselben Endprodukten verlaufen kann, wie bei Zuführung von Energie, dabei ist es aber nicht nötig, daß die Geschwindigkeit des Dunkelprozesses auch wirklich meßbar ist, denn es sind eine große Anzahl von instabilen Zuständen bekannt, die besonders bei tiefen Temperaturen praktisch unendlich langsam dem definitiven Gleichgewicht zustreben. Nun werden gerade durch das Licht viele Vorgänge beschleunigt, welche im Dunkeln noch nicht realisiert worden sind. Die durch das Licht gebildeten Katalysatoren scheinen eben besonders wirksam zu sein, was offenbar mit ihrer dauernden Neubildung zusammenhängt.

Es soll hier mit einigen Worten auf eine vor kurzem von Benrath¹³⁾ vorgeschlagene Unterscheidung photochemischer Reaktionen hingewiesen werden, nach welcher reine Lichtreaktionen solche sind, die im Dunkeln unter gleichen Bedingungen nicht verlaufen, während katalytische*) auch im Dunkeln vor sich gehen. Geht eine katalytische Lichtreaktion unter dem Einfluß der Reaktionsprodukte in eine reine über, so hat man eine kombinierte Lichtreaktion vor sich. Die reinen Lichtreaktionen sollen proportional der aufgenommenen Lichtenergiemenge verlaufen. Wie aus dem oben Gesagten hervorgeht, können katalytische Lichtreaktionen alle charakteristischen Eigenschaften der „reinen“ zeigen und eine Anzahl der dafür geltenden Gesetzmäßigkeiten sind gerade bei den katalytischen Lichtreaktionen aufgefunden worden. Es soll nur auf die quantitative Untersuchung der Chlorknallgasvereinigung,¹⁴⁾ an die Ozonzersetzung bei Gegenwart von Chlor¹⁵⁾ und an die Oxydation des Chinins durch Chromsäure¹⁶⁾ erinnert werden. Auch das von Benrath untersuchte Beispiel der Reduktion des Ferrichlorids durch organische Oxykörper gehört zu den katalytischen Lichtreaktionen, denn wie die neueren Untersuchungen von Winther,¹⁷⁾

*) Benrath sagt in seiner Abhandlung, der Nachweis, daß bei einer katalytischen Lichtreaktion das Gleichgewicht nicht verschoben wird, sei noch nicht erbracht. Diese Tatsache wurde jedoch von mir⁸⁾ bei der Untersuchung der Phosgenreaktion festgestellt.

Neuberg¹⁸⁾ u. a. zeigen, ist gerade das Ferriion ein typischer optischer Sensibilisator, wird also im Licht zu einem Katalysator.

Die einzig charakteristische Eigenschaft aller katalytischen Lichtreaktionen ist schon durch ihren Namen angegeben, und zwar ist es die Tatsache, daß die Reaktionsgeschwindigkeit in keinem einfachen Verhältnis zur Menge des Katalysators und daher auch energetisch in keiner einfachen Beziehung zur eingestrahnten Lichtmenge steht. Trotz ihrer Häufigkeit sind daher leider diese Vorgänge nicht zur Aufklärung des wichtigsten photochemischen Problems, des Mechanismus der Umwandlung von Lichtenergie in chemische Energie zu verwenden.

Anders ist es bei den chemisch gekoppelten Lichtreaktionen, wo alle Folgereaktionen stöchiometrisch miteinander verbunden sind. Wenn man den Mechanismus des einen eigentlich photochemischen Teilvorganges ($A \longrightarrow B$) kennt, bei dem vorübergehend die Energie des Systems wächst, kann man die quantitativen photochemischen Gesetze aus ihnen ebenso sicher ableiten, wie aus den umkehrbaren arbeitsspeichernden photochemischen Reaktionen, die hierzu ganz besonders geeignet sind, wie schon mehrfach hervorgehoben ist. Leider ist jedoch die Zerlegung noch in keinem Fall mit Sicherheit gelungen. Man kann nur sagen, daß ein derartiger chemischer Prozeß, trotzdem er sich unter Abnahme der freien Energie abspielt, doch im Dunkeln unter denselben Bedingungen nicht auf dem gleichen Wege verläuft, da ein wichtiger Teilvorgang nicht ohne Energiezufuhr von außen stattfinden kann. Hierzu gehören demnach die spezifischen Lichtreaktionen, die im Licht zu anderen Endprodukten führen als im Dunkeln und die besonders in der organischen Chemie durch die Untersuchungen von Ciamician und Silber¹⁹⁾ in großer Zahl bekannt geworden sind.

Diese lichtempfindlichen Prozesse können als arbeitsspeichernde photochemische Vorgänge aufgefaßt werden, die durch chemische Sensibilisatoren beschleunigt werden. Ein chemischer Sensibilisator hat nämlich die Eigenschaft, chemisch das primäre Produkt der Lichtwirkung fortzuschaffen ($B \longrightarrow C$), wie es bei dem S. 6 gegebenen elektrochemischen Beispiel das Permanganat als Depolarisator mit dem entladenen Wasserstoffion tut.

Aus Analogie mit den quantitativen Verhältnissen bei der Polymerisation des Anthrazens läßt sich dann schließen, daß dadurch die Nachlieferung des photochemischen Reaktionsproduktes be-

schleunigt wird.²⁰⁾ Dadurch wird auch die Geschwindigkeit des beobachteten Gesamtverlaufes vergrößert.

Die verschiedenen Arten von photochemischen Reaktionen können häufig nebeneinander verlaufen, so daß die Verhältnisse sehr kompliziert werden. So ist z. B. die photochemische Zersetzung des Bromsilbers unter Freiwerden von Brom ein arbeitsspeichernder Prozeß. Er verläuft jedoch sehr langsam und wäre für photographische Zwecke nicht zu verwenden. Bei der Belichtung einer Bromsilbergelatineemulsion dagegen wird das Halogen nicht frei, sondern sofort von der Gelatine aufgenommen, der Vorgang ist chemisch sensibilisiert und stark beschleunigt. Der Gesamtprozeß ist demnach ein arbeitsleistender (denn die freie Energie des Systems nimmt ab) chemisch gekoppelter Vorgang. Durch das Licht wird das Bromsilber in die Substanz des latenten Bildes verwandelt, welche auch nach dem Aufhören der Belichtung imstande ist, die Reduktion des unveränderten Bromsilbers im Entwickler katalytisch zu beschleunigen. Die Belichtung und Entwicklung des Bromsilbers zu metallischem Silber gemeinsam betrachtet, stellt demnach eine typische katalytische Lichtreaktion dar, denn es ist eine lange Nachwirkung zu beobachten und die abgeschiedene Silbermenge ist von einer ganz anderen Größenordnung, als die Menge der Substanz des latenten Bildes. Es ist möglich eine Bromsilbergelatineplatte durch Farbstoffzusätze für Spektralgebiete, welche vom AgBr selbst weniger absorbiert werden, optisch zu sensibilisieren. Diese optische Sensibilisation scheint jedoch im wesentlichen eine chemische zu sein, denn ein lichtempfindlicher Farbstoff wird in dem von ihm absorbierten Spektralgebiet ein besseres Reduktionsmittel*) und ist daher imstande, eine Zunahme Δ der Bromkonzentration zu be-

*) Auf die häufig zu konstatierende Tatsache, daß bei photochemischen Oxydationen nicht die Oxydationsfähigkeit des Sauerstoffs durch Licht vergrößert wird, sondern, daß der zu oxydierende Stoff der eigentlich lichtempfindliche ist, wies ich schon in der erwähnten binnen kurzem erscheinenden Monographie hin. Im 7. Heft dieser Zeitschrift (9. 229. 1911) hat Winther dieselbe Erscheinung betont. Er hält sogar unter der Annahme, daß primär bei der Bestrahlung Elektronen abgespalten werden, bei jeder katalytischen photochemischen Reaktion die Oxydation eines lichtempfindlichen Reduktionsmittels für den zuerst stattfindenden chemischen Vorgang. So nimmt er auch bei der von mir untersuchten Zersetzung des Ozons durch sichtbares Licht bei Gegenwart von Chlor¹⁵⁾ primär die Bildung einer Chlorsauerstoffverbindung an, die sekundär unter Spaltung in Chlor und Sauerstoff zerfällt. Ich habe selbst diese Annahme diskutiert, sie jedoch zugunsten der von mir eingeführten Hypothese der Reaktionskerne verlassen. Schlagend wird jedoch die Allgemein-

wirken, so daß in den Absorptionsgebieten des Farbstoffes die sonst langsame Bildung der Substanz des latenten Bildes beschleunigt wird.

Wie aus diesem Beispiel zu ersehen ist, ist es eine schwierige und häufig langwierige Aufgabe, die Natur einer photochemischen Reaktion festzustellen, weil in den meisten Fällen verschiedene chemische Vorgänge einander superponieren. Es ist deshalb wichtig, das Problem so einfach wie möglich zu halten, dann ergeben sich die Kriterien für die verschiedenen Arten von Lichtreaktionen aus den hier durchgeführten Betrachtungen. Falls in der beobachteten Gesamtreaktion nicht nur ein eigentlich photochemischer Teilvorgang, sondern mehrere gleichzeitig vorhanden sind, können ganz unerwartete Beziehungen zutage treten, die jedoch bei der experimentell wohl möglichen Trennung von verschiedenen Lichtreaktionen verschwinden werden. Hierzu gehört die scheinbare Unveränderlichkeit des photochemischen Gleichgewichts zwischen Schwefeldioxyd, Sauerstoff und Schwefeltrioxyd mit der Temperatur, die von Coehn aufgefunden worden ist.²¹⁾ Beide Reaktionen, sowohl die Spaltung des Schwefeltrioxyds, als die Oxydation der schwefeligen Säure sind lichtempfindlich und haben wie alle photochemischen Reaktionen einen ähnlichen Temperaturkoeffizienten,²²⁾ so daß der stationäre Zustand annähernd unveränderlich sein wird.*)

gültigkeit der Wintherschen Theorie durch meine Versuche mit Kohlenoxychlorid entkräftet,⁸⁾ in denen ich zeigen konnte, daß nicht nur die Vereinigung von Kohlenoxyd und Chlor, sondern bei höherer Temperatur auch die Dissoziation des Phosgens durch Licht beschleunigt wird. Zwar kann der erste Prozeß als Oxydations-Reduktionsvorgang gedeutet werden, beim zweiten ist dies aber nicht möglich. Gerade diese Erscheinung führte mich zu meinem Versuch der Deutung des Reaktionsmechanismus der katalytischen Lichtreaktionen durch primär gebildete Photokatalysatoren (die ich als heterogen annahm) und auf den ich in dem oben erwähnten Einteilungssystem Bezug nahm.

*) Durch die Untersuchung einer Reihe von Gasgleichgewichten im ultravioletten Licht kommt Coehn (Eders Jahrbuch 1910, 129) zu dem Schluß, daß photochemische und thermische Gleichgewichte nicht prinzipiell voneinander verschieden sind. Ohne hier näher auf die Betrachtungen einzugehen, welche dazu geführt haben, ein „photochemisches Gleichgewicht“ als einen stationären Zustand aufzufassen, der nur unter dauernder Vernetzung von Lichtenergie aufrecht erhalten wird (vgl. dazu Luther und Weigert, Zeitschr. f. physik. Chemie 53. 303. 1905; Luther, Zeitschrift f. Elektrochemie 8. 451. 1908), soll hier nur kurz der Auffassung entgegengetreten werden, daß thermische Gleichgewichte ebenso zu betrachten sind. Coehn sagt: „Ist die Reaktionsgeschwindigkeit, mit welcher ein Wärmegleichgewicht einer Änderung der Temperatur folgt, sehr groß, so bedarf es zur Aufrechterhaltung des

Weiter ist bei der experimentellen Behandlung einer Lichtreaktion zu beachten, daß eine arbeitsspeichernde Reaktion durch einen chemischen Sensibilisator oder einfach durch Auskristallisieren oder Verdampfen des Reaktionsproduktes in einen arbeitstreibenden Prozeß übergehen kann. Es folgt hieraus direkt, daß man, wenn der Zweck des photochemischen Vorganges wirklich eine Nutzbarmachung der Lichtenergie ist, alle chemischen Sensibilisatoren und anderen Katalysatoren vermeiden muß, da ein jeder von selbst verlaufende chemische Prozeß einen Verlust der aufgespeicherten Lichtenergie mit sich bringt. Ein solcher Aufspeicherungsprozeß von Lichtenergie ist demnach nicht zu beschleunigen. Anders ist es, wenn das Produkt des arbeitsspeichernden Vorganges direkt oder indirekt von präparativem Interesse ist, wie es bei den meisten bis jetzt untersuchten photochemischen Reaktionen der Fall ist. Dann ist natürlich eine Beschleunigung durch Sensibilisatoren und Katalysatoren möglich und berechtigt.

In dem folgenden Schema sind die hier besprochenen verschiedenen Arten von Lichtreaktionen am Kopf der Kolumnen angegeben. Darunter sind eine Anzahl häufig bei photochemischen Reaktionen beobachteter Erscheinungen eingetragen, welche den Typus, zu welchem der betrachtete Fall gehört, mehr oder weniger sicher erkennen lassen. Die unter 1—5 angegebenen Tatsachen lassen allerdings noch keine Entscheidung zu, da sie bei allen Arten von Lichtreaktionen beobachtet werden können, während 6—10 und 2a—10a schon eine feinere Differenzierung erlauben.

Wenn man sich versichert hat, daß die zu untersuchende photochemische Reaktion chemisch und photochemisch einfach ist, erlauben die hier angeführten qualitativen und halb-quantitativen Beobachtungen schon eine Orientierung, ob der Fall zur weiteren quantitativen Untersuchung geeignet ist, welche stets mit erheblichen experimentellen Schwierigkeiten verknüpft sein wird, aber zum Auf-

bei höherer Temperatur eingetretenen Zustandes andauernder Wärmezufuhr; wir haben einen stationären Zustand.“ Dies trifft nur dann zu, wenn die Wärmeisolierung des betrachteten Systems gegen die kältere Außenwelt nicht vollkommen ist, dann ist allerdings eine dauernde Wärmezufuhr zur Erhaltung der Temperatur nötig. Für theoretische thermodynamische Erörterungen ist es aber gebräuchlich, einen absoluten Wärmeschutz anzunehmen und deshalb schlägt Luther auch ein „ideales Dewargefäß“ zur Isolierung von der Außenwelt vor. Dann bleibt die Temperatur (wie hoch sie auch sein möge) konstant und das thermodynamische Dunkelgleichgewicht bleibt im Gegensatz zum photochemischen stationären Zustand ohne dauernde Wärmezufuhr in Ewigkeit unverändert.

finden der Gesetze, welche die chemischen Wirkungen des Lichtes beherrschen, nicht entbehrt werden kann.

Chemische Lichtwirkungen.

Arbeitsspeichernde Reaktionen		Arbeitsleistende photochemische Reaktionen.		
Einfache	Komplexe	Chemisch gekoppelte Reaktionen	Katalytische Lichtreaktionen	
			Der Katalysator verschwindet bei der Reaktion od. verliert seine Wirksamkeit	Der Katalysator verschwindet nicht

1. Es findet eine chemische Reaktion im Licht statt. — 2. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist mit der von der lichtempfindlichen Substanz absorbierten Lichtmenge symbat. — 3. Der Reaktionsverlauf fällt zeitlich mit der Dauer der Lichtwirkung zusammen. — 4. Es findet keine Nachwirkung statt. — 5. Der Vorgang ist wenig lichtempfindlich.

6. Das Endsystem hat einen größeren Energieinhalt als das Ausgangssystem (die Entropie nimmt ab).

7. Die Lichtreaktion ist nicht durch Katalysatoren und Sensibilisatoren zu beschleunigen.

8. Die Lichtreaktion ist im Dunkeln vollständig und beliebig oft umzukehren (wahre umkehrbare Reaktion).

9. Die Rückverwandlung im Dunkeln findet auf demselben Wege statt, wie die Lichtreaktion.

9 a. Die Rückverwandlung im Dunkeln findet auf einem anderen Wege statt, wie die Lichtreaktion.

10. Der Vorgang verläuft im Dunkeln unter denselben experimentellen Bedingungen nicht auf demselben Wege und zu den gleichen Endprodukten, wie im Licht.

6 a. Das Endsystem hat einen geringeren Energieinhalt, als das Ausgangssystem (Entropie nimmt zu).

7 a. Der Vorgang kann durch Katalysatoren und Sensibilisatoren beschleunigt und durch Zusätze verzögert werden.

8 a. Die Lichtreaktion ist nur in bezug auf einen Teilvorgang und nicht beliebig oft umkehrbar (scheinbar umkehrbare Reaktion²⁸).

5 a. Sehr geringe Lichtmengen können bedeutende chemische Wirkungen hervorrufen (die Reaktion ist sehr lichtempfindlich).

4 a. Es sind deutliche photochemische Nachwirkungen zu beobachten.

10 a. Der Vorgang kann im Dunkeln ebenso verlaufen, wie im Licht. — 2 a u. 3 a. Die Abhängigkeit der photochemischen Reaktionsgeschwindigkeit von Lichtmenge und Belichtungsdauer ist anders, als unter 2 und 3 angegeben.

Literatur.

- 1) Helmholtz, Erhaltung der Kraft. 1847. 25.
- 2) Warburg, Ber. d. deutsch. phys. Ges. **5**. 753. 1907.
- 3) Ostwald, Allgem. Chemie. **II**. 1. 1087. — Weigert, Diese Zeitschr. **7**. 273. 1909.
- 4) Regener, Ann. d. Physik. **20**. 1033. 1906.
- 5) Wigand, Ann. d. Physik. **29**. 32. 1909.
- 6) Stobbe u. Posnjak. Liebigs Annalen. **371**. 259. 1910.
- 7) Luther u. Weigert, Sitzungsber. d. K. Preuß. Ak. d. Wiss. **1904**. 828; Zeitschr. f. phys. Ch. **51**. 257; **53**. 385. 1905.
- 8) Weigert, Ann. d. Physik. **24**. 55. 1907.
- 9) Coehn u. Becker, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **43**. 130. 1910.
- 10) Weigert, Ann. d. Physik. **24**. 243. 1907.
- 11) Weigert, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **43**. 951. 1910.
- 12) Mellor, Proc. chem. Soc. **20**. 140, 196. 1904.
- 13) Benrath, Zeitschr. f. physik. Chemie. **74**. 115. 1910.
- 14) Bunsen u. Roscoe, Photochem. Untersuchungen, Ostwalds Klassiker Nr. **34**.
- 15) Weigert, Zeitschr. f. Elektrochemie. **14**. 592. 1908.
- 16) Luther u. Forbes, Journ. Ann. chem. Soc. **31**. 770. 1909.
- 17) Winther, Diese Zeitschr. **7**. 409. 1909; **8**. 197. 1910; **9**. 212. 1911.
- 18) Neuberg, Biochem. Zeitschrift. **27**. 271. 1910.
- 19) Ciamician u. Silber, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **36**. 1582. 1903; **40**. 2415. 1907 etc.
- 20) Weigert, Ber. d. Deutsch. chem. Ges. **32**. 852. 1909.
- 21) Coehn u. Becker, Zeitschr. f. phys. Chemie. **70**. 88. 1910.
- 22) Goldberg, Diese Zeitschrift. **4**. 103. 1906.
- 23) Luther u. Plotnikow, Zeitschr. f. phys. Chem. **61**. 513. 1908.

Chemisches Institut der Universität Berlin.

(Eingegangen am 23. April 1911.)

Das Bandenspektrum des Bleies.

Von

Hermann Lamprecht.

Mit 2 Tafeln.

Die in der Literatur vorliegenden Untersuchungen über das Spektrum des Bleies sind, verglichen mit den Arbeiten über die Spektren anderer Elemente, wenig zahlreich und wenig ins einzelne gehend.

Zuerst hat sich wohl A. Mitscherlich (1864) in seiner bekannten Arbeit mit dem Bleispektrum beschäftigt. Durch Abänderung der Versuchsbedingungen erhält er drei verschiedene Spektren. Das reine Metallspektrum, ein Linienspektrum, tritt auf, wenn er den Induktionsfunken zwischen Flüssigkeitselektroden überspringen läßt. Ein Bandenspektrum, das Verbindungsspektrum des Bleioxyds, zeigen durchweg die in der Sauerstoff-Wasserstoffflamme verflüchtigten Beiverbindungen. Ein anderes „unklares“ Bandenspektrum, das er dem Bleichlorid zuschreibt, beobachtet er, wenn er Bleiderivate in die Chlor-Wasserstoffflamme einführt. Zeichnungen, die er seinen Angaben beifügt, charakterisieren das Aussehen der drei Spektren.

E. Diacon (1865) findet ebenfalls einen Unterschied zwischen dem in der Chlorwasserstoffflamme und dem in der Leuchtgasflamme erhaltenen Bleispektrum.

J. Plücker und S. W. Hittorf (1865) liefern den Nachweis, daß eine ganze Reihe von Elementen mehrere voneinander vollständig verschiedene Spektren haben. Für Blei erhalten sie ein aus breiten Banden bestehendes Spektrum „erster Ordnung“ durch Einführung von Bleihalogen oder Bleioxyd in die Bunsen- oder Wasserstoff-Sauerstoffflamme. Das aus Linien bestehende Spektrum „zweiter Ordnung“ beobachten sie bei der Ruhmkorffentladung zwischen Elektroden aus metallischem Blei in einer Wasserstoffatmosphäre.

Ein Linienspektrum des Bleies beobachtet ebenfalls Lecoq de Boisbaudran (1873 und 1874) beim Übergang des Induktionsfunken zwischen Bleielektroden in Luft. Er findet, daß mit fort-

schreitender Oxydation der Elektroden die Linien dieses Spektrums mehr oder weniger stark verblassen. Es tritt ein anderes Spektrum auf, das aus Banden besteht, die nach Rot abgeschattigt sind, und das identisch ist mit dem von ihm durch Bleioxyd in der Bunsenflamme erhaltenen Spektrum. Durch die Anwendung eines Kondensators wird die Erscheinung wieder rückgängig gemacht. Lecoq mißt zum ersten Male die beobachteten Linien, deren verschiedenes Verhalten er eingehend beschreibt, und einige der stärkeren Banden im Gelb und Grün. Soweit ich seine Messungen mit meinen vergleichen kann, dürfte die von ihm erreichte Genauigkeit $\pm 3 \text{ \AA.}$ -E. sein. Er gibt eine Zeichnung des Bleilinienspektrums, aber keine des Bandenspektrums, wie bei anderen Untersuchungen.

J. N. Lockyer (1873) läßt den Induktionsfunken auf die vier Bleihalogene übergehen und findet, daß die Metalllinien an Zahl, Länge und Stärke abnehmen mit wachsendem Molekulargewicht der Bleiverbindung, also ein Maß abgeben für die Dissoziierbarkeit der Verbindung. Eine Zeichnung erläutert das Verhalten der einzelnen Linien bei den Bleihaloiden.

G. Ciamician (1873) erhält das Bleispektrum im Funken einer Metallsalzlösung. Messungen unterläßt er. Eine unvollständige Zeichnung gibt die Bleioxydbanden wieder. Er faßt ziemlich willkürlich Blei als letztes Element in eine Gruppe mit Lithium, Thallium und Wismuth. Die starke Bleilinie bei $\lambda = 4058$ soll von den „homologen“ Linien dieser Gruppe am weitesten nach Violett verschoben sein.

G. D. Liveing und J. Dewar (1883) messen das ultraviolette Bogenspektrum des Bleies ohne, wie bei anderen Elementen, eine Gesetzmäßigkeit zwischen den Linien zu erhalten. Außerdem finden sie einige unscharfe Banden bei $\lambda = 2500$.

W. N. Hartley (1894) geht einen bedeutenden Schritt weiter in der Erforschung des Bleispektrums, indem er metallisches Blei in das Wasserstoff-Sauerstoffgebläse bringt und das durch ein Quarzprisma erhaltene Spektrum photographiert. Die seiner Beschreibung beigefügte Reproduktion gibt das Bleibandenspektrum von den kürzeren Wellen bis etwa $\lambda = 5000$ gut wieder, läßt aber, wohl infolge der Unempfindlichkeit seiner Platten, die charakteristische Gruppe der starken Köpfe im Grün und Gelb nicht erkennen. Auf seine Untersuchungen, die ausführlichsten, die bis jetzt über das Bleispektrum vorliegen, werde ich noch näher eingehen. Die Resultate seiner Messungen habe ich in Tabelle 1 angegeben.

O. Vogel (1894) verwendet das Leuchtgas-Sauerstoffgebläse zur spektralanalytischen Mineraluntersuchung. Von verschiedenen Bleierzen erhält er auf diese Weise das Bandenspektrum des Bleies mit der charakteristischen Linie $\lambda = 4058$. Eine schematische Zeichnung skizziert das Aussehen des Spektrums.

W. N. Hartley und H. Ramage (1897) erhalten auf ähnliche Weise das Bleibandenspektrum bei der Analyse des Yorkshire-Ton-Eisensteins. Die für einige der schärferen Bandenköpfe angegebenen Werte finden sich schon in der oben erwähnten Arbeit Hartleys.

A. C. Jones (1897) erhitzt Bleichlorid im Geißlerrohr und beobachtet im Grünen ein Streifenspektrum. Beim Einschalten einer Funkenstrecke tritt die helle Linie $\lambda = 438$ besonders stark auf.

E. Wiedemann (1904) findet bei gleicher Versuchsanordnung bei Bleichlorid dasselbe und bei Bleijodid ein kontinuierliches Spektrum von $\lambda = 575$ bis $\lambda = 455$ und stets die helle Linie bei $\lambda = 438$.

A. Hagenbach und H. Konen (1904) führen Bleisuperoxyd in das Leuchtgas-Sauerstoffgebläse ein und photographieren das mit einem Gitter erhaltene Bandenspektrum. Ihre Reproduktion ist bisher die beste Wiedergabe des Bleispektrums. Mit Hilfe der beigegebenen Skala lassen sich die Wellenlängen für ungefähr 20 der stärksten Köpfe auf $\pm 1 \text{ \AA}$ -E. direkt entnehmen. Die so abgelesenen Werte finden sich ebenfalls in Tabelle 1 und zeigen gute Übereinstimmung mit meinen Messungen.

W. N. Hartley (1908) bringt verschiedene Mengen essigsäures Blei — entsprechend 0,5 g bis 0,1 mg Bleimetall — in die Wasserstoff-Sauerstoffflamme und beobachtet das Verhalten der einzelnen Spektraltypen. Er findet, daß zuerst die Banden an Intensität abnehmen. Bei weniger als 0,01 g Bleimetall bleiben nur noch die drei Flammenlinien $\lambda = 4058$, $\lambda = 3682$ und $\lambda = 3639$ übrig. Bei 0,1 mg ist nur noch $\lambda = 4058$ vorhanden.

Die Ergebnisse aller dieser Arbeiten vermögen in keiner Weise eine erschöpfende Darstellung des Bleispektrums zu geben. Vor allem sind die erhaltenen Zahlenwerte viel zu lückenhaft und zu ungenau, um ein näheres Eindringen in den Bau dieses Spektrums zu gestatten.

Weiteres und genaueres Zahlenmaterial zu liefern und die an anderen Bandenspektren erhaltenen Gesetzmäßigkeiten am Bandenspektrum des Bleies zu prüfen, ist der Zweck der vorliegenden Arbeit.

Das Bleispektrum wurde photographiert an zwei Rowlandschen Konkavgittern des Bonner Physikalischen Instituts. Die Art der Aufstellung der beiden Gitter ist die von Abney angegebene. Kamera und Gitter sind auf einem Kreise, dessen Durchmesser gleich dem Krümmungsradius des Gitters ist, diametral gegenüber fest aufgestellt, während der Spalt auf der Peripherie des Kreises frei verschiebbar ist. Das kleinere Gitter hat 1 m Krümmungsradius und 16000 Linien pro Inch. Die Dispersion ist derart, daß auf 0,059 mm der photographischen Aufnahme 1 A.-E. kommt. Das größere Gitter hat einen Krümmungsradius von 6,5 m. Hier entsprechen 0,5 mm der photographischen Platte 1 Å.-E. Am kleinen Gitter wurde wegen der starken Krümmung auf Films photographiert. Am großen Gitter konnten 50 cm lange Platten verwandt werden, die sich der schwachen Krümmung der Kassette gut anschmiegen. Die benutzten Platten und Films waren Schleußnerfabrikate. Entwickelt wurde mit Agfa-Rodinal-Entwickler, fixiert mit unterschwefligsaurem Natrium. Zum Justieren wurde das Spektrum des Eisenbogens benutzt, der bei 72 Volt und 10 Ampère zwischen Eisenstäben übergang. Die gröbere Justierung geschah mit der Lupe, die feinere durch Probeaufnahmen. Bezüglich aller Einzelheiten über Gitteraufstellung verweise ich auf Kaysers Handbuch der Spektroskopie I.

Als Lichtquelle diente mir in allen Fällen ein Leuchtgas-Sauerstoffgebläse, in das ein Bleiderivat in Pulverform eingeführt wurde. Sämtliche Bleisalze geben eine schwachleuchtende fahlblaue Flamme. Vorversuche mit einem lichtstarken Steinheil-Glasspektrographen zeigten, daß, wie schon Plücker und Hittorf fanden, das Oxyd, Chlorid, Sulfat und Karbonat des Bleies dasselbe Spektrum geben, daß aber diese Verbindungen in sehr verschiedener Weise die Flamme zum Leuchten bringen. Die relativ größte Lichtintensität wurde mit Bleichlorid erzielt. Ich brauchte beispielsweise annähernd die sechsfache Expositionszeit, um mit Bleioxyd eine ebensogut exponierte Aufnahme zu bekommen wie mit Bleichlorid. Da ich wegen der geringen Intensität der Bleiflamme schon von vornherein auf lange Expositionszeiten rechnen mußte, so gebrauchte ich für meine Gitteraufnahmen durchweg Bleichlorid. Um mit diesem Salz die Knallgasflamme kontinuierlich zu speisen, wandte ich zwei Verfahren an. Das eine besteht darin, daß eine elektrisch betriebene Schüttelvorrichtung ständig einen feinen Regen der pulverisierten Substanz durch die Längsrichtung der Flamme fallen läßt. Ein Vorteil dieser

Methode, nämlich die Möglichkeit, das durchgefallene Salz wieder von neuem durch den Apparat in die Flamme streuen zu lassen und so an Substanz zu sparen, fällt leider beim Bleichlorid weg, da die Körnchen in der Flamme zusammenschmelzen und die Substanz dann nicht mehr verwendbar ist. Nach der anderen von Hartley zuerst angegebenen Methode wird das in Papierröhrchen eingefüllte Salz von unten in die Flamme geschoben. Ich verwandte Röhrchen von einfachem Konzeptpapier von 10—12 mm Durchmesser und 20 cm Länge. Diese wurden mittelst eines durch die Hand regulierten Zahngestänges direkt hinter den blauen Lichtkegel an der Brenneröffnung eingeführt und reichten hin, die 10 bis 15 cm lange Flamme etwa 20 Minuten lang leuchtend zu erhalten. Um die ohnehin schon geringe Lichtintensität noch nach Möglichkeit auszunutzen, wurde zunächst die Flamme in ihrer Längsrichtung stets genau auf den Spalt des Gitters eingestellt; dann wurde, um ein möglichst großes Lichtbündel aufzufangen, zwischen beide eine Sammellinse von großer Öffnung so nahe vor die Flamme gesetzt, als es bei der Hitze des Gebläses angängig war. Bei passender Wahl der Brennweite konnte es erreicht werden, daß der Lichtkegel unter sehr flachem Winkel die Linse verließ und in einem sehr kleinen Kreise den Spalt traf. Nach meiner Erfahrung erreicht man so das Maximum der Gitterbeleuchtung. Die sich reichlich entwickelnden, schweren und giftigen Bleidämpfe wurden durch einen außerhalb der Dunkelkammer angebrachten Elektroventilator abgesaugt. Dieser steht mit einer Röhrenführung in Verbindung, die sich über der Arbeitsstätte trichterförmig erweitert und an der Schiene, auf der der Spalt rollt, entlang geführt werden kann. Um geeignete Normalen zur Ausmessung des Spektrums zu erhalten, wurde vor oder nach jeder Aufnahme das Eisenbogenspektrum auf die zur Hälfte abgeblendete Platte entworfen.

Das Ausmessen der Photographieen wurde auf der Teilmaschine des Instituts vorgenommen. Diese besitzt 0,33 mm Schraubenganghöhe und läßt am Rande des Schraubenkopfes noch $\frac{1}{1000}$ dieser Größe ablesen. Eingestellt wurde auf das Fadenkreuz eines zehnfach vergrößernden Mikroskops. Eine genaue Beschreibung der nach Angaben von Professor Kayser von Woltz in Bonn erbauten Maschine findet sich ebenfalls im Handbuch der Spektroskopie I. Jede Messung ist das Mittel aus vier Einstellungen, die sich durch einen zweimaligen Hin- und Rückgang der Schraube ergeben. Durch das Vorwärts- und Rückwärtsführen des Schlittens wird der tote

Gang der Schraube und durch eine halbe Umdrehung des Schraubenkopfes und neues Einstellen des Fadenkreuzes nach dem zweiten Passieren der Platte der periodische Fehler der Schraube eliminiert. Die erhaltenen Zahlen sind das Mittel aus zwei oder drei solcher voneinander unabhängigen Messungen. Die Eisennormalen legte ich nach dem Atlas von Kayser und Runge fest; ihre Wellenlängen entnahm ich in allen Fällen den Tabellen von Rowland. Zur Kontrolle wurden stets zwischen der Anfangs- und Endnormale noch andere Eisenlinien mit gemessen. Bei den Aufnahmen am großen Gitter mußte ich an einigen Stellen, wo die starken Eisenlinien die zu messenden Teile des Bleispektrums zu sehr überlagern, besonders scharfe Bandenlinien mit Hilfe der Eisenlinien genau festlegen und bei der Messung auf der von Eisenlinien freien Hälfte der Platte als Normalen verwenden. Auf ähnliche Weise habe ich am kleinen Gitter die schwachen Köpfe zwischen λ 3700 und λ 4050 mittelst der Bleilinen λ 3683 und λ 4058 bestimmt und den im Orange gelegenen Kopf λ 5911 wegen fehlender Eisenlinien unter Zuhilfenahme der Natriumlinie λ 5896 gemessen.

Die Ergebnisse meiner Aufnahmen am kleinen Gitter sind in Tabelle 1 angegeben. Die Expositionsdauer schwankte zwischen 2 und 3 Stunden. Meine Messungen des Bleispektrums umfassen das Gebiet von λ 3600 bis λ 5900. Sämtliche Banden dieses Bereiches sind nach Rot abgeschattiert und erscheinen unter der Lupe in feine Linien aufgelöst. Daneben treten noch vier Flammenlinien des Bleis auf. Unter diesen ist λ 4058 die stärkste und die für Blei charakteristische Linie. Sie bleibt nach Lecoq unter allen möglichen Versuchsbedingungen in ihrem Aussehen unverändert. Nach Hartley verschwindet sie vom Bleispektrum zu allerletzt und ist deshalb geeignet, die kleinsten Spuren Blei erkennen zu lassen. Auf sämtlichen Aufnahmen erscheinen außerdem, wie schon angedeutet, infolge der angewandten Papierhüllen die beiden Natriumlinien. Störender Untergrund oder Verunreinigungen wurden nirgends bemerkt. Für die Bleilinen und die schärfsten Bandenköpfe habe ich eine Genauigkeit von $\pm 1 \text{ \AA.-E.}$ zu verzeichnen. Geringer ist die Genauigkeit für die unschärferen Köpfe. Dies gilt besonders für einige schwache und unscharfe Kanten, die unter dem Mikroskop vollständig verschwinden und für die Messung durch feine Nadelstiche gekennzeichnet werden müssen. Einige wenige Köpfe sind derartig in starke Nachbarbanden eingebettet, daß nur ein schwaches Anschwellen der Intensität ihre Gegenwart verrät und eine Messung

unmöglich wird. Solche Kanten sind aus den gleich zu besprechenden Serien berechnet und ihre Werte in den Tabellen in Klammer gesetzt. Neben den Wellenlängen der Bandenköpfe gebe ich ihre Schwingungszahlen in vier Stellen vor dem Komma. λ^{-1} ist also die Zahl der Schwingungen, die das Licht der zugehörigen Wellenlänge beim Fortschreiten um 1 mm ausführt. Um das Aussehen der Banden einigermaßen zu charakterisieren sind noch Intensität und Schärfe der Köpfe unter *I* und *S* angegeben. Bei den Intensitätsangaben bedeutet 1 sehr schwacher, 5 sehr starker Kopf. Bezüglich der Schärfe bezeichnet 1 unscharf, 2 leidlich scharf, 3 scharf. Wegen der subjektiven Auffassung bei solchen Schätzungen glaube ich mich mit diesen wenigen Abstufungen begnügen zu können. Die benutzten Eisennormalen sind ebenfalls verzeichnet.

Außer meinen Messungen finden sich in Tabelle 1 noch die Werte von Hagenbach-Konen, Hartley und anderen Beobachtern. Die Angaben des Hagenbach-Konenschen Atlas zeigen, wie schon erwähnt, gute Übereinstimmung mit meinen Zahlen. Bei den Hartleyschen Werten trifft dies jedoch in den meisten Fällen nicht zu, wie ein Blick auf die beiden Zahlenreihen zeigt. Es fehlen in der Tabelle Hartleys gänzlich die Messungen für zwei der stärksten Köpfe im Blauen, die bei mir mit λ 4554,2 und λ 4411,0 verzeichnet sind. In seiner Reproduktion steht an den betreffenden Banden fälschlich λ 4597 und λ 4370. Die erste dieser Zahlen entspricht einem von mir zu λ 4598,1 berechneten, die zweite einem äußerst schwachen, als λ 4369,6 gemessenen Kopfe. Nicht vorhanden ist unter Hartleys Zahlen ferner der Wert für den ziemlich starken Kopf λ 5165,0 und der in seiner Reproduktion angeschriebene Wert λ 5320. Zweifelhaft ist die Stellung von λ 5051, λ 5241 und λ 5340. Auch weiterhin finden sich noch Abweichungen von mehr als 6 A.-E. für ziemlich starke Kanten. Einige von ihm meist als „schwach“ oder „unbestimmt“ bezeichnete Köpfe habe ich nicht finden können. Auch mißt Hartley noch verschiedene schwache Kanten nach kürzeren Wellen zu, die meine Films nicht mehr erkennen lassen. Wegen der Ungenauigkeit seiner Messungen habe ich diese Zahlen zur Ergänzung meiner Serien nicht herangezogen und deshalb in Tabelle 1 auch nicht angeführt.

Es handelt sich nun darum, unter den von mir gemessenen Kanten eine Gesetzmäßigkeit nachzuweisen. Solche gesetzmäßige Beziehungen in den Bandenspektren wurden schon von Thalén, Lecoq, Stoney und anderen festgestellt, aber erst von Des-

Tabelle I.

Hagenbach u. Konen λ	Hartley λ	Lamprecht λ	$\lambda - \gamma$	<i>I</i>	<i>S</i>	Bemerkungen
5911		5911,4	1691,7	2	3	5904 Lecoq
		5896,155 D ₁				
		5842,9	1711,5	1	2	
		5772,5	1732,4	1	2	
5678	5675	5678,5	1761,0	5	3	5677 Lecoq: La plus forte de toutes les bandes
		5662,744 Fe				
	5620,5	5617,5	1780,2	2	2	
		5586,991 Fe				
	5585					
		5553,9	1800,5	2	2	
		5536,3	1806,3	1	1	
		5497,735 Fe				
		5480,7	1824,6	1	2	
5461	5460	5461,5	1831,0	5	3	5461 Lecoq
5408	5400	5408,2	1849,0	4	2	
		5383,578 Fe				
		5352,0	1868,4	3	1	
	5340					
5333		5332,8	1875,2	4	3	5334 Lecoq
		5302,480 Fe				
		5281,0	1893,6	2	1	
5258		5258,7	1901,6	3	3	
	5241					
	5210	5214,4	1917,8	3	2	
	5194					
		5167,678 Fe				
5164		5165,0	1936,1	3	2	
5139	5140	5138,7	1946,0	3	3	
		5093,4	1963,3	1	1	
		5067,6	1973,3	2	1	
	5051					
		5050,008 Fe				
		5027,7	1989,0	2	1	
4986	4980,5	4985,7	2005,7	3	3	
		4966,270 Fe				
	4961					
	4955	4957,2	2017,3	2	1	
	4925,5					
	4914,5	4915,5	2034,0	2	3	
	4901,5					
	4896					
		4878,407 Fe				
4851	4858	4850,7	2061,6	2	3	
4817	4824	4817,5	2075,8	3	3	
		4785,1	2089,8	2	2	
4750	4748	4751,2	2104,7	3	1	
		4736,963 Fe				
4706	4707	4705,4	2125,2	2	1	
4659	4657	4658,8	2146,5	4	3	
		4651,6	2149,8	1	2	
		4647,617 Fe				
	4608					
	4597,5	[4598,1]	[2174,8]			

Tabelle 1 (Fortsetzung).

Hagenbach u. Konen λ	Hartley λ	Lamprecht λ	$\lambda-7$	<i>I</i>	<i>S</i>	Bemerkungen	
4553		4554,2	2195,8	4	3		
		4528,798 Fe					
4508	4508,5	4509,2	2217,7	3	3		
		4497,9	2223,3	2	2		
		4466,727 Fe					
4454	4455	4454,6	2244,9	3	3		
4410		4411,0	2267,1	4	3		
	4370,5	4369,6	2288,5	1	1		
		4358,5	2294,4	2	1		
		4337,216 Fe					
4318	4314,5	4317,4	2316,2	4	3		
		4281,4	2335,7	1	1		
		[4274,6]	[2339,4]				
4230	4225,5	4229,0	2364,6	4	3		
		[4186,9]	[2388,4]				
		4185,058 Fe					
4158	4163	4156,5	2405,9	2	2		
4146	4140,5	4146,4	2411,7	3	2		
		4105,5	2435,7	2	1		
		4071,908 Fe					
		4070,9	2456,4	2	1		
		4063,9	2460,7	2	2		
4058	4059	4057,80	2465,3	5	3	breite Linie; Lecoq [4056.	
		4036,4	2477,4	2	2		
	4028	4027,2	2483,1	2	2		
		3992,9	2504,4	1	1		
	3985	3988,2	2507,4	2	2		
	3954	3955,1	2528,4	2	3		
		3950,8	2531,1	1	1		
		3930,450 Fe					
	3913	3913,1	2555,6	1	1		
	3880	3882,4	2575,7	1	2		
		3878,5	2578,3	1	2		
	3839	3839,8	2604,3	1	1		
	3805	3805,1	2628,1	1	2		
	3783	3772,0	2651,1	1	1		
		3758,375 Fe					
	3740,5	3739,99		1	3	3739,3 Liveing u. Dewar	
		3736,5	2676,3	1	1		
	3715,5					} Bleilinen	
3684	3684	3683,49		4	3		3683,3 „
3640	3639,5	3639,55		3	3		3639,3 „
		3631,605 Fe					

landres eingehender untersucht. Drei von ihm aufgestellte Gesetze bringen annähernd die Verhältnisse in solchen Spektren zum Ausdruck. Sie lauten:

1. Die Schwingungszahlen der aufeinanderfolgenden Linien einer Bande bilden eine arithmetische Reihe.
2. Von jeder Kante geht nicht eine Linienserie aus, sondern mehrere, die einander gleich sind.

3. Die sämtlichen Kanten eines Bandenspektrums lassen sich in arithmetische Serien auflösen. Die verschiedenen Serien sind nahezu einander gleich.

Das Bandenspektrum des Bleis läßt, im Gegensatz zu manchen anderen Bandenspektren, auf den ersten Blick keine gesetzmäßige Lagerung der Kanten erkennen. Köpfe von den verschiedensten Intensitäten liegen anscheinend ganz regellos durcheinander. Mit einiger Mühe gelang es mir, die Schwingungszahlen sämtlicher gemessenen Kanten in die in der Tabelle 2 angegebenen neun „Longitudinal“-Serien zu ordnen. Es zeigt sich bei diesen Serien eine schwache Abnahme der ersten Differenz der aufeinanderfolgenden Glieder. Die zweite Differenz wäre demnach sehr klein und könnte als konstant angesehen werden. Die geringe Zahl der Glieder in den einzelnen Serien, die vorhandene Dispersion und Genauigkeit lassen eine sichere Entscheidung darüber nicht zu. Bei allen Serien sind ferner die auftretenden ersten Differenzen ungefähr dieselben, sie kommen sämtlich dem Wert 70,0 sehr nahe, d. h. die Serien sind nahezu einander gleich. Damit wäre also, soweit das vorliegende Material es erkennen läßt, das dritte Deslandressche Gesetz für das Bandenspektrum des Bleis erfüllt.

Einen noch besseren Einblick in die offenbar vorhandene gesetzmäßige Lagerung der Bandenköpfe gewährt das Schema in der Tafel I am Ende der Arbeit, das gleichzeitig die Art der Anordnung der einzelnen Serien in der Tabelle 2 rechtfertigt. Seine Entstehung ergibt sich folgendermaßen: Auf parallelen Geraden gleichen Abstandes werden die Kanten der einzelnen Longitudinalserien nach Schwingungszahlen aufgetragen. Ordnet man die Träger dieser Serien passend untereinander, so nehmen die Orte der Bandenköpfe eine solche Lage ein, daß sich zwei Liniensysteme durch sie hindurchlegen lassen. Das eine verläuft in der Ebene der Zeichnung von rechts oben nach links unten, das andere von links oben nach rechts unten. Ich will sie System *A* und *B* nennen. Durch beide Systeme werden dann die Bandenköpfe zu neuen „Quer“-Serien geordnet, die dadurch charakterisiert sind, daß die ersten Differenzen nahezu konstant sind. Auf diese Weise erhielt ich zuerst das Schema der Gruppe der Serien I bis VI. Die Träger der Querserien dieser Gruppe erscheinen in der Figur nahezu als gerade Linien, die einander fast parallel laufen. Ebenso entstand für sich die Gruppe der Serien VII bis IX. Die Träger der Querserien dieser Gruppe zeigen denselben Verlauf und haben auch fast die-

Tabelle 2.

I		II		III		IV		V
2676,3	25,2	2651,1	23,0	2628,1			2·26,2	2575,7
72,0		72,8		72,5				71,3
2604,3	26,0	2578,3	22,7	2555,6	27,2	2528,4	24,0	2504,4
73,1		70,9		72,5		72,0		
2531,2	23,8	2507,4	24,3	2483,1	26,7	2456,4		
70,5		71,7		71,4				
2460,7	25,0	2435,7	24,0	2411,7			3·25,3	
72,3		71,0		72,3				3·71,9
[2388,4]	23,7	2364,7	25,3	[2339,4]			2·25,4	2288,5
72,2		70,3		72,3				70,9
2316,2	21,8	2294,4	25,3	2267,1			2·24,7	2217,7
71,3		71,1		71,3				71,2
2244,9	21,6	2223,3	27,5	2195,8			2·24,7	2146,5
70,1		73,5		70,6				70,7
[2174,8]	25,0	2149,8	24,6	2125,2			2·24,7	2075,8
70,1								70,1
2104,7							4·24,8	2005,7
70,3								69,6
2034,4							4·24,6	1936,1
71,1								67,7
1963,3							4·23,7	1868,4
69,7								67,9
1893,6							4·23,3	1800,5
69,0								68,1
1824,6							4·23,1	1732,4

selben Richtungswinkel gegen die Horizontalgeraden. Dagegen war es nicht möglich, die Gruppe VII bis IX innerhalb der Gruppe I bis VI so anzuordnen, daß die Querseriensysteme zusammenfallen, sie beanspruchte vielmehr eine besondere Stellung. Diese ergibt sich aus folgender Betrachtung. Wie aus Tabelle 2 hervorgeht, zeigen die Longitudinalserien VII, VIII und IX auf einer Strecke von wenigen Gliedern denselben Abfall der ersten Differenz, wie die langen Serien I und V. Man wird also den bestehenden Verhältnissen am besten gerecht, wenn man die Gruppen VII bis IX symmetrisch auf einem der mittleren Träger des Systems *A* der Gruppe I bis VI soweit abwärts verschiebt, bis die Kanten von VII, VIII und IX diejenigen Vertikalgeraden treffen, die ihnen ihre Schwingungs-

Tabelle 2.

	VI		VII		VIII		IX
27,0	2477,4						
	71,5						
2·25,3	2405,9						
	70,2						
	2335,7						
				8·24,85	2089,8	28,2	2061,6
					72,5		72,6
				8·25,05	2017,3	28,3	1989,0
					71,3		71,2
		7·24,7	1973,3	27,3	1946,0	28,2	1917,8
			71,7		70,8		68,8
		7·24,9	1901,6	26,4	1875,2	26,2	1849,0
			70,6		68,9		68,8
		7·25,0	1831,0	24,7	1806,3	26,1	1780,2
			70,1				68,7
		7·25,0	1761,0			2·24,8	1711,5
			70,4				
		7·25,3	1691,6				

zahlen zuweisen. Dieses Zusammentreffen findet in der Zeichnung statt, wenn die Serie VII die sechste Horizontalgerade — von der Geraden VI aus gerechnet — erreicht hat. Die Verbindungslinie des ersten Kopfes der Longitudinalserie V mit dem letzten Kopfe der Serie VIII läuft den anderen Trägern des Systems *B* der beiden Gruppen parallel und stellt unter ihnen gewissermaßen die Verbindung her. Die Anordnung der Longitudinalserien in Tabelle 2 nebeneinander ist nun so getroffen, daß das Querseriensystem *A* der Tafel I zum Ausdruck kommt. Die auftretenden Querdifferenzen sind Zahlen, die dem Mittelwerte 25,0 nahe kommen. Eine andere Anordnung nach dem System *B* würde Zahlen ergeben, die um einen Mittelwert 50,0 schwanken. Die Lücken im Schema der

Tafel I lassen vermuten, daß noch eine Menge schwacher Köpfe vorhanden ist, die sich wegen der Einbettung in stärkere Nachbarbanden auf den Aufnahmen nicht erkennen lassen.

Um eine Vorstellung von dem Verlauf der Intensitäten in den einzelnen Serien zu geben, habe ich in Tafel I noch die Intensitätskurven eingezeichnet. Sie ergeben sich sehr einfach, indem man auf dem Orte eines jeden Bandenkopfes ein Lot errichtet, dessen Länge proportional der in Tabelle 1 für die betreffenden Kanten angeführten Intensität ist, und die Endpunkte der Lote durch einen Kurvenzug verbindet. Wie die Wellenlinien der Tafel I zeigen, findet in den Serien des Bleibandenspektrums abwechselnd ein An- und Abschwellen der Intensität statt. Olmsted hat auf diese Intensitätsverteilung in den Serien zum ersten Male aufmerksam gemacht.

Um nun auch die Verhältnisse innerhalb des Verlaufs einer Bande näher zu untersuchen und die beiden ersten Deslandreschen Gesetze am Bandenspektrum des Bleis zu prüfen, benutzte ich die etwa 9 mal größere Dispersion des oben erwähnten großen Gitters. Da aber gleichzeitig dadurch die Expositionszeit, die infolge der lichtschwachen fahlen Bleiflamme ohnehin schon beträchtlich ist, noch bedeutend erhöht wurde, so mußte ich mich damit begnügen, nur die allerstärksten Banden auf die Platte zu bekommen. Ich versuchte zuerst die starke Gruppe λ 4200 bis λ 4600 (in Tabelle 1 mit der Intensität 4 bezeichnet) aufzunehmen, erhielt jedoch trotz 8- und 12-stündiger Expositionsdauer keine brauchbaren Resultate. Dagegen brachte eine 10-stündige Aufnahme des Gebietes λ 5100 bis λ 5900 auf einer orthochromatischen Platte den Verlauf der beiden stärksten Banden des Bleispektrums λ 5461,5 und λ 5678,5 hinreichend gut zum Ausdruck. Die bei meinen Messungen am großen Gitter erreichte Genauigkeit beträgt $\pm 0,01$ A.-E. für scharfe Bandenlinien. Sehr oft aber erscheinen Bandenlinien, indem Glieder aus verschiedenen Serien mehr oder weniger übereinander fallen, unscharf und verbreitert. Bei solchen Linien ist die Genauigkeit geringer; sie dürfte aber in den ungünstigsten Fällen $\pm 0,02$ Å.-E. wohl nie überschreiten. Von den beiden erwähnten starken Banden unterzog ich besonders λ 5678,5 einer ausführlichen Untersuchung. In verschiedener Hinsicht erschien mir diese Bande dazu besonders geeignet. Zunächst übertrifft sie an Intensität noch etwas die Bande 5461,5; dann läuft sie nach kürzeren Wellen zu in eine sehr scharf begrenzte Kante aus, zeigt keinerlei Vorbandenköpfe und läßt sich

über 120 A.-E. weit verfolgen, bis die Bandenlinien unter dem Mikroskope infolge der Unempfindlichkeit der Platte in der Nähe der Natriumlinien zu schwach werden. Weiterhin wird sie in dem ganzen gemessenen Bereiche von keiner anderen Bande überlagert, die das Bild der ersteren stören könnte, denn der schwache Kopf λ 5772,5, der beim kleinen Gitter gerade angedeutet ist (Intensität 1), kommt bei der großen Dispersion überhaupt nicht zum Vorschein. Dagegen setzte die schon erwähnte gegenseitige Überlagerung der Bandenlinien und das Auftreten vieler Serien der vollständigen Entzifferung dieser Bande einige Schwierigkeiten entgegen. An solchen Stellen, wo man über den weiteren Verlauf einer Serie im Zweifel sein konnte, mußte die Rechnung entscheiden, welche Stücke zusammengehören.

Die Bande λ 5678,5 zeigt den meines Wissens nicht oft beobachteten interessanten Fall, daß sechs verschiedene Serien zu einem Bandenkopfe gehören. Bevor ich auf eine weitere Beschreibung des Verlaufes dieser Serien in der Bande eingehe, möchte ich in Tabelle 3 das für die sechs Serien gefundene Zahlenmaterial geben.

(Fortsetzung folgt in Heft 2.)

Vorlesungsversuche.

Von

Karl Schaum.

Ablenkbares Lichtbündel. Vor längerer Zeit¹⁾ habe ich einige einfache Versuche beschrieben, welche zur Veranschaulichung der geometrisch-optischen Grundgesetze dienen sollten und auf der Erzeugung dünner paralleler Strahlenbündel mittels vor den Halbkondensoren gesetzter Diaphragmen und ihrer Sichtbarmachung durch Rauch usw. beruhten. Spiegelung, Brechung, Linsenwirkungen usw. lassen sich auf diesem Wege sehr leicht demonstrieren. Recht gute Dienste leistet dabei eine bisher von mir noch nicht beschriebene Vorrichtung zur Erzeugung eines ablenkbaren Lichtbündels, die im folgenden kurz skizziert werden soll.

Das vor den Halbkondensoren zu setzende Diaphragma hat einen horizontalen etwa 3 cm langen und 0,2 cm breiten Spalt. Über und unter der einen Hälfte dieses Spaltes bringt man je ein Scharnier an,

¹⁾ Marburger Sitzungsberichte 1901, 75.

koppelt die beweglichen Flügel, so daß sie sich in Parallelstellung zueinander bewegen und versieht sie auf den Innenseiten mit versilberten Deckgläschen oder Metallspiegelchen. Durch Bewegen dieses Spiegelpaars aus der Horizontallage heraus nach oben oder unten erzielt man eine in weiten Grenzen variable Ablenkung der einen Bündelhälfte, was die Demonstration vieler optischer Erscheinungen ganz wesentlich erleichtert. So kann man z. B. beim Einschalten einer Linse in den Strahlengang die Unveränderlichkeit des Konvergenzpunktes im Gaussschen Raum, das Heranrücken des Schnittpunktes bei stärkerer Neigung des Bündels zur Achse usw. zeigen. Bringt man mehrere Spalte und Spiegelpaare an, so sind die Abbildungsgesetze einfach zu demonstrieren.

Absorptionsgefäß mit stark sich ändernder Schichtdicke. Bekanntlich ist es zur Charakterisierung eines Absorptionsspektrums erforderlich, die Schichtdicke der Versuchslösung innerhalb weiter Grenzen zu variieren. Man bedient sich dazu sukzessiver Verfahren, indem man mit Hilfe eines Baly-Gefäßes oder dergl. die Schichtdicke verändert und die dabei eintretenden Änderungen des Spektrums zeigt, oder besser simultaner Methoden, indem man die absorbierende Schicht keilförmig macht, somit im Spektrum gleichzeitig die Absorption von sehr dünnen, mittleren und sehr dicken Schichten demonstriert. Zu diesem Zweck dienen prismatische Tröge, die durch eine Diagonalwand in zwei Kammern geteilt sind, deren eine die Lösung, deren andere das Lösungsmittel aufnimmt. Die ebene Beschaffenheit der Trennungswand bedingt den großen Übelstand, daß die Schichtdicke von Null an viel zu rasch ansteigt, so daß man fast nie die Gipfpunkte der Absorptionsbänder zu sehen bekommt. Man kann sich mit einfachen Mitteln ein Absorptionsgefäß herstellen, das von jenem Fehler frei ist. Am zweckmäßigsten wäre eine logarithmisch gekrümmte Trennungswand; eine solche dürfte aber schwer herzustellen sein, und wir haben uns deshalb zunächst mit einer Annäherung an eine solche begnügt. Auf den Boden einer Küvette legt man ein die Gefäßwände berührendes Glasrohr von kreisförmigem oder besser elliptischem Querschnitt, das mit dem Lösungsmittel gefüllt und beiderseits geschlossen ist. Kleine Differenzen zwischen der lichten Weite der Küvette und dem äußeren Durchmesser des Rohres können durch Einschieben von Deckgläschen ausgeglichen werden. Wird die Küvette nun mit der Versuchslösung gefüllt, so ist an der Berührungsstelle die absorbierende Schichtdicke gleich Null, steigt nach oben und unten zuerst langsam, dann schnell an, um den Wert der lichten Gefäßweite zu erreichen. Beim Durchleuchten dieses Troges mit parallelem Licht erhält man eine recht gute Übersicht über die Veränderungen des Absorptionsspektrums bei Variierung der Schichtdicke. Da die Gipfpunkte der Absorptionsbänder, also die Lage der Maxima derselben, mit diesem Hilfsmittel leicht festzustellen sind, dürfte das Verfahren zur spektralen Farbstoffanalyse nach Formánek gute Dienste leisten, worüber Herr Dr. R. Lohse zurzeit Versuche anstellt.

Referate.

Bücherbesprechungen.

Robert Pohl. Die elektrische Fernübertragung von Bildern. 45 S. mit 25 Abb. (Hef 34 der Sammlung „Die Wissenschaft“.) Braunschweig 1910, Fr. Vieweg. M, 1,80.

Dem Charakter der Sammlung naturwissenschaftlicher Monographien entsprechend gibt der Verf. unter Verzicht auf weitschweifige technische Ausführungen eine gutdisponierte Zusammenstellung über die prinzipiellen Grundlagen der elektrischen Zeichenübertragung und über die typischen Formen der diesem Zwecke dienenden Apparate. Bei dem großen Interesse, das dem vorliegenden Problem in weiten Kreisen entgegengebracht wird, ist der klar geschriebenen Schrift ein großer Leserkreis sicher.

K. Schaum.

Fr. Naumann. Form und Farbe. 219 S. Berlin 1909, Bücher-
verlag der „Hilfe“.

Man kann nicht begreifen, daß bei dem hohen Stand der Reproduktionstechnik und den doch wahrlich geringen Preisen der prachtvollen Kunstblätter, die Seemann, Teubner, Voigtländer, der Kunstwartverlag u. a. uns darbieten, der Geschmack des Publikums noch so oft fehlgeht und nach schaudervollen Öldrucken und Verwandtem greift. Das liegt wohl zum Teil daran, daß in der Schule das Betrachten eines Kunstwerks gar nicht oder nicht genügend gelehrt wird. Aus Fr. Naumanns vorliegenden, gedankenreichen Aufsätzen über bekannte Bilder werden alle die Lehrer, die einen wirklich dem Kunstverständnis dienenden Anschauungsunterricht erteilen wollen, vortreffliche Anregung schöpfen. Überhaupt wird jeder, der an Form und Farbe Freude hat, mit großem Genuß sich in die Anschauungswelt des Verf. vertiefen.

K. Schaum.

K. W. Wolf-Czapek. Angewandte Photographie in Wissenschaft und Technik. Unter Mitwirkung zahlreicher Fachgenossen. In vier Teilen. I. Teil: Anorganische Naturwissenschaften. 1. Physik und Chemie (Dr. Hans Becker, Berlin), 2. Astronomie und Astrophysik (Adolf Hnatek, Wien), 3. Meteorologie (Prof. Dr. R. Süring, Potsdam), 4. Mineralogie und Geologie (Prof. Dr. G. Klemm, Darmstadt). 100 S. mit 37 Tafeln. Berlin 1911. Union Deutsche Verlagsgesellschaft.

Der erste Teil dieses Werkes ist soeben erschienen; er füllt eine Lücke in der Literatur der exakten Wissenschaften aus, und zwar in einer Weise, daß jeder, der sich mit wissenschaftlicher Photographie beschäftigt, das Buch mit großer Freude begrüßen und die folgenden Lieferungen mit Ungeduld erwarten wird. Jedes einzelne Gebiet, für das sich die Photographie als unumgängliches Hilfsmittel erwiesen hat, wird je von einem Spezialisten behandelt; wenn diese Arbeitsweise vielleicht auch für die Homogenität des Werkes nicht vorteilhaft ist, so ist sie doch eine Garantie für seine Zuverlässigkeit. Die Literaturangaben sind sehr zahlreich, ganz besonders in dem Kapitel über Physik und Chemie von Dr. H. Becker. Andererseits muß man aber bedauern, daß den Verfassern der Raum auf das Minimum (wir möchten beinahe sagen unter das Minimum), eingeschränkt worden ist. Wir finden z. B. oft den

Passus: „Für die Einzelheiten sei auf die Originalarbeiten verwiesen.“ Es sind aber für den Forscher sehr oft gerade die Einzelheiten sehr wichtig und die Monographien, auf welche verwiesen wird, nicht immer leicht zugänglich. Fernerhin ist es zu bedauern, daß in dem Werke der eigentlichen wissenschaftlichen Photographie kein Platz eingeräumt worden ist, d. h. der Sensitometrie, der Farbenempfindlichkeit, den Entwicklungserscheinungen usw., lauter Dingen, die dem reinen Physiker, dem Biologen usw. teilweise so wenig bekannt sind, daß der Forscher oft mit einem Instrument (der photographischen Platte) arbeitet, das ihm mehr oder weniger (leider gewöhnlich eher mehr als weniger) fremd ist. Wir werden nach dem (inzwischen erfolgten [Red.]) Erscheinen der weiteren Teile auf das Werk zurückkommen. André Callier.

Aufruf.

Die Vereinigung von Freunden der Astronomie und kosmischen Physik, an deren Spitze W. Foerster, W. Schleyer und J. Plassmann stehen, erläßt folgenden Aufruf:

Die wissenschaftliche Forschung hat auf dem Gebiete der Astronomie und kosmischen Physik ein immer dringenderes aber auch für das gesamte Kulturleben immer bedeutsameres Bedürfnis nach Helfern aus allen Lebenskreisen, da es eine Reihe von sehr wichtigen und interessanten Erscheinungen in den fernen Himmelsräumen, wie auch in den oberen atmosphärischen Regionen gibt, für welche von der geringen Zahl der astronomischen Fachmänner und der Sternwarten nur Vereinzelt oder Unvollständiges geleistet werden kann. Verlaufen doch diese Erscheinungen vielfach so, daß sie nur bei gleichzeitiger und über weite Räume verteilter Ausschau möglichst vieler Beobachter tiefer erforscht werden können.

Die Vereinigung von Freunden der Astronomie und kosmischen Physik wendet sich deshalb mit der Bitte um Mitarbeit an alle, welche sich in den verschiedensten Tages- und Nachtzeiten im Freien aufzuhalten pflegen und sich dabei des Ausblickes auf den Himmel mit Interesse und einigem Verständnis für die dortigen Vorgänge erfreuen, insbesondere an die Lehrer aller Unterrichtsstufen, die Geistlichen aller Bekenntnisse, an alle mathematisch oder naturwissenschaftlich speziell Vorgebildeten, wie Ärzte, Tierärzte und Apotheker, Uhrmacher, Bau-, Eisenbahn- und Bergbeamte und Techniker aller Art, Militärs, Land- und Forstwirte, sowie Geschäftsleute verschiedenster Art, Natur- und Sportsfreunde aus allen Berufskreisen, wesentlich auch an die Luftfahrer, sowie in besonderer Weise an die gebildeten Deutschen in den Kolonien, überhaupt in den anderen Erdteilen und auf Seereisen und bittet sie, ihre Adressen zwecks näherer Information und Verständigung an F. Dümmler, Berlin W. 30, Rosenheimerstr. 12 zu senden.

Eingehende mathematische Kenntnisse werden bei solcher Mitarbeit nicht vorausgesetzt; doch soll das Verständnis der Erscheinungen und die daraus hervorgehende tiefere Freude an denselben durch das Zusammenwirken in besonderer Weise gepflegt werden.

Für die Redaktion verantwortlich: Prof. K. Schaum in Leipzig-Marienhöhe.

Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie

X. Band.

1911.

Heft 2.

Das Bandenspektrum des Bleies.

Von

Hermann Lamprecht.

Mit 2 Tafeln.

(Fortsetzung aus Heft 1.)

Um die Übereinstimmung der gemessenen Werte mit dem Deslandresschen Gesetze zu prüfen, benutzte ich die bekannte Gleichung

$$n = \alpha \pm Am^2,$$

in der n die Schwingungszahl der aufeinanderfolgenden Serienlinien, α die Schwingungszahl des Bandenkopfes, A eine Konstante ist und m die Reihe der aufeinanderfolgenden ganzen Zahlen von Null an durchläuft. Da die Banden im Bleispektrum nach Rot abgeschattiert sind, lautet die Formulierung in diesem Falle $n = \alpha - Am^2$. Zur Berechnung der Konstanten wählte ich drei am Anfang, in der Mitte und am Ende der Serie gelegene Schwingungszahlen und bestimmte aus den drei Gleichungen der Reihe nach m , A und α . Bei diesem Verfahren schmiegt sich die gemessene Zahlenreihe der berechneten am besten an. In der ersten Vertikalreihe der Tabelle 3 sind die gemessenen Glieder fortlaufend numeriert. In der zweiten Kolumne stehen die Wellenlängen der gemessenen Serienlinien, in der dritten die Schwingungszahlen auf fünf Stellen vor dem Komma, in der vierten die nach der Deslandresschen Formel berechneten Schwingungszahlen, in der fünften die Abweichungen der berechneten Werte von den gemessenen ausgedrückt in Schwingungszahlen und in der letzten die Ordnungszahl der Serienlinien. Die in Klammer gesetzten Werte der zweiten Vertikalreihe sind die aus der

vierten berechneten Wellenlängen für nicht gemessene Glieder. Sämtliche in dem ganzen gemessenen Bereiche von 120 Å.-E. sichtbaren Linien sind in diesen sechs Serien aufgenommen.

Wie aus der Tabelle 3 unmittelbar hervorgeht, ist die Übereinstimmung mit dem Deslandresschen Gesetze eine ziemlich gute, solange es sich um ein kurzes Stück im Verlauf der Serie handelt. Dies zeigen die Serien IV, V, VI und Ia von rund 30 Gliedern. Serie Ia besteht nur aus den ersten 29 Linien der Serie I. Leidliche Übereinstimmung findet sich auch noch bei Serie II mit 49 Gliedern. Ziemlich beträchtliche, aber regelmäßige Abweichungen weist schon Serie III mit 63 Gliedern auf. In noch höherem Maße gilt dies von Serie I mit 75 Gliedern.

Ich will jetzt versuchen, soweit dies ohne Reproduktion überhaupt möglich ist, das Aussehen der Bande, den Verlauf und das Ineinandergreifen der sechs Serien zu schildern. Zur besseren Veranschaulichung diene die graphische Darstellung in Tafel II am Ende der Arbeit. Als Abszissen sind die Schwingungszahlen, als Ordinaten die Ordnungszahlen der Serienglieder aufgetragen. Die einzelnen Serien erscheinen dann als die parabelähnlichen Kurvenstücke I bis VI der Zeichnung. Ich betrachte den Verlauf der Bande von links nach rechts. Auf den scharfen Bandenkopf folgt zunächst ein kontinuierlicher Streifen, der von einzelnen starken Linien durchzogen ist. Dann kommt eine scharfe Linie, die gut meßbar ist, an die sich mit wachsendem Abstände die starken Komponenten der Serie I anschließen. Begleitet werden diese Linien auf ihrer rechten Seite von schwächeren, die nach einigen Gliedern auch meßbar werden und die Serie III bilden. Diese aus einer starken linken und einer etwas schwächeren rechten Komponente bestehenden Paare bestimmen den Charakter im nächsten Stück der Bande. Dann treten im weiteren Verlauf zwischen diesen Paaren an einigen Stellen äußerst schwache Linien auf. Zuerst ist es eine breitere Linie, bald teilt sie sich in zwei und es tritt in Zwischenräumen bald die linke, bald die rechte der beiden schwachen Komponenten auf. Nur selten sind beide gleichzeitig bemerkbar. Es sind dies die Serien V und VI. Wie aus Tabelle 3 hervorgeht, habe ich unter dem starkvergrößernden Mikroskop von der ersten nur acht, von der zweiten nur zehn Glieder messen können. Es liegen also jetzt vier Serien übereinander. Bald bekommt die linke Komponente der starken Paare ein unscharfes verbreitertes Aussehen, sie teilt sich in zwei Linien von geringerer Intensität, deren

Tabelle 3.

Serie I.

 $m = 20$; $A = 0,046168$; $\alpha = 17607,08$.

	λ gemessen	$\lambda-8$ gemessen	$\lambda-8$ berechnet	Differenz gemessen, be- rechnet	Ordnungs- zahl
	[5679,533]		17607,08		0
1	5682,762	17597,08	17596,69	+0,39	15
2	83,238	595,60	595,26	+0,34	16
3	83,775	593,94	593,73	+0,21	17
4	84,327	592,23	592,12	+0,11	18
5	84,900	590,46	590,41	+0,05	19
6	85,499	588,61	588,61	0,00	20
7	86,145	586,61	586,72	-0,11	21
8	86,802	584,58	584,73	-0,15	22
9	87,509	582,39	582,65	-0,26	23
10	88,226	580,17	580,48	-0,31	24
11	88,992	577,81	578,22	-0,41	25
12	89,758	575,44	575,87	-0,43	26
13	90,554	572,98	573,42	-0,44	27
14	91,386	570,41	570,88	-0,47	28
15	92,262	567,71	568,25	-0,54	29
16	93,159	564,94	565,53	-0,59	30
17	94,063	562,15	562,71	-0,56	31
18	95,024	559,19	559,80	-0,61	32
19	95,996	556,19	556,80	-0,61	33
20	96,999	553,10	553,71	-0,61	34
21	98,033	549,92	550,52	-0,60	35
22	99,112	546,59	547,24	-0,65	36
23	5700,209	543,22	543,87	-0,65	37
24	01,334	539,75	540,41	-0,66	38
25	02,476	536,24	536,86	-0,62	39
26	03,651	532,63	533,21	-0,58	40
27	04,882	528,84	529,47	-0,63	41
28	06,173	524,88	525,64	-0,76	42
29	07,431	521,02	521,71	-0,69	43
30	08,744	516,99	517,70	-0,71	44
31	10,092	512,85	513,54	-0,69	45
32	11,453	508,68	509,39	-0,71	46
33	12,855	504,39	505,09	-0,70	47
34	14,254	500,10	500,71	-0,61	48
35	15,689	495,70	496,23	-0,53	49
36	17,179	491,14	491,66	-0,52	50
37	18,693	486,51	486,99	-0,48	51
38	20,240	481,78	482,24	-0,46	52
39	21,783	477,07	477,39	-0,32	53
40	23,396	472,15	472,45	-0,30	54
41	25,038	467,13	467,42	-0,29	55
42	26,716	462,01	462,29	-0,28	56
43	28,417	456,83	457,08	-0,25	57
44	30,174	451,48	451,77	-0,29	58
45	31,948	446,08	446,37	-0,29	59
46	33,695	440,76	440,87	-0,11	60
47	35,509	435,24	435,29	-0,05	61
48	37,378	429,56	429,61	-0,05	62
49	39,260	423,85	423,84	+0,01	63

3*

Serie I (Fortsetzung).

	λ gemessen	$\lambda-8$ gemessen	$\lambda-8$ berechnet	Differenz gemessen, be- rechnet	Ordnungs- zahl
50	5741,199	17417,96	17417,97	-0,01	64
51	43,138	412,08	412,02	+0,06	65
52	45,110	406,11	405,97	+0,14	66
53	47,119	400,02	399,83	+0,19	67
54	49,178	393,79	393,60	+0,19	68
55	51,265	387,48	387,27	+0,21	69
56	53,391	381,05	380,85	+0,20	70
57	55,520	374,62	374,34	+0,28	71
58	57,713	368,01	367,74	+0,27	72
59	59,941	361,25	361,05	+0,20	73
60	62,168	354,58	354,26	+0,32	74
61	64,469	347,65	347,38	+0,27	75
62	66,774	340,72	340,41	+0,31	76
63	69,132	333,66	333,35	+0,31	77
64	71,514	326,48	326,19	+0,29	78
65	73,906	319,30	318,94	+0,36	79
66	76,364	311,93	311,60	+0,33	80
67	78,863	304,44	304,17	+0,27	81
68	81,358	296,97	296,64	+0,33	82
69	83,903	289,36	289,03	+0,33	83
70	86,518	281,55	281,32	+0,23	84
71	89,163	273,05	273,51	+0,14	85
72	91,771	265,88	265,62	+0,26	86
73	94,508	257,72	257,63	+0,09	87
74	97,212	249,67	249,55	+0,12	88
75	5800,000	241,38	241,38	+0,00	89
76	02,768	233,15	233,12	+0,03	90

Serie Ia.

$$m = 17; A = 0,043813; a = 17609,74.$$

	λ gemessen	$\lambda-8$ gemessen	$\lambda-8$ berechnet	Differenz gemessen, be- rechnet	Ordnungs- zahl
	5678,676		17609,74		0
1	82,762	17597,08	597,08	+0,00	17
2	83,238	595,60	595,55	+0,05	18
3	83,775	593,94	593,92	+0,02	19
4	84,327	592,23	592,22	+0,01	20
5	84,900	590,46	590,42	+0,04	21
6	85,499	588,61	588,54	+0,07	22
7	86,145	586,61	586,56	+0,05	23
8	86,802	584,58	584,51	+0,07	24
9	87,509	582,39	582,36	+0,03	25
10	88,226	580,17	580,12	+0,05	26
11	88,992	577,81	577,80	+0,01	27
12	89,758	575,44	575,39	+0,05	28
13	90,554	572,98	572,89	+0,09	29
14	91,386	570,41	570,31	+0,10	30
15	92,262	567,71	567,64	+0,07	31
16	93,159	564,94	564,88	+0,06	32

Serie Ia (Fortsetzung).

	λ gemessen	$\lambda-s$ gemessen	$\lambda-s$ berechnet	Differenz gemessen, be- rechnet	Ordnungs- zahl
17	5694,063	17562,15	17562,03	+0,12	33
18	95,024	559,19	559,09	+0,10	34
19	95,996	556,19	556,07	+0,12	35
20	96,999	553,10	552,96	+0,14	36
21	98,033	549,92	549,76	+0,16	37
22	99,112	546,59	546,48	+0,11	38
23	5700,209	543,22	543,10	+0,12	39
24	01,334	539,75	539,64	+0,11	40
25	02,476	536,24	536,09	+0,15	41
26	03,651	532,63	532,46	+0,17	42
27	04,882	528,84	528,73	+0,11	43
28	06,173	524,88	524,92	-0,04	44
29	07,431	521,02	521,02	0,00	45

Serie II.

$m = 47; A = 0,045168; \alpha = 17604,96.$

	λ gemessen	$\lambda-s$ gemessen	$\lambda-s$ berechnet	Differenz gemessen, be- rechnet	Ordnungs- zahl
	[5680,217]		17604,96		0
	[5701,312]		17539,73		38
	02,470		536,26		39
	03,631		532,69		40
	04,822		529,03		41
	06,043		525,28		42
	07,293		521,44		43
1	5708,568	17517,52	517,51	+0,01	44
2	09,900	513,44	513,49	-0,05	45
3	11,231	509,36	509,38	-0,02	46
4	12,596	505,18	505,18	0,00	47
5	14,002	500,87	500,89	-0,02	48
6	15,387	496,63	496,51	+0,12	49
7	16,907	491,99	492,04	-0,05	50
8	18,413	487,37	487,47	-0,10	51
9	19,935	482,72	482,82	-0,10	52
10	21,473	478,02	478,08	-0,06	53
11	23,072	473,13	473,25	-0,12	54
12	24,666	468,27	468,32	-0,05	55
13	26,313	463,24	463,31	-0,07	56
14	27,963	458,21	458,21	0,00	57
15	29,681	452,98	453,01	-0,03	58
16	31,426	447,66	447,73	-0,07	59
17	33,164	442,38	442,35	+0,03	60
18	34,954	436,93	436,89	+0,04	61
19	36,783	431,37	431,33	+0,04	62
20	38,658	425,68	425,68	0,00	63
21	40,543	419,95	419,95	0,00	64
22	42,448	414,18	414,12	+0,06	65
23	44,396	408,27	408,20	+0,07	66
24	46,386	402,24	402,20	+0,04	67

Serie II (Fortsetzung).

	λ gemessen	$\lambda-8$ gemessen	$\lambda-8$ berechnet	Differenz gemessen, be- rechnet	Ordnungs- zahl
25	5748,395	17396,16	17396,10	+0,06	68
26	50,417	390,04	389,91	+0,13	69
27	52,520	383,69	383,63	+0,06	70
28	54,596	377,41	377,26	+0,15	71
29	56,741	370,94	370,81	+0,13	72
30	58,909	364,40	364,26	+0,14	73
31	61,089	357,83	357,62	+0,21	74
[32]			350,89		75
33	65,625	344,17	344,07	+0,10	76
34	67,903	337,32	337,16	+0,16	77
35	70,243	330,29	330,15	+0,14	78
36	72,607	323,20	323,06	+0,14	79
37	75,021	315,95	315,88	+0,07	80
38	77,434	308,72	308,61	+0,11	81
39	79,848	301,49	301,25	+0,24	82
40	82,366	293,96	293,79	+0,17	83
41	84,924	286,31	286,25	+0,06	84
42	87,471	278,70	278,62	+0,08	85
43	90,077	270,93	270,89	+0,04	86
44	92,686	263,15	263,08	+0,07	87
45	95,340	255,24	255,18	+0,06	88
46	5798,047	247,19	247,18	+0,01	89
47	5800,765	239,11	239,10	+0,01	90
48	03,522	230,92	230,92	0,00	91
49	06,362	222,49	222,65	-0,16	92
50	09,213	214,04	214,30	-0,26	93

Serie III.

$$m = 22; A = 0,0452452; \alpha = 17607,65.$$

	λ gemessen	$\lambda-8$ gemessen	$\lambda-8$ berechnet	Differenz gemessen, be- rechnet	Ordnungs- zahl
	[5679,350]		17607,65		0
1	5686,423	17585,75	17585,75	0,00	22
2	87,087	583,69	583,71	-0,02	23
3	87,772	581,58	581,59	-0,01	24
4	88,504	579,33	579,37	-0,04	25
5	89,262	576,98	577,06	-0,08	26
6	90,023	574,63	574,66	-0,03	27
7	90,852	572,07	572,18	-0,11	28
8	91,658	569,57	569,60	-0,03	29
9	92,515	566,91	566,93	-0,02	30
10	93,417	564,14	564,17	-0,03	31
11	94,328	561,33	561,32	+0,01	32
12	95,278	558,41	558,38	+0,03	33
13	96,259	555,38	555,35	+0,03	34
14	97,252	552,33	552,22	+0,11	35
15	98,271	549,19	549,01	+0,18	36
16	5699,364	545,82	545,71	+0,11	37

Serie III (Fortsetzung).

	λ gemessen	$\lambda-8$ gemessen	$\lambda-8$ berechnet	Differenz gemessen, be- rechnet	Ordnungs- zahl
17	5700,464	17542,43	17542,31	+0,12	38
18	01,564	539,06	538,83	+0,23	39
19	02,712	535,52	535,26	+0,26	40
20	03,923	531,79	531,59	+0,20	41
21	5705,210		527,84		42
22	06,463		523,99		43
23	07,746		520,05		44
24	09,056		516,03		45
25	10,399		511,91		46
26	5711,706	507,90	507,70	+0,20	47
27	13,116	503,58	503,40	+0,18	48
28	14,543	499,21	499,01	+0,20	49
29	15,971	494,84	494,54	+0,30	50
30	17,463	490,27	489,97	+0,30	51
31	18,979	485,64	485,31	+0,33	52
32	20,536	480,88	480,55	+0,33	53
33	22,084	476,15	475,71	+0,44	54
34	23,694	471,23	470,78	+0,45	55
35	25,357	466,16	465,76	+0,40	56
36	27,045	461,01	460,65	+0,36	57
37	28,735	455,86	455,44	+0,42	58
38	30,452	450,63	450,15	+0,48	59
39	32,240	445,19	444,77	+0,42	60
40	34,015	439,79	439,29	+0,50	61
41	35,833	434,26	433,73	+0,53	62
42	37,869		428,07		63
43	39,764		422,32		64
44	41,564	416,86	416,49	+0,37	65
45	43,489	411,02	410,56	+0,46	66
46	45,416	405,18	404,54	+0,64	67
47	47,445	399,04	398,43	+0,61	68
48	49,503	392,81	392,24	+0,57	69
49	51,570	386,56	385,95	+0,61	70
50	53,643	380,29	379,57	+0,72	71
51	55,825	373,70	373,10	+0,60	72
52	58,000	367,14	366,54	+0,60	73
53	60,232	360,41	359,89	+0,52	74
54	62,506	353,56	353,14	+0,42	75
55	64,915		346,31		76
56	67,115	339,69	339,39	+0,30	77
57	69,443	332,70	332,38	+0,32	78
58	71,843	325,49	325,27	+0,22	79
59	74,218	318,36	318,08	+0,28	80
60	76,698	310,93	310,79	+0,14	81
61	79,206	303,42	303,42	0,00	82
62	81,713	295,91	295,95	-0,04	83
63	84,279	288,24	288,40	-0,16	84
64	86,841	280,59	280,75	-0,16	85

Serie IV.

$$m = 59; A = 0,04582; \alpha = 17601,00$$

	λ gemessen	$\lambda-8$ gemessen	$\lambda-8$ berechnet	Differenz gemessen, be- rechnet	Ordnungs- zahl
	[5681,495]		17601,00		0
1	5729,890	17452,34	17452,13	+ 0,21	57
2	31,675	446,91	446,86	+ 0,05	58
3	33,453	441,50	441,50	0,00	59
4	35,232	436,09	436,05	+ 0,04	60
5	37,071	430,50	430,50	0,00	61
6	38,943	424,81	424,87	- 0,06	62
7	40,824	419,10	419,14	- 0,04	63
8	42,732	413,31	413,32	- 0,01	64
9	44,708	407,33	407,41	- 0,08	65
10	46,693	401,31	401,41	- 0,10	66
11	48,696	395,25	395,31	- 0,06	67
12	50,747	389,05	389,13	- 0,08	68
13	52,838	382,72	382,85	- 0,13	69
14	54,895	376,51	376,48	+ 0,03	70
15	57,061	369,97	370,02	- 0,05	71
16	59,228	363,44	363,47	- 0,03	72
17	61,418	356,84	356,83	+ 0,01	73
18	63,631	350,17	350,09	+ 0,08	74
19	65,935	343,24	343,26	- 0,02	75
20	68,271	336,22	336,34	- 0,12	76
21	70,565	329,33	329,33	0,00	77
22	[72,929]		322,23		78
23	75,312	315,08	315,04	+ 0,04	79
24	77,773	307,71	307,75	- 0,04	80
25	80,172	300,52	300,37	+ 0,15	81
26	82,732	292,86	292,91	- 0,05	82
27	[85,246]		285,35		83
28	87,803	277,71	277,69	+ 0,02	84
29	90,404	269,95	269,95	0,00	85
30	93,058	262,04	262,12	- 0,08	86
31	[95,694]		254,19		87
32	98,390	246,17	246,17	0,00	88

Serie V.

$$m = 29; A = 0,0451515; \alpha = 17606,67.$$

	λ gemessen	$\lambda-8$ gemessen	$\lambda-8$ gemessen	Differenz gemessen, be- rechnet	Ordnungs- zahl
	[5679,666]		17606,67		0
1	5691,942	17568,70	17568,70	0,00	29
			566,04		30
			563,28		31
			560,44		32
5	5695,571	557,50	557,50	0,00	33
			554,48		34
			551,36		35
			548,16		36
			544,86		37

Serie V (Fortsetzung).

	λ gemessen	$\lambda-8$ gemessen	$\lambda-8$ berechnet	Differenz gemessen, be- rechnet	Ordnungs- zahl
10	5700,796	17541,41	541,47	- 0,06	38
			538,00		39
			534,43		40
			530,77		41
14	05,452	527,10	527,03	+ 0,07	42
			523,19		43
			519,26		44
			515,24		45
			511,13		46
19	12,038	506,89	506,93	- 0,04	47
			502,64		48
			498,26		49
			493,79		50
23	17,785	489,29	489,23	+ 0,06	51
			484,58		52
			479,84		53
27	24,021	470,24	475,01	+ 0,15	54
			470,09		55
			465,08		56
			459,98		57
31	30,822	449,50	454,78	0,00	58
			449,50		59

Serie VI.

$m = 29$; $A = 0,043434$; $\alpha = 17610,31$.

	λ gemessen	$\lambda-8$ gemessen	$\lambda-8$ berechnet	Differenz gemessen, be- rechnet	Ordnungs- zahl
	[5678,492]		17610,31		0
1	5690,297	17573,78	17573,78	0,00	29
			571,22		30
			568,57		31
5	93,832	562,86	565,83	- 0,15	32
			563,01		33
8	96,700	554,02	560,10	0,00	34
			557,10		35
			554,02		36
			550,85		37
			547,59		38
			544,25		39
			540,82		40
18	5708,259	518,48	537,30	+ 0,08	41
			533,69		42
			530,00		33
			526,22		44
			522,36		45
			518,40		46
			514,36		47
			510,24		48
			506,02		49

Serie VI (Fortsetzung).

	λ gemessen	$\lambda-8$ gemessen	$\lambda-8$ berechnet	Differenz gemessen, be- rechnet	Ordnungs- zahl
22	5713,721	17501,73	17501,73	0,00	50
			497,34		51
			492,86		52
			488,30		53
			483,66		54
28	22,816	473,91	478,92	-0,19	55
			474,10		56
			469,19		57
30	25,990	464,23	464,20	+0,03	58
			459,12		
			453,95		60
33	31,128	448,57	448,69	-0,12	61
			443,35		62
35	34,649	437,86	437,92	-0,06	63
			432,40		64
			426,80		65
38	40,162	421,11	421,11	0,00	66
			415,33		
			409,47		
			403,52		

Tabelle 4.

gemessen		berechnet		Differenz gemessen, berechnet			
λ	$\lambda-8$	λ	$\lambda-8$	λ	$\lambda-8$		
5678,556	17610,11	aus Ia		0,120	0,37		
		5678,676	17609,74				
		aus I					
		5679,533	17607,08			0,977	3,03
		aus II					
		5680,217	17604,96			1,661	5,15
		aus III					
		5679,350	17607,65			0,794	2,46
aus IV							
5681,496	17601,00	2,940	9,11				
aus V							
5679,666	17606,67	1,110	3,44				
aus VI							
5678,492	17610,31	0,064	0,20				

linke Serie II bildet. Die ursprüngliche rechte Komponente der Paare geht mit etwas verminderter Intensität weiter. Wir haben also statt der Paare jetzt überall drei Linien von mittlerer Intensität aus den Serien II, I und III und zwischen diesen Triplets bald die eine, bald die andere schwache Komponente aus V und VI. Kurz bevor die meßbaren Glieder von V verschwinden, tritt in der Gruppe der drei Linien rechts von der ersten noch eine vierte Linie auf; sie bildet Serie IV. Nachdem auch VI erloschen ist, gehen II, IV, I und III mit ziemlich gleicher, aber immer mehr abnehmender Intensität auf die Natriumlinien zu. Am längsten bleiben die Serien I und II sichtbar. Sie sind die stärksten der ganzen Bande. Wie Tafel II zeigt, bleiben sie im ganzen Verlauf der Bande sehr nahe zusammen. Infolgedessen fällt ihr Anfang bei der vorhandenen Dispersion übereinander. Die 14 ersten gemessenen Glieder der Serie I sind doppelt gedeckte Linien. Erst bei dem Gliede mit der Ordnungszahl 40 trennen sich beide Serien. Denn, wie Tabelle 3 zeigt, fallen für die Glieder mit den Ordnungszahlen 38 und 39 die berechneten eingeklammerten Wellenlängen der Serie II mit den gemessenen der Serie I innerhalb der Beobachtungsfehler zusammen.

Tafel II läßt auch unmittelbar erkennen, daß die sechs Serien in sehr verschiedenem Maße zur Berechnung des Bandenkopfes geeignet sind. Wegen der Abweichungen vom Deslandresschen Gesetze wird man offenbar den besten Wert aus denjenigen Serien erhalten, die in ihrem Verlaufe dem Kopfe am nächsten kommen und besonders dann, wenn man nur das der Kante benachbarte Stück berücksichtigt. In Tabelle 4 habe ich die aus den verschiedenen Serien berechneten Zahlen für den Kopf der Bande zusammengestellt. Den genauesten Wert liefert Serie VI. Sehr nahe kommt dem gemessenen Werte auch der aus Serie Ia berechnete, die, wie schon erwähnt, nur die ersten 29 Glieder der Serie I umfaßt. Berücksichtigt man den ganzen Verlauf von I, so ist die Übereinstimmung schon weniger gut. Serie V gibt eine ähnliche Abweichung. Noch größer ist diese bei der weiter vom Bandenkopf beginnenden Serie II. Serie III, deren Anfang der Kante näher liegt, als der von II, zeigt wieder etwas bessere Übereinstimmung. Den schlechtesten Wert gibt naturgemäß Serie IV, deren gemessenes Stück am weitesten vom Kopfe entfernt liegt. Das Aussehen der Platte nun, die nur einen einzigen starken und scharfen Kopf der Bande λ 5678,5 erkennen läßt, legt den Schluß nahe, daß die Abweichungen in der Tabelle 4 nur von Fehlern bei der Extrapolation

herrühren, und daß tatsächlich die sechs Serien von einem einzigen Kopfe ausgehen.

Aus der graphischen Darstellung in Tafel II kann man weiter entnehmen, daß die zu einem Kopfe gehörenden sechs Serien einander nahezu gleich sind. Jedoch lassen sie sich, als starre Gefüge gedacht, nicht vollständig zur Deckung bringen. Die anfängliche Divergenz der Kurven geht nach dem Ende zu in eine deutliche Konvergenz über.

Von der Bande λ 5461,5 habe ich noch die beiden stärksten Serien gemessen. Wegen der hohen Zahl der Glieder — die eine umfaßt 85, die andere 99 Linien — sind diese Serien noch geeigneter als die bisher betrachteten eine eventuelle Abweichung vom Deslandresschen Gesetze im Sinne Thieles erkennen zu lassen. Dann bieten sie auch den interessanten Fall, daß sich zwei Serien in ihrem Verlaufe gegenseitig überholen. Die Ergebnisse der Messungen finden sich in Tabelle 5. Serie VII a enthält die ersten 41 Glieder der Serie VII, VIII a die ersten 49 der Serie VIII. Für ein kurzes Stück der Serien ist die Übereinstimmung mit Deslandres noch ganz leidlich, wie VII a und VIII a zeigen. Dagegen weisen VII und besonders VIII wieder sehr große Abweichungen auf. Der Verlauf der Abweichungen bei diesen vier Serien ist nicht ganz so regelmäßig, wie bei den sechs Serien der Tabelle 3. Es wird dies durch die geringere Schärfe der Linien der Bande λ 5461,5 zu erklären sein. Die gegenseitige Überholung der beiden Serien VII und VIII findet statt in den Gliedern mit der Ordnungszahl 71 bis 80. Die zugehörigen gemessenen Linien der Serie VIII sind also doppelt gedeckte Glieder. Das Verhalten dieser Serien läßt noch einen interessanten Schluß zu auf den Verlauf der Serien I und II der Tabelle 3. Wie oben erwähnt, fallen diese Serien in ihrem Anfange zusammen und trennen sich erst bei dem Gliede mit der Ordnungszahl 40. Diese Überlagerung braucht nun nicht so stattzufinden, daß sich die beiden Serien vom 40. Gliede ab rückwärts einander immer mehr nähern und in Wahrheit erst beim Bandenkopfe zusammenfallen; es ist vielmehr wahrscheinlich, daß sie sich innerhalb der ersten 40 Glieder in ähnlicher Weise überholen wie die Serien VII und VIII, nur daß dies bei der vorhandenen Dispersion nicht mehr bemerkbar wird.

Die aus den vier Serien der Tabelle 5 berechneten Werte für den Bandenkopf finden sich in Tabelle 6. Die Annäherung an den gemessenen Wert ist ähnlich wie in Tabelle 4.

Tabelle 5.

Serie VII.

$m = 20$; $A = 0,0485205$; $\alpha = 18306,37$.

	λ gemessen	$\lambda-8$ gemessen	$\lambda-8$ berechnet	Differenz gemessen, be- rechnet	Ordnungs- zahl
1	5468,376	18286,96	18286,96	+ 0,00	20
2	68,991	284,91	284,97	- 0,06	21
3	69,665	282,66	282,88	- 0,22	22
4	70,327	280,44	280,70	- 0,26	23
5	71,071	277,96	278,42	- 0,46	24
6	71,792	275,55	276,04	- 0,49	25
7	72,501	273,18	273,57	- 0,39	26
8	73,295	270,53	271,00	- 0,47	27
9	74,116	267,79	268,33	- 0,54	28
10	74,983	264,90	265,56	- 0,66	29
11	75,842	262,03	262,70	- 0,67	30
12	76,747	259,01	259,74	- 0,73	31
13	77,697	255,84	256,68	- 0,84	32
14	78,607	252,81	253,53	- 0,72	33
15	79,644	249,36	250,28	- 0,92	34
16	80,664	245,96	246,93	- 0,97	35
17	81,680	242,58	243,49	- 0,91	36
18	82,725	239,11	239,94	- 0,83	37
19	83,819	235,47	236,30	- 0,83	38
20	84,942	231,73	232,57	- 0,84	39
21	86,095	227,90	228,74	- 0,84	40
22	87,260	224,03	224,81	- 0,78	41
23	88,453	220,07	220,78	- 0,71	42
24	89,757	215,74	216,65	- 0,91	43
25	90,975	211,70	212,43	- 0,73	44
26	92,283	207,36	208,11	- 0,75	45
27	93,587	203,04	203,70	- 0,66	46
28	94,971	198,46	199,19	- 0,73	47
29	96,316	194,00	194,58	- 0,58	48
30	97,740	189,29	189,87	- 0,58	49
31	5499,195	184,48	185,07	- 0,59	50
32	5500,656	179,65	180,17	- 0,52	51
33	02,131	174,78	175,17	- 0,39	52
34	03,677	169,67	170,07	- 0,40	53
35	05,248	164,49	164,88	- 0,39	54
36	06,821	159,30	159,59	- 0,29	55
37	08,451	153,92	154,21	- 0,29	56
38	10,102	148,48	148,73	- 0,25	57
39	11,769	143,00	143,34	- 0,34	58
40	13,464	137,42	137,47	- 0,05	59
41	15,209	131,68	131,69	- 0,01	60
42	16,983	125,85	125,82	+ 0,03	61
43	18,776	119,96	119,86	+ 0,10	62
44	20,607	113,95	113,79	+ 0,16	63
45	22,466	107,85	107,63	+ 0,22	64
46	24,346	101,69	101,37	+ 0,32	65
47	26,270	095,39	095,01	+ 0,38	66
48	28,233	088,96	088,56	+ 0,40	67
49	30,221	082,46	082,01	+ 0,45	68
50	32,225	075,91	075,36	+ 0,55	69
51	34,253	18069,29	068,62	+ 0,67	70

Serie VII (Fortsetzung).

	λ gemessen	$\lambda-8$ gemessen	$\lambda-8$ berechnet	Differenz gemessen, be- rechnet	Ordnungs- zahl
			18061,78		71
			054,84		72
			047,80		73
			040,67		74
			033,44		75
			026,11		76
			018,69		77
			011,17		78
			18003,55		79
			17995,84		80
62	5558,951	17989,01	988,03	+ 0,98	81
63	61,394	981,10	980,12	+ 0,98	82
64	63,848	973,17	972,11	+ 1,06	83
65	66,367	665,04	964,01	+ 1,03	84
66	68,902	956,86	955,81	+ 1,05	85
67	71,425	948,73	947,51	+ 1,22	86
68	74,084	940,17	939,12	+ 1,05	87
69	76,747	931,60	930,63	+ 0,97	88
70	79,383	923,13	922,04	+ 1,09	89
71	82,081	914,47	913,35	+ 1,12	90
72	84,874	905,51	904,57	+ 0,94	91
73	87,713	896,41	895,69	+ 0,72	92
74	90,453	887,64	886,71	+ 0,93	93
75	93,300	878,53	877,64	+ 0,89	94
76	96,217	869,21	868,47	+ 0,74	95
77	5599,154	859,84	859,20	+ 0,64	96
78	5602,079	850,52	849,84	+ 0,68	97
79	05,008	841,19	840,38	+ 0,81	98
80	08,109	831,32	830,82	+ 0,50	99
81	11,165	821,61	821,16	+ 0,45	100
82	14,265	811,77	811,41	+ 0,36	101
83	17,446	801,68	801,56	+ 0,12	102
84	20,563	791,81	791,61	+ 0,20	103
85	23,799	781,57	781,57	+ 0,00	104

Serie VIII.

 $m = 22; A = 0,048082; \alpha = 18304,81.$

	λ gemessen	$\lambda-8$ gemessen	$\lambda-8$ berechnet	Differenz gemessen, be- rechnet	Ordnungs- zahl
1	5169,998	18281,54	18281,54	0,00	22
2	70,761	278,99	279,38	- 0,39	23
3	71,412	276,82	277,12	- 0,30	24
4	72,128	274,43	274,76	- 0,33	25
5	72,929	271,75	272,31	- 0,56	26
6	73,734	269,06	269,76	- 0,70	27
7	74,516	266,45	267,12	- 0,67	28
8	75,366	263,62	264,37	- 0,75	29

¹⁾ Setzt sich noch weiter fort in den benachbarten Bandenkopf $\lambda = 5617,5$, wo aber die Messung zu unsicher wird.

Serie VIII (Fortsetzung).

	λ gemessen	$\lambda-8$ gemessen	$\lambda-8$ berechnet	Differenz gemessen, be- rechnet	Ordnungs- zahl
9	5476,261	18260,63	18261,54	-0,91	30
10	77,215	257,45	258,60	-1,15	31
11	78,119	254,44	255,58	-1,14	32
12	79,060	251,31	252,45	-1,14	33
13	80,037	248,05	249,23	-1,18	34
14	81,088	244,55	245,91	-1,36	35
15	82,111	241,14	242,50	-1,36	36
16	83,149	237,70	238,99	-1,29	37
17	84,290	233,90	235,38	-1,48	38
18	85,417	230,15	231,68	-1,53	39
19	86,545	226,41	227,88	-1,47	40
20	87,701	222,57	223,99	-1,42	41
21	88,938	218,46	220,00	-1,54	42
22	90,154	214,43	215,91	-1,48	43
23	91,440	210,16	211,72	-1,56	44
24	92,720	205,92	207,45	-1,53	45
25	94,027	201,59	203,07	-1,48	46
26	95,414	196,99	198,60	-1,61	47
27	96,771	192,50	194,03	-1,53	48
28	98,193	187,79	189,37	-1,58	49
29	5499,633	183,03	184,61	-1,58	50
30	5501,098	178,19	179,75	-1,56	51
31	02,549	173,40	174,80	-1,50	52
32	04,118	168,22	169,75	-1,53	53
33	05,660	163,13	164,60	-1,47	54
34	07,291	157,74	159,36	-1,62	55
35	08,931	152,34	154,03	-1,69	56
36	10,507	147,15	148,59	-1,44	57
37	12,158	141,72	143,06	-1,34	58
38	13,879	136,05	137,44	-1,39	59
39	15,591	130,42	131,72	-1,30	60
40	17,343	124,67	125,90	-1,23	61
41	19,104	118,88	119,98	-1,10	62
42	20,909	112,96	113,97	-1,01	63
43	22,756	106,90	107,87	-0,97	64
44	24,638	100,73	101,67	-0,94	65
45	26,447	094,81	095,37	-0,56	66
46	28,504	088,08	088,97	-0,91	67
47	30,472	081,64	082,48	-0,84	68
48	32,473	075,10	075,89	-0,79	69
49	34,502	068,47	069,21	-0,74	70
50	36,571	061,72	062,43	-0,71	71
51	38,628	055,01	055,55	-0,54	72
52	40,742	048,12	048,58	-0,46	73
53	42,885	041,15	041,51	-0,36	74
54	45,046	034,12	034,35	-0,23	75
55	47,267	026,90	027,09	-0,19	76
56	49,533	019,53	019,73	-0,20	77
57	51,815	18012,13	012,28	-0,15	78
	—	—	18004,73		79
	—	—	17997,09		80
	—	—	989,35		81
61	61,191	17981,76	981,51	+0,25	82
62	63,649	973,82	973,57	+0,25	83

Serie VIII (Fortsetzung).

	λ gemessen	$\lambda-8$ gemessen	$\lambda-8$ berechnet	Differenz gemessen, be- rechnet	Ordnungs- zahl
63	5566,142	17965,77	17965,55	+0,22	84
64	68,614	957,79	957,42	+0,37	85
65	71,141	949,64	949,20	+0,44	86
66	73,728	941,31	940,88	+0,43	87
67	76,323	932,96	932,46	+0,50	88
68	78,942	924,55	923,95	+0,60	89
69	81,603	916,00	915,35	+0,65	90
70	84,315	907,30	906,64	+0,66	91
71	87,039	898,57	897,85	+0,72	92
72	89,790	889,76	888,95	+0,81	93
73	92,572	880,86	879,96	+0,90	94
74	95,418	871,77	870,87	+0,90	95
75	5598,307	862,54	861,69	+0,85	96
76	5601,167	853,42	852,41	+1,01	97
77	04,114	844,03	843,03	+1,00	98
78	07,075	834,61	833,56	+1,05	99
79	10,109	824,97	823,99	+0,98	100
80	13,140	815,34	814,33	+1,01	101
81	16,220	805,57	804,57	+1,00	102
82	19,337	795,69	794,71	+0,98	103
83	22,478	785,75	784,76	+0,99	104
84	25,620	775,82	774,71	+1,11	105
85	28,852	765,61	764,56	+1,05	106
86	32,153	755,20	754,32	+0,88	107
87	35,419	744,91	743,98	+0,93	108
88	38,789	734,30	733,55	+0,75	109
89	42,095	723,91	723,01	+0,90	110
90	45,575	712,99	712,39	+0,60	111
91	48,964	702,36	701,67	+0,69	112
92	52,430	691,51	690,85	+0,66	113
93	55,982	680,40	679,94	+0,46	114
94	59,513	669,36	668,93	+0,43	115
95	63,022	658,42	657,82	+0,60	116
96	66,749	646,80	646,62	+0,18	117
97	70,431	635,34	635,32	+0,02	118
98	74,107	623,92	623,92	+0,00	119
99 ¹⁾	77,818	612,40	612,43	-0,03	120

Serie VIIa.

$$m = 22; A = 0,0462143; \alpha = 18309,33.$$

	λ gemessen	$\lambda-8$ gemessen	$\lambda-8$ berechnet	Differenz gemessen, be- rechnet	Ordnungs- zahl
1	5468,376	18286,96	18286,96	0,00	22
2	68,991	284,91	284,88	+0,03	23
3	69,665	282,66	282,71	-0,05	24
4	70,327	280,44	280,44	0,00	25
5	71,071	277,96	278,09	-0,13	26

¹⁾ Serie VIII läßt sich nicht mehr weiter verfolgen wegen des starken Kopfes λ 5678,5.

Serie VIIa (Fortsetzung).

	λ gemessen	$\lambda-8$ gemessen	$\lambda-8$ berechnet	Differenz gemessen, be- rechnet	Ordnungs- zahl
6	5471,792	18275,55	18275,64	-0,09	27
7	72,501	273,18	273,10	+0,08	28
8	73,295	270,53	270,46	+0,07	29
9	74,116	267,79	267,73	+0,06	30
10	74,983	264,90	264,92	-0,02	31
11	75,842	262,03	262,00	+0,03	32
12	76,747	259,01	259,00	+0,01	33
13	77,697	255,84	255,90	-0,06	34
14	78,607	252,81	252,72	+0,09	35
15	79,644	249,36	249,43	-0,07	36
16	80,664	245,96	246,06	-0,10	37
17	81,680	242,58	242,59	-0,01	38
18	82,725	239,11	239,04	+0,07	39
19	83,819	235,47	235,38	+0,09	40
20	84,942	231,73	231,64	+0,09	41
21	86,095	227,90	227,81	+0,09	42
22	87,260	224,03	223,88	+0,15	43
23	88,453	220,07	219,86	+0,21	44
24	89,757	215,74	215,74	0,00	45
25	90,975	211,70	211,54	+0,16	46
26	92,283	207,36	207,24	+0,12	47
27	93,587	203,04	202,85	+0,19	48
28	94,971	198,46	198,37	+0,09	49
29	96,316	194,00	193,79	+0,21	50
30	97,740	189,29	189,12	+0,17	51
31	5499,195	184,48	184,36	+0,12	52
32	5500,656	179,65	179,51	+0,14	53
33	02,131	174,78	174,57	+0,21	54
34	03,677	169,67	169,53	+0,14	55
35	05,248	164,49	164,40	+0,09	56
36	06,821	159,30	159,18	+0,12	57
37	08,451	153,92	153,86	+0,06	58
38	10,102	148,48	148,46	+0,02	59
39	11,769	143,00	142,96	+0,04	60
40	13,464	137,42	137,36	+0,06	61
41	15,209	131,68	131,68	+0,00	62

Serie VIIIa.

$m = 24; A = 0,046239; \alpha = 18308,17.$

	λ gemessen	$\lambda-8$ gemessen	$\lambda-8$ berechnet	Differenz gemessen, be- rechnet	Ordnungs- zahl
1	5469,998	18281,54	18281,54	0,00	24
2	70,761	278,99	279,27	+0,28	25
3	71,412	276,82	276,92	-0,10	26
4	72,128	274,43	274,47	-0,04	27
5	72,929	271,75	271,92	-0,17	28
6	73,734	269,06	269,29	-0,23	29
7	74,516	266,45	266,56	-0,11	30
8	75,366	263,62	263,74	-0,12	31
9	76,261	260,63	260,82	-0,19	32
10	77,215	257,45	257,82	-0,37	33

Serie VIIIa (Fortsetzung).

	λ gemessen	$\lambda-8$ gemessen	$\lambda-8$ berechnet	Differenz gemessen, be- rechnet	Ordnungs- zahl
11	5478,119	18254,44	18254,72	- 0,28	34
12	79,060	251,31	251,53	- 0,22	35
13	80,037	248,05	248,25	- 0,20	36
14	81,088	244,55	244,87	- 0,32	37
15	82,111	241,14	241,40	- 0,26	38
16	83,149	237,70	237,84	- 0,14	39
17	84,290	233,90	234,19	- 0,29	40
18	85,417	230,15	230,45	- 0,30	41
19	86,545	226,41	226,61	- 0,20	42
20	87,701	222,57	222,68	- 0,11	43
21	88,938	218,46	218,65	- 0,19	44
22	90,154	214,43	214,54	- 0,11	45
23	91,440	210,16	210,33	- 0,17	46
24	92,720	205,92	206,03	- 0,11	47
25	94,027	201,59	201,64	- 0,05	48
26	95,414	196,99	197,15	- 0,16	49
27	96,771	192,50	192,58	- 0,08	50
28	98,193	187,79	187,90	- 0,11	51
29	5499,633	183,03	183,14	- 0,11	52
30	5501,098	178,19	178,29	- 0,10	53
31	02,549	173,40	173,34	- 0,06	54
32	04,118	168,22	168,30	- 0,08	55
33	05,660	163,13	163,17	- 0,04	56
34	07,291	157,74	157,94	- 0,20	57
35	08,931	152,34	152,63	- 0,29	58
36	10,507	147,15	147,22	- 0,07	59
37	12,158	141,72	141,71	+ 0,01	60
38	13,879	136,05	136,12	- 0,07	61
39	15,591	130,42	130,43	- 0,01	62
40	17,343	124,67	124,65	+ 0,02	63
41	19,104	118,88	118,78	+ 0,10	64
42	20,909	112,96	112,81	+ 0,15	65
43	22,756	106,90	106,76	+ 0,14	66
44	24,638	100,73	100,61	+ 0,12	67
45	26,447	094,81	094,36	+ 0,45	68
46	28,504	088,08	088,03	+ 0,05	69
47	30,472	081,64	081,60	+ 0,04	70
48	32,473	075,10	075,08	+ 0,02	71
49	34,502	068,47	068,47	+ 0,00	72

Tabelle 6.

Gemessen		Berechnet		Differenz gemessen, berechnet	
λ	$\lambda-8$	λ	$\lambda-8$	λ	$\lambda-8$
5461,580	18309,72	aus VIIa		0,116	0,39
		5461,696	18309,33		
		aus VIIIa			
		5462,042	18308,17		
		aus VII			
aus VIII		5462,579	18306,37	0,999	3,35
		5463,045	18304,81	1,465	4,91

Tabelle 7.
Konstanten der Deslandresschen Gleichungen.

Serie	A	α	Berechnet aus den Gliedern mit der Ordnungszahl		
I	0,046168	17607,08	20	54	89
Ia	0,043813	17609,74	17	31	45
II	0,045168	17604,26	47	67	91
III	0,0452452	17607,65	22	55	82
IV	0,04582	17601,00	59	75	88
V	0,0451515	17606,67	29	42	59
VI	0,043434	17610,31	29	50	66
VII	0,0485205	18306,37	20	68	104
VIII	0,048082	18304,81	22	76	119
VIIa	0,0462143	18309,33	22	44	62
VIIIa	0,046239	18308,17	24	48	72

Eine Entzifferung der übrigen schwachen Serien der Bande λ 5461,5 bietet wegen der schon erwähnten geringen Schärfe der Linien und der störenden Überlagerung anderer Köpfe zu große Schwierigkeiten. Die Serien VII und VIII sind ähnlich gebaut wie die Serien I bis VI der Tabelle 3, wie ein Vergleich der Werte für A in der Zusammenstellung der Konstanten der Deslandresschen Gleichung in Tabelle 7 schließen läßt. Eine Andeutung für eine Fortsetzung der Serien im Sinne Thieles ist in keiner der acht gemessenen Serien vorhanden.

Mit Vorliegendem dürfte die Struktur des Bandenspektrums des Bleies im wesentlichen aufgeklärt sein. Ein weiteres Eindringen in den Bau dieses interessanten Spektrums würde die Anwendung einer noch stärkeren Dispersion erfordern.

Zum Schlusse meiner Arbeit bleibt mir noch die angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Geheimen Regierungsrat Professor Dr. H. Kayser,
für die Anregung zu vorliegender Arbeit und das stete freundliche Entgegenkommen bei ihrer Ausführung meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Literatur.

- H. Kayser, Handbuch der Spektroskopie I u. II. Leipzig 1900 u. 1902.
- H. Kayser, Spektralanalyse. Springer, Berlin 1883.
- H. Deslandres, Spectre du pôle négatif de l'azote. Loi général de répartition des raies dans les spectres de bandes. *Compt. Rend.* **103**, 375—379. 1886.
- H. Deslandres, Loi de répartition des raies et des bandes communes à plusieurs spectres de bandes. Analogie avec le loi de succession des sons d'un corps solide. *Compt. Rend.* **104**, 972—976. 1887.
- H. A. Rowland, A preliminary table of the solar spectrum wave-lengths. Chicago.
- A. Mitscherlich, Über die Spektren der Verbindungen und der einzelnen Körper. *Pogg. Ann.* **121**, 459—488. 1864.
- M. E. Diacon, Recherches sur l'influence des éléments électronégatifs sur le spectre des métaux. *Ann. chim. phys.* [4] **6**, 5—25. 1865.
- J. Plücker u. J. W. Hittorf, On the Spectra of Ignited Gases and Vapours, with especial regard to the different Spectra of the same elementary gaseous substance. *Phil. Trans.* **155**, I. 1—29. 1865.
- Lecoq de Boisbaudran, Sur quelques spectres métalliques. *Compt. Rend.* **77**, 1152—1154. 1873.
- Lecoq de Boisbaudran, Spectres lumineux. Gauthier-Villars, Paris 1874.
- J. Norman Lockyer, Researches in Spectrum-Analysis in connexion with the Spectrum of the Sun. *Phil. Trans.* **163**, 639—658. 1873.
- G. D. Liveing u. J. Dewar, On the Ultra-Violet Spectra of the Elements. *Phil. Trans.* **174**, I. 187—222. 1883.
- G. Ciamician, Über die Spektren der chemischen Elemente und ihrer Verbindungen. *Wiener Ber.* **76**, II. 499—517. 1877.
- W. N. Hartley, Flame Spectra at High Temperatures. *Phil. Trans.* **185**, I. 161—212. 1894.
- W. N. Hartley, An Investigation of the connexion between band and line spectra of the same metallic elements. *Trans. Dublin Soc.* [2] **9**, 85—138. 1908.
- W. N. Hartley u. Hugh Ramage, On the Occurrence of Gallium in the Clay-ironstone of the Cleveland District of Yorkshire. *Proc. Roy. Soc.* **60**, 393 bis 407. 1897.
- O. Vogel, Über die Anwendung der Leuchtgas-Sauerstofflampe zur spektral-analytischen Mineraluntersuchung. *Zeitschr. f. anorg. Chemie.* **5**, 42—62. 1894.
- E. Wiedemann, Über Verbindungsspektren. *Festschrift, L. Boltzmann gewidmet.* S. 826—831. 1904.
- A. Hagenbach u. H. Konen, Atlas der Emissionsspektren der meisten Elemente. Fischer, Jena 1905.
- Ch. M. Olmsted, Die Bandenspektren nahe verwandter Verbindungen. Inaug.-Dissertation. Bonn 1906. — *Zeitschr. f. wiss. Phot.* **4**, 255—333. 1906.
- T. N. Thiele, On the law of spectral series. *Astrophys. Journal.* **6**, 65 bis 76. 1897.

Messungen am Silberspektrum.

Von

Franz Joseph Kasper.

Vorliegende Arbeit über das Silberspektrum, die auf gütige Anregung von Herrn Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. Kayser im Physikalischen Institut der Universität Bonn angefertigt worden ist, hat zum Zweck, zunächst die Lücken auszufüllen die von den älteren Untersuchungen gelassen wurden, dann aber auch definitive Werte für die bisher gefundenen Linien namentlich im Bogenspektrum zu ermitteln, eine Arbeit, die besonders deshalb nötig wird, weil auf dem letzten Kongreß der International Union for cooperation in solar research (1910) beschlossen ist, die Mittelwerte der von Fabry und Buisson, Eversheim und Pfund ermittelten Wellenlängen als Normalen definitiv festzulegen. Im Anhang finden sich dann noch Messungen am Funkenspektrum.

Bisherige Arbeiten über das Silberspektrum.

Die Untersuchungen über das Funkenspektrum sind bei weitem zahlreicher als die des Bogenspektrums des Silbers. Die ersten Messungen des Silberfunkens nach einer willkürlichen Skala finden sich bei Huggins; er beschränkt sich auf den sichtbaren Teil. Es folgt bald eine Arbeit von Thalén, der noch die Angaben von Wellenlängen hinzufügt. Mitcherlich findet, daß Silberlinien auftreten, wenn man Cyansilber in Sauerstoffflamme verbrennt. Dann stellt Liveing und Dewar Beobachtungen an über die Umkehrung einiger Silberlinien im Bogen. Lecoq de Boisbaudran stellt fest, daß bei Silberelektroden ein mäßig starker Funke nur die Luftlinien ergebe. Er untersucht darauf den Funken nach Lösungen des Nitrates. Hartley und Adeney veröffentlichen eine Liste in Wellenlängen von 354 bis 211 $\mu\mu$. Mc Clean gibt uns eine Photographie des Silberfunkens, an der man mit Hilfe einer Skala die Wellenlängen ablesen kann; doch erkennt man hier nur die starken Linien. Ferner sind zu erwähnen die Veröffentlichungen von Eder und Valenta, die den Funken von 604 bis 197 $\mu\mu$ untersuchen und die von Exner und Haschek die den kurzwelligen Teil sowohl des Funkens wie auch des Bogens angeben. Die ersten voll-

ständigen Angaben für das Bogenspektrum finden wir bei Kayser und Runge, die auch Gesetzmäßigkeiten erkennen. Dann seien noch kurz erwähnt die Arbeiten von Lockyer und Roberts und von Liveing und Dewar, die Silber im Kalkblock verbrennen und nur wenige Linien aus dem sichtbaren Teil des Spektrums finden. Hagenbach und Konen veröffentlichen in ihrem Atlas der Emissionsspektren eine Photographie des Funken- und Bogenspektrums mit beigegebener Wellenlängenskala. Arons untersucht den Bogen in Stickstoffatmosphäre, wobei er feststellt, daß der Bogen sehr schlecht brennt. Stellen wir noch einmal die wichtigsten Arbeiten über die Linienspektren zusammen, so haben wir für den Funken:

Huggins	von 6371 bis 5207.
Thalén	von 6037 bis 4475.
Eder und Valenta	von 6037 bis 1937.
Exner und Haschek	von 4673 bis 2106.
Hartley und Adeney	von 3541 bis 2112.

Dazu kommt noch eine soeben veröffentlichte, ebenfalls in Bonn angefertigte Arbeit von Wagner über das ultraviolette Luftspektrum (von $\lambda = 4100$ an abwärts). Wagner untersucht das Luftspektrum bei Kupfer-, Aluminium- und Silberelektroden und gibt auch die Spektren dieser Elemente an. — Für den Bogen finden sich nur zwei Arbeiten, die genaue und erschöpfende Angaben machen, die von

Kayser und Runge	von 5667 bis 2246,
und von Exner und Haschek	von 4668 bis 2209.

Wie die Literatur zeigt, sind bis jetzt im roten Teil des Silberspektrums wenige genaue Messungen vorgenommen worden, abgesehen von den älteren Messungen, die sich wie schon bemerkt auf Beobachtungen mit dem Auge stützten. Während im violetten Teil frühzeitig die Photographie benutzt werden konnte, blieb der rote Teil lange Zeit vernachlässigt, bis es gelang, Platten herzustellen, die auch für den roten Teil des Spektrums hinreichende Empfindlichkeit besitzen. Das Verfahren gewöhnliche Platten selbst zu sensibilisieren, ist immerhin noch sehr umständlich und zeitraubend. Dazu kommt noch der Übelstand, daß sie sich nur wenige Tage halten und dann wieder ihre Empfindlichkeit verlieren. Es ist deshalb als großer Erfolg zu begrüßen, daß die englische Firma

Wratten & Wainright Platten in den Handel bringt, die bis $\lambda = 7600$ empfindlich sind und diese Empfindlichkeit monatelang behalten.

Methoden.

Während Kayser und Runge sowohl wie Exner und Haschek zur Erzeugung des Bogens Silber auf Kohle verdampften, bin ich dazu übergegangen, Stäbe chemisch reinen Silbers von 8 mm Durchmesser als Elektroden zu verwenden, um zu vermeiden, daß Kohlebanden einen Teil der Silberlinien verdeckten. Zunächst handelte es sich darum, für den Silberbogen einen geeigneten Strom auszuprobieren, da Silber bei verhältnismäßig schwachem Strom seine Schmelztemperatur schon bald erreicht und deshalb nach kurzer Zeit abschmilzt. Ich nahm zuerst Batteriestrom von 72 Volt und 6—7 Ampère. Dabei brannte der Bogen bei einem Elektrodenabstand von etwa 1—2 mm nur etwa 5—10 Sekunden, so daß er also pro Minute etwa 5—10 mal neu angezündet werden mußte. Auch ein Strom von 90 Volt und gleicher Intensität gab vorab keine besseren Resultate, auch war es mir nicht möglich die Intensität des Stromes zu erhöhen, denn wiederholt ist mir bei 90 Volt und nicht ganz 8 Ampère die eine Elektrode durchgeschmolzen. Da die Elektroden nach einer so kurzen Brenndauer kaum einen Materialverlust erlitten haben konnten, so war ihr vergrößerter Abstand unmöglich die Ursache des Verlöschens. Es lag daher die Vermutung nahe, daß Mangel an Sauerstoff ein Weiterbrennen verhinderte. Ich suchte also dem Bogen frische Luft dadurch zuzuführen, daß ich ihn in einen Abzug mit Ventilator bzw. brennender Gasflamme brachte. Es gelang mir dabei in einem Falle den Bogen während einer Expositionszeit von 40 Minuten ununterbrochen brennen zu lassen. Im allgemeinen erlosch er jedoch auch bei diesem Hilfsmittel nach etwa 20—25 Minuten. Es ist dies immerhin ein bedeutender Fortschritt. Infolgedessen wird es sich bei obiger Stromkombination ermöglichen lassen, andere Stoffe, statt wie bisher auf Kohle, in Zukunft auf Silber zu verbrennen, da dann statt des störenden Bandenspektrums der Kohle nur das verhältnismäßig linienarme Silberspektrum auftritt. Soeben ersehe ich aus einer gerade veröffentlichten Arbeit von Duffield, der den Bogen bei verschiedenen Drucken untersucht, daß auch bei seinen Versuchen der Bogen stets dann besser brannte, wenn der Zylinder mit frischer Luft gefüllt war. Auch Duffield führt die längere Brenndauer —

im Maximum übrigens nur eine Minute — auf den größeren Sauerstoffvorrat zurück. Meine Aufnahmen wurden an einem großen Rowlandschen Konkavgitter von 6,5 m Krümmungsradius und 16000 Linien pro inch (1 inch = 2,54 cm) gemacht. Die Justierung wurde in der von Kayser (Spektroskopie I) angegebenen Weise vorgenommen. Mit Ausnahme des ultravioletten Teiles (von $\lambda = 2500$ an abwärts) wurden alle Aufnahmen in der II. Ordnung gemacht, um durch größere Dispersion erhöhte Genauigkeit der Messungen zu ermöglichen. Dabei mußte im roten Teil, wo das Ultraviolett der III. Ordnung mit dem Rot der II. Ordnung zusammenfällt, ein Lichtfilter angewandt werden; als solches diente eine Kaliumbichromatlösung (etwa 3 mm dick). Die Belichtungszeiten schwanken zwischen 10 Minuten im kurzwelligen und 2 Stunden im roten Teil. Als Platten wurden benutzt im roten Teil (von $\lambda = 5500$ an aufwärts) die rotempfindlichen Platten von Wratten und Wainright, für die übrigen Aufnahmen orthochromatische, bzw. gewöhnliche Platten von Schleussner.

Messungen.

Die Messungen wurden auf einer Teilmaschine in der von Kayser (Spektroskopie I) angegebenen Weise gemacht. Als Normalen dienten dabei von $\lambda = 6494$ bis $\lambda = 4134$ die neuen internationalen; unterhalb $\lambda = 4134$ die Fabryschen. Die Wellenlängen unterhalb $\lambda = 2373$ wurden durch Extrapolation gefunden. Die Werte für die Wellenlängen der umgekehrten Linien habe ich festgestellt, indem ich beide Kanten maß und daraus die Mittel nahm. Das von Exner und Haschek angegebene Paar $\lambda = 4213,2$ und $\lambda = 4211,0$ scheint mir dabei mit der von Kayser und Runge angegebenen Umkehrlinie $\lambda = 4212,1$ identisch zu sein. Die von Kayser und Runge in Umkehrung gefundene Linie $\lambda = 6465$, die dort sehr unscharf ist, fand sich bei mir als einfache scharfe Linie. Um die Linien der Verunreinigungen zu eliminieren, wurden die Tabellen der Spektren der Elemente von Exner und Haschek und, wo diese nicht ausreichten, Kaysers Handbuch der Spektroskopie Bd. V zu Rate gezogen und sorgfältig mit ihnen verglichen.

Ergebnisse.

Im langwelligen Teil konnte ich nur wenige der von Kayser und Runge gemessenen Linien wiederfinden, während mir im kurzwelligen Teil nur wenige Linien fehlen. Die Linien der genannten

Autoren waren alle unscharf, so daß die Messungen keinen großen Wert hatten. Dafür waren die Linien, die ich fand, so scharf, daß sich eine genaue Messung durchführen ließ. Bekanntlich ändern sich die Spektren je nach den Bedingungen, unter denen sie erzeugt werden; dabei kommen in Frage: Spannung und Intensität des Stromes, das Medium, worin der Bogen brennt, der Druck bei dem die Untersuchungen gemacht werden. Ich habe darum die Belichtungszeiten bis zu 4 Stunden ausgedehnt, Silberpulver auf Kohleelektroden verdampft und städtischen Strom von 220 Volt und 7 bis 8 Ampère gebraucht. Der einzige Erfolg war, daß die Linien kräftiger geschwärzt wurden, ohne daß neue Linien auftraten. Da Herr Geh. Reg.-Rat Kayser mir in liebenswürdiger Weise die Platten zur Verfügung stellte, an denen er seine Messungen vorgenommen hatte, so machte ich den Versuch die Messungen zu wiederholen. Leider war im Laufe der Zeit das Eisenspektrum an den meisten Stellen so unscharf geworden, daß — ganz abgesehen von der Breite und Unschärfe der Linien — neue Messungen sich nicht durchführen ließen. Nur bei fünf Linien konnte ich hinreichende Genauigkeit erreichen. Sie sind in der Tabelle mit einem * versehen. Die mit zwei ** versehenen Linien sind mit Hilfe einer Korrektions-tabelle vom Rowlandschen System auf das internationale reduziert. Diese Tabelle wurde erhalten, indem man zwischen je 100 A.-E. die Mittel aus den Differenzen der alten Normalwerte gegen die neuen nahm. Da alle von mir nicht gefundenen Linien sehr unscharf waren, so genügt bei ihnen die Genauigkeit von 0,01 A.-E., womit dieses Verfahren gerechtfertigt erscheint. Die Genauigkeit meiner Messungen betrug 0,001 bis 0,004 A.-E. je nach der Schärfe der Linien. Die mit W bezeichneten Linien zeigten sich als breite Wische von 1 Å.-E. Ausdehnung. Sie konnten nur auf ganze A.-E. gemessen werden. Die mit u bezeichneten Linien waren so unscharf, daß sie sich nur auf Hundertstel Å.-E. messen ließen.

Als Verunreinigungen fanden sich: Fe, Ba, Ca, Cu.

Anhang.

Der langwellige Teil des Funkenspektrums des Silbers.

Die Untersuchungen des Funkenspektrums des Silbers konnten auf den langwelligen Teil beschränkt bleiben, weil eben erst die Arbeit von Wagner erschienen ist, wie ich oben bereits erwähnt habe.

Tabelle I.
Das Bogenspektrum.

Kayser und Runge		Exner und Haschek		Kasper	
5667,72	4 U	—	—	*5667,494	
5545,86	4 r	—	—	*5545,635	
5471,72	6	—	—	5471,551	6
65,66	10 R	—	—	65,490	10
36,0	2 U	—	—	** 34,2	
5333,5	2 r	—	—	*5333,359	
29,93	4 r	—	—	* 29,731	
5276,4	1 r	—	—	*5276,384	
09,25	10 R	—	—	09,084	10
5123,85	1 u	—	—	**5123,68	
4993,2	1 U	—	—	**4993,04	
4888,46	2 u	—	—	**4888,28	
74,36	4 r	—	—	** 74,18	
48,33	4 U	—	—	** 48,15	
4797,0	2 U	—	—	**4796,81	
4678,04	4 u	—	—	**4677,87	
68,70	8 r	4668,68	3	68,512	8
16,03	4 U	—	—	** 15,86	
4556,13	4 U	—	—	**4555,96	
4476,29	6 r	4476,23	3	4476,093	6
4396,49	2 u	—	—	**4396,32	
79,45	4 u	4379,4	1 u	** 79,28	
11,28	4 r	—	—	11,069	3
4212,1	8 R	4213,2	1 u	4212,011	8 R
—	—	11,0	10	—	
4055,44	6 R	4055,42	50 R	4055,532	10 R
3991,9	1 U	—	—	—	
81,87	6 r	3981,78	1	3981,618	6
43,1	1 u	—	—	—	
40,3	1 u	—	—	—	
14,47	2 U	—	—	—	
07,63	2 U	—	—	—	
3841,3	2 r	—	—	3840,817	2
10,6	2 U	3810,85	2 u	10,9	1 W
—	—	3766,50	1	—	
3710,1	1 U	—	—	3710,68	1 U
3681,8	2 v	3682,45	2 u	3682,303	2 U
24,0	1 U	24,4	1 u	—	
—	—	—	—	3562,7	1 W
3557,3	1 u	—	—	—	
47,3	1 u	—	—	—	
42,67	4 u	—	—	42,614	4
05,43	1 u	—	—	—	
01,90	4 u	3502,08	1	01,938	4
3499,65	1 u	—	—	—	
—	—	3460,30	1	3469,134	1
3383,00	10 R	3383,02	300 R	3382,921	10 R
27,82	1 u	—	—	—	
05,77	2 u	—	—	05,818	1
3280,80	10 R	3280,84	500 R	3280,662	10 R
32,94	4 u	—	—	32,820	4
—	—	—	—	15,752	4
3170,66	4 u	—	—	—	
30,09	6 u	3130,1	1 u	3130,079	6

Tabelle 1 (Fortsetzung).

Kayser und Runge		Exner und Haschek		Kasper	
3099,19	2	3099,21	1	3099,111	2
2938,42	6 u	—	—	2938,490	4
2824,50	8 u	2824,5	2 u	2824,470	6 U
2721,84	4	2721,85	2	2721,866	3
—	—	—	—	2660,363	3
2575,70	6 u	—	—	2575,292	4
—	—	—	—	2506,403	1
2447,94	2	—	—	2447,787	2
37,84	4	2437,83	1	37,672	4
13,26	4	—	—	13,081	4
2375,1	10 U	2374,75	2 u	2375,055	4 U
—	—	73,20	1	—	—
—	—	—	—	57,756	4
31,41	10	—	—	31,251	4
24,73	4	—	—	24,558	3
20,31	4	—	—	20,135	3
17,10	4	—	—	16,923	3
12,5	8 U	—	—	—	—
09,74	10 R	09,61	3	09,465	4 u
—	—	—	—	2279,882	3
2248,79	4	—	—	48,579	3
46,46	4	—	—	46,303	4

Tabelle 2.

Das Funkenspektrum.

6610,533	1	?	5648,5	1	?
6563,18	1 br.	Luft	45,6	1	Ag
6482,34	1	"	28	0	"
6379	0	"	23	0	"
31	0	?	11	0	"
6112	0	?	5592	0	Luft
6037	0	Ag	90,6	1	Ag
5975	0	"	70,7	1	"
41	3	Luft	59	0	"
40,31	1	?	52	0	Luft
31,80	2	Luft	43	0	"
28	0	?	35	0	"
5870,5	1	?	30	0	"
55	0	?	25	0	A?
5798	0	?	20,7	0	Ag
89	0	?	5495,7	1	Luft
78	0	?	94,7	0	Ag
67	0	Luft	89	0	"
47	0	"	79,64	1	Luft
30	0	"	71,5	2 br.	Ag
10,79	1	"	65,5	4 br.	"
5686,20	1	"	24	0	"
79,50	3	"	03,7	2 br.	"
76,01	1	"	00,9	2 br.	Luft
66,58	2	Ag	5209,8	3 br.	Ag

Tabelle 2 (Fortsetzung).

5191	0	Luft	4417,00	1	Luft
79	0	"	14,94	1	"
5045,03	1	"	4396	0	"
05,2	0	"	66,90	1	"
01,44	0	"	51,50	2	"
4874,1	0	Ag	49,46	3	"
03	0	Luft	48,31	1	"
4788	0	Ag	47,47	1	"
79,8	0	Luft	45,59	1	"
09,9	0	"	36	0	"
05,34	0	"	31,9	0	"
02,9	0	"	27	0	"
4699,20	1	"	19,62	1	"
76,24	1	"	17,13	1	"
68,58	1	Ag	11,05	1	Ag
61,63	1	Luft	4241,9	0	Luft
50,82	1	"	37	0	"
49	0	"	28	0	"
43,14	2	"	13	0	Ag
41,80	2	"	11	2 v	"
38,9	1	"	4188,9	0	Luft
30,58	1	"	85	0	"
21,46	1	"	69,39	1	"
13,9	2 u	"	53,53	1	"
07,18	2	"	45,95	1	"
4596,16	2	"	43,86	1	"
90,99	1	"	32,90	1	"
07,62	1	"	21,5	0	"
4476,03	1	Ag	20,33	1	"
68	0	Luft	19,30	2	"
65	0	"	12,06	1	"
52	0	"	10,87	1	"
47,09	1	Ag	04,97	1	"
32	0	Luft	03,25	1	"

Vorversuche.

Die ersten Funkenaufnahmen wurden an einem kleinen Konkavgitter von 1 m Krümmungsradius und 16000 Linien pro inch gemacht. Den Strom lieferte eine Wechselstrommaschine von 110 Volt Spannung. Als Transformator diente ein großer Ruhmkorffscher Funkeninduktor von 60000 m Drahtwicklung und als Kondensator eine Batterie Leydener Flaschen (4—6 Stück). Die Aufnahmen wurden auf orthochromatischen Schleussnerfilms gemacht, die ich vorher mit Isokollösung für Rot sensibilisierte. Trotz 6—9stündiger Belichtung fand sich im Roten kaum eine Spur von Luft- oder Silberlinien. Daß die Sensibilisation gut durchgeführt war, zeigte das Eisenspektrum. Da wurde mir mitgeteilt, daß die Erwerbung eines Resonanzinduktors bevorstehe, mit dem sich bessere Resultate in kürzeren Zeiten erzielen lassen sollten.

Neue Methode.

Tatsächlich war der Erfolg gegenüber der bisherigen Methode so groß, daß ich von $\lambda = 5500$ an aufwärts bereits nach 6stündiger Belichtungszeit am großen Gitter eine brauchbare Aufnahme hatte. Zwischen $\lambda = 4000$ und $\lambda = 5500$ ging die Belichtungszeit auf 4 bis $4\frac{1}{2}$ Stunden zurück. Den Strom lieferte auch diesmal die erwähnte Wechselstrommaschine. Bei einem Primärstrom von 12—15 Ampère und einer eigens gebauten Batterie Leydener Flaschen lieferte der Strom den gewünschten Resonanzfunken. Die Aufnahmen wurden in der I. Ordnung, die Messungen wie beim Bogen gemacht; nur wurde hier auch oberhalb $\lambda = 6500$ extrapoliert. Die Linien waren übrigens zum größten Teil so schwach, daß sie mit einer Nadel anpunktiert werden mußten, ehe ich sie messen konnte. Die wenigen starken Linien waren so breit und unscharf, daß auch bei ihnen die Genauigkeit etwa 0,02 bis 0,03 Å.-E. beträgt. Bei den anpunktierten Linien, deren Intensität mit 0 angegeben ist, wurden nur ganze Å.-E. angegeben. Die Schwäche und Unschärfe der Linien ist wohl zurückzuführen auf die Eigenschaften des Induktoriums; selbst bei anderthalbfacher Belichtungszeit blieben die Linien so schwach wie vorher. Sämtliche Linien wurden in einer einzigen Tabelle unter Angabe des Ursprungs vereinigt; wo dieser nicht mit Sicherheit festgestellt werden konnte, findet sich ein Fragezeichen.

Zum Schlusse dieser Arbeit bleibt mir noch die angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Geheimen Regierungsrat Professor Dr. H. Kayser, für die freundlichen Winke, die er mir gab, und für das Interesse, mit denen er meinen Versuchen gefolgt ist, meinen herzlichen Dank auszusprechen.

Literatur.

- H. Kayser, Handbuch der Spektroskopie I. und V.
 H. Kayser, Normalen aus dem Bogenspektrum des Eisens im internationalen System. Zeitschr. f. wiss. Photogr. 9. 173—185.
 W. Huggins, On the spectra of some of the chemical elements. Phil. Trans. 154. II. 139—160. 1864.
 A. Mitscherlich, Über die Spektren der Verbindungen und der einfachen Körper. Pogg. Ann. 121. 459—488.
 R. Thalén, Recherches sur la détermination des longueurs d'ondes de raies métalliques. Nova acta reg. soc. sc. Upsala (3) 6. 1868.

W. N. Hartley and W. E. Adeney, Measurements of Wave-lengths of lines of high refrangibility in the spectra of elementary substances. *Phil. Trans.* **175.** I. 63—137. 1884.

F. Mc Clean, Comparative photographie spectra of the sun and the metals *Monthly. Not. Astron. Soc.* **52.** 22—23.

H. Kayser und C. Runge, Über die Spektren der Elemente. *Wied. Ann.* **46.** 225—243. 1892.

A. Hagenbach und H. Konen, Atlas der Emissionsspektren. Jena 1905.

J. M. Eder und E. Valenta, Beiträge zur Photographie und Spektralanalyse. Wien 1903. 161—213.

Fr. Exner und E. Haschek, Wellenlängentabellen für spektralanalytische Untersuchungen auf Grund der ultravioletten Bogenspektren der Elemente. **I u. II.** Leipzig und Wien 1904.

G. Duffield, The effect of pressure upon arc-spectra. *Phil. Trans. A.* Vol. **211.** 33—50.

L. Wagner, Das ultraviolette Funkenspektrum der Luft. Diss. Bonn 1911.

Beobachtungen über anomale Dispersion des Lichtes in Gasen.

Von

W. H. Julius und B. J. van der Plaats.

Mit 2 Tafeln.

Obgleich man jetzt wohl darüber einig ist, daß die anomale Dispersion des Lichtes gewisse astrophysikalische Erscheinungen beeinflussen muß, so sind doch die meisten Astrophysiker der Meinung, ein solcher Einfluß sei nicht allgemeiner oder eingreifender Natur, sondern komme nur in Ausnahmefällen, bei einigen wenigen Linien der Spektren der Himmelskörper, vielleicht zur Geltung.

Um zu entscheiden, ob diese Meinung aufrecht erhalten werden kann, muß man zwei Fragen beantworten. Erstens: Ist anomale Dispersion eine exzeptionelle Erscheinung, oder eine allgemeine, die sich — wenn man nur die Bedingungen richtig wählt — in der Umgebung jeder Absorptionslinie beobachten läßt? Und zweitens: Ist es nach dem heutigen Stande unserer physikalischen und astrophysikalischen Kenntnisse sehr wahrscheinlich, oder nicht, daß sich in den Atmosphären leuchtender Himmelskörper Zustände vorfinden, denen zufolge die Wirkungen der anomalen Dispersion für uns wahrnehmbar werden müssen?

Mit der zweiten Frage werden wir uns in der vorliegenden Mitteilung nicht beschäftigen; sie wurde schon wiederholt besprochen¹⁾ und wird auch in Zukunft Gegenstand ausführlicher Untersuchungen bleiben.

Was die erste Frage anbetrifft, so hat darüber in gewissem Sinne die Dispersionstheorie bereits entschieden. Nach jener Theorie ist mit selektiver Absorption eine starke Änderung des Brechungsindex in der Nähe des Absorptionsgebietes notwendig verbunden. Alle experimentellen Bestätigungen der Dispersionstheorie gelten somit als Stützen für die Behauptung, daß tatsächlich bei jeder Absorptionslinie anomale Dispersion auftreten muß. Deshalb war auch die Hypothese, welche viele Sonnenphänomene als Folgen anomaler Dispersion betrachtet, schon 1900, als dieselbe von dem einen von uns zuerst ausgesprochen wurde,²⁾ völlig erlaubt und nicht unzeitig, obzwar man damals den eigentümlichen Verlauf des Brechungsindex in der Nähe schmaler Absorptionslinien erst für ein paar Metalldämpfe wirklich beobachtet hatte. Seitdem hat sich das unmittelbare Beobachtungsmaterial merklich gehäuft. Aus Untersuchungen von Lummer, Pringsheim, Wood, Ebert, Schön, Puccianti, Geisler, Ladenburg und anderen wissen wir jetzt, daß Hunderte von Spektrallinien Ungleichmäßigkeiten in den Werten der Fortpflanzungsgeschwindigkeit benachbarter Lichtsorten veranlassen in einer Weise, die mit den Folgerungen aus der Dispersionstheorie gut übereinstimmt.

Die Intensität, mit der die Erscheinung hervortritt, ist bei den verschiedenen Linien sehr ungleich, und hängt natürlich auch in hohem Maße von den Versuchsbedingungen ab. Bei einer großen Menge von Linien gelang es sogar bis heute überhaupt nicht, das Phänomen zu beobachten. Aber im Hinblick auf die wohl begründete Dispersionstheorie ist doch die Voraussetzung, daß gewisse Absorptionslinien oder -banden keine anomale Dispersion veranlassen,³⁾ weniger sicher, als die Voraussetzung, daß die Erscheinung sich zeigen wird, sobald man nur die richtigen Bedingungen herzustellen weiß.

Wir beabsichtigen, für mehrere Gase und Dämpfe jene Bedingungen aufzusuchen, und zu erforschen, ob wirklich, in Übereinstimmung mit der Theorie, selektive Absorption immer mit anomaler Dispersion verknüpft ist, oder aber, ob es Ausnahmen gibt, welche dann eine Verbesserung der Dispersionstheorie nötig erscheinen lassen würden.

Die Beobachtungen, über welche wir jetzt kurz berichten wollen, beziehen sich auf Joddampf, Bromdampf und Stickstoffdioxyd. Sie wurden nach einer zuerst von Puccianti,⁴⁾ nachher von Geisler⁵⁾ zu ähnlichen Untersuchungen angewandten Methode ausgeführt. Da unsere Aufstellung bisher eine vorläufige ist, und wir in Zukunft über bessere Hilfsmittel zu verfügen hoffen, beschränken wir uns jetzt auf die folgende kurze Andeutung der benutzten Apparate.

Das Licht einer Bogenlampe von 25 A. wird von einem Jaminschen Interferenzialrefraktor in zwei Bündel zerlegt, deren Abstand 29 mm beträgt. Auf dem Wege des einen Bündels befand sich bei der Untersuchung von Bromdampf und von Stickstoffdioxyd eine 12 cm lange Glasröhre, in welche eine regulierbare Menge des betreffenden Gases eingeführt werden konnte, während das andere Bündel zwei den Verschußplatten der Röhre an Dicke genau gleiche Spiegelglasplatten durchsetzte. Die Beobachtungen an diesen beiden Stoffen geschahen bei Zimmertemperatur. Joddampf dagegen wurde untersucht bei 53° C. Zu dem Zwecke stellte man in die beiden Bündel zwei gleiche Glasröhren von 40 cm Länge, die zusammen von einem elektrischen Ofen (von Heraeus) umschlossen waren, so daß ihre mittleren Teile auf eine Länge von etwa 23 cm gleicher und gleichmäßiger Erhitzung ausgesetzt werden konnten. In der einen Röhre befand sich ein wenig Jod. Beide kommunizierten durch angeschmolzene enge Seitenröhrchen mit der Außenluft.

Die horizontalen Interferenzfransen wurden mittels Linsen scharf eingestellt auf den Spalt des Spektrographen. Als solcher diente für geringe Dispersion ein Apparat von Hilger mit einem Flintglasprisma konstanter Ablenkung; einige Beobachtungen wurden aber bei größerer Dispersion gemacht, und zwar mit Hilfe eines ebenen Rowlandschen Reflexionsgitters (wirksame Oberfläche 8 × 5 cm, 5600 Linien pro cm) nebst zweier versilberter Hohlspiegel von resp. 150 und 250 cm Fokaldistanz.

Die Tafeln zeigen einige Spektrogramme in vierfacher Vergrößerung. Wenn sich keine selektiv absorbierende Substanz in dem einen der Lichtbündel befand, waren die Interferenzstreifen im Spektrum vollkommen glatt und beinahe horizontal, nur mit zunehmender Wellenlänge sich fächerförmig ausbreitend. Sobald aber das absorbierende Gas eingeleitet ist, wird auf der einen Bahn die Geschwindigkeit gewisser Wellen vergrößert, anderer Wellen verkleinert; dadurch erleiden die Interferenzstreifen stellenweise Ver-

schiebungen, deren Größe mit zunehmender Annäherung an jede Absorptionslinie schnell wächst, so daß sie in verwickelter Weise gezackt erscheinen. Bei der gewählten Anordnung bedeutet ein Umbiegen der Streifen nach unten, daß in dem Dampf die Fortpflanzungsgeschwindigkeit wächst, somit der Brechungsindex abnimmt; eine Umbiegung nach oben bedeutet natürlich das Umgekehrte.

Das erste Spektrum auf Tafel I zeigt die anomale Dispersion, das zweite die Absorption in Joddampf. Nähert man sich, in der Richtung zunehmender Wellenlängen fortschreitend, der scharfen Grenze einer der Absorptionsbanden, so beugen sich die Streifen schroff nach unten und es nimmt also der Brechungsindex schnell ab; innerhalb der Bande scheint der Brechungsindex zuerst ziemlich schnell, dann langsamer zuzunehmen,⁹⁾ um nachher, beim Annähern an die nächste Bande, mit zunehmender Steilheit wieder zu sinken. Dies wiederholt sich bei jeder Bande ohne Ausnahme.

Das Auflösungsvermögen des Hilgerschen Spektrographen reicht nicht aus, um in den Banden des Jodspektrums die einzelnen Linien zu trennen; aber nach Analogie von dem was im Spektrum des Stickstoffdioxyds klar hervortrat (wie sich gleich herausstellen wird), darf man es für wahrscheinlich halten, daß jede Linie in einer Bande des Jodspektrums den Brechungsindex auf ihrer violetten Seite herabsetzt, auf ihrer roten Seite hebt, und daß die scheinbar kontinuierliche Zunahme des Brechungsindex innerhalb jeder Bande aus dem Zusammenwirken der den einzelnen Linien entsprechenden Anomalien hervorgeht. Diese Auffassung — die mit der Dispersionstheorie in Übereinstimmung ist — wird durch unsere mit Stickstoffdioxyd erhaltenen Beobachtungsergebnisse kräftig gestützt.

Beim Bromdampf hat es uns nicht gelingen wollen, gleich scharfe Anomalien der Dispersion wie bei Joddampf zu photographieren. Wahrscheinlich ist das dadurch zu erklären, daß, wenn man die Mengen der beiden Dämpfe so wählt, daß die Gesamtintensität des durchgelassenen Lichtes für beide ungefähr gleich groß ist, die Intensität weniger stark variiert innerhalb der Banden des Broms als innerhalb derer des Jods. Das Absorptionsspektrum des Joddampfes zeigt stärkere Kontraste als das des Bromdampfes, bei gleicher mittlerer Absorption.

Jedenfalls kann man aber doch aus der Betrachtung des dritten und vierten Spektrums den Schluß ziehen, daß die anomale Dispersion in Bromdampf denselben Charakter trägt wie die in Joddampf.

Tafel II bezieht sich auf Stickstoffdioxid. Bei der ersten Aufnahme hatte das Gas eine geringe, bei der dritten eine größere Dichte. Das dazwischenstehende Absorptionsspektrum wurde erhalten, indem man das eine der interferierenden Bündel abblendete. Von der Regel, daß jede Absorptionslinie eine Verzerrung der Interferenzstreifen veranlaßt, haben wir bei den Hunderten von Linien des NO_2 -Spektrums keine einzige Ausnahme entdecken können. Selbstverständlich ändert sich die Größe der Verzerrung mit der wirksamen Quantität des Gases. So sind in dem ersten Spektrum die Dispersionsanomalien im Rot kaum merkbar; sie nehmen im allgemeinen mit abnehmender Wellenlänge zu (sowie auch das Absorptionsvermögen des NO_2 nach dem Violett hin durchschnittlich wächst); im dritten Spektrum aber, bei der größeren Gasmenge, sind schon im Rot die Anomalien bedeutend, und nehmen in der Richtung nach Violett hin so stark zu, daß jenseits $\lambda = 5000 \text{ \AA}$ fast keine horizontalen Streifen mehr zu erkennen sind.

An einigen Stellen, wo sich ziemlich isolierte Linien vorfinden, sieht es aus, als ob das sie umgebende Licht wie scharfe Spitzen tief in die benachbarten Interferenzstreifen hineindringt, aufwärts auf der roten Seite, abwärts auf der violetten Seite der Linie. Gesetzt, die gleiche Erscheinung wiederhole sich in kleinerem Maßstabe bei einer jeden der vielen Linien, die eng beisammenstehend, eine Absorptionsbande im Spektrum darstellen, so muß man erwarten, in jedem einer Bande entsprechenden Bereich die dunklen Interferenzstreifen weniger dunkel, die hellen Streifen weniger hell zu finden. Dieses Verhalten beobachtet man nun tatsächlich an mehreren Stellen der Bilder. Breiten, dunklen Banden des Absorptionsspektrums entsprechen etwas unbestimmte, kontrastarme Teile des Interferenzsystems, während dort, wo die Absorption geringer ist, die Streifen deutlich abwechselnd hell und dunkel sind.

Außerdem beobachtet man, daß in jedem Bereich, wo die Absorptionslinien stark angehäuft sind, der mittlere Brechungsindex mit zunehmender Wellenlänge wächst, daß dagegen überall, wo sich wenige oder keine Absorptionslinien vorfinden, der Index nach Rot zu abnimmt.

Das vierte Bild auf Tafel II ist ein Stück einer mit dem Apparate größerer Dispersion erhaltenen Aufnahme; es umfaßt den Teil des NO_2 -Spektrums der auf dem dritten Bilde zwischen *a* und *b* liegt.

Da man in diesem Falle die Expositionsdauer wegen der geringen Lichtstärke auf ungefähr $1\frac{1}{2}$ Stunden hat bringen müssen,

und die Aufstellung nicht ganz erschütterungsfrei war, so sind auf der Photographie die Einzelheiten nicht so scharf, wie sie sich bei direkter Beobachtung mit dem Okular zeigen. Die meisten Banden waren in feine Linien aufgelöst, und bei jeder gesondert sichtbaren Linie konnte man die Veränderlichkeit des Brechungsindex konstatieren. Das läßt sich sogar an dem reproduzierten Bilde noch ziemlich klar machen. Alle darauf sichtbaren Absorptionslinien des Stickstoffdioxyds sind nämlich schlangenförmig gekrümmt, was dem Umstande zuzuschreiben ist, daß jeder helle Interferenzstreifen dort, wo er eine dunkle Linie des NO_2 -Spektrums passiert, die letztere auf der Unterseite nach rechts, auf der Oberseite nach links zu drängen, und also schiefzustellen scheint. Dies beweist, daß die Dunkelheit jener dunkeln Linien nicht ausschließlich auf Absorption, sondern zum Teil auf anomaler Dispersion beruht. Die schlangenförmige Gestalt der Linien ist keine optische Täuschung; denn die Natriumlinie D_2 (D_1 , die gut 3 mm weiter nach rechts liegen soll, ist in der Reproduktion unsichtbar), welche im Lichtbogen ihren Ursprung hat, ist scharf und vollkommen gerade, wovon man sich besonders bei schiefer Betrachtung des Bildes leicht überzeugt.⁷⁾ Wir dürfen also als experimentell bewiesen hinstellen, daß Tausende von Linien in den Spektren des Joddampfes, des Bromdampfes und des Stickstoffdioxyds anomale Dispersion des Lichtes veranlassen.

Das Ergebnis dieser Untersuchung befestigt die Theorie, nach welcher selektive Absorption stets mit anomaler Dispersion verknüpft sein soll.

Anmerkungen.

- 1) W. H. Julius, Physik. Zeitschr. **11.** 56—71. 1910; Astroph. Journ. **31.** 419—429 (1910); Le Radium t. VII, Oct. 1910; Physik. Zeitschr. **12.** 329—338. 1911.
- 2) W. H. Julius, Physik. Zeitschr. **2.** 348—353, 357—360. 1901.
- 3) Man vergleiche: Hale und Adams, Astroph. Journ. **30.** 230. 1909.
- 4) Puccianti, Mem. Spetr. Ital. **33.** 133. 1904; Nuovo Cimento, Ser. V, Vol. IX, 303. 1905.
- 5) H. Geisler, Zur anomalen Dispersion des Lichtes in Metaldämpfen, Zeitschr. f. wiss. Photogr. **7.** 89. 1909.
- 6) Man vergleiche: H. Geisler, l. c. S. 108.
- 7) Auch auf dem oberen Bilde der Tafel II sind die Natriumlinien sichtbar, und außerdem einige helle, dem Lichtbogen entstammende Linien (zwischen $465 \mu\mu$ und bei $516 \mu\mu$); alle diese sind gerade; sie werden nicht, wie die Linien des NO_2 , durch die Interferenzstreifen abgelenkt.

Kleine Mitteilungen.

Über das „Weiß“ auf Autochromplatten.

Mit Bezug auf die sehr interessante Abhandlung von A. Forster (diese Zeitschr. 9. 291. 1911) erlaube ich mir nachstehend einen Passus aus meinem Artikel „Die Lumière'sche Farbenphotographie“ in Reclams Universum 1908, 537 wiederzugeben, der sich mit der Erklärung Forsters deckt.

„... Besonders überraschend ist es, daß das Weiß so schön rein erscheint, an manchen Stellen geradezu blendend, und nur ganz in der Nähe betrachtet zeigt sich an diesen Stellen ein schwaches Flimmern und Irisieren der Farbkörper, welche sich eben in ihrer Gesamtwirkung zu Weiß vereinigen. Überraschend ist das deshalb, weil man sich kaum vorstellen kann, daß eine so ideale Zusammenstellung der drei Grundfarben künstlich möglich ist, daß diese bei ihrer Vereinigung wieder ein schönes Weiß geben und man daher höchstens ein helles Grau erwarten zu können glaubt. Es ist das auch deshalb um so auffallender, weil die durch Abziehen der Bromsilberemulsionsschicht freigelegte Schicht der farbigen Körner tatsächlich in der Durchsicht kein Weiß gibt, sondern nur ein schmutziges Grau, wobei sich die Farbe der Körner unangenehm bemerkbar macht. Es scheint sich demnach bei der Reproduktion des Weiß die Korrektur der Farben selbsttätig einzustellen, was vielleicht in der Weise geschehen könnte, daß die Farbpartikelchen, welche in der Mischung zuviel vorhanden sind, um bei ihrer Zusammenwirkung ein reines Weiß zu geben, bei der nachfolgenden Reduktion durch Überlagerung von metallischem Silber teilweise ausgeschaltet werden. Man kann auch unter dem Mikroskop deutlich sehen, daß an den Stellen, welche bei der Durchsicht mit freiem Auge reines Weiß zeigen, über die einzelnen Farbkörper eine geringe Menge Silberkörner gelagert ist, ein Beweis, daß bei der ersten Belichtung und nachfolgenden Entwicklung noch eine geringe Menge Bromsilber unverändert geblieben ist, welche erst bei der zweiten Entwicklung zu Silber reduziert wurde.“

Dr. Demeler (Elberfeld).

Referate.

Bücherbesprechungen.

J. Formánek. Untersuchung und Nachweis organischer Farbstoffe auf spektroskopischem Weg. 2. Aufl. unter Mitwirkung von E. Grandmougin herausgegeben. Teil I: 258 S. mit 19 Textfiguren und 2 Tafeln. Berlin 1908, J. Springer.

Bei der außerordentlich großen Bedeutung der spektralanalytischen Ermittlung von Farbstoffen für Wissenschaft und Technik ist es höchst erfreulich, daß der Verf. sein auf reichster eigener Erfahrung aufgebautes System in einer vollständig umgearbeiteten und stark vermehrten Neuausgabe des bekannten Werkes schildert. Wir werden nach Erscheinen der weiteren Teile näher auf das Buch zurückkommen.

Karl Schaum.

Für die Redaktion verantwortlich: Prof. K. Schaum in Leipzig-Marienhöhe.

Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie

X. Band.

1911.

Heft 3.

Das ultraviolette Funkenspektrum der Luft.

Von

Franz Ludwig Wagner.

Einleitung.

Vorliegende Arbeit ist auf eine gütige Anregung von Herrn Geh. Regierungsrat Prof. Dr. H. Kayser hin im Physikalischen Institut der Universität Bonn ausgeführt und hat zum Zweck die Feststellung des bei Metallfunkenspektren störend auftretenden Luftspektrums.

Erzeugt man Funkenspektren von Metallen, indem man zwischen chemisch möglichst reinen Elektroden des betreffenden Materials einen elektrischen Funken überspringen läßt, so lagert sich neben einigen Linien der unvermeidlichen Verunreinigungen das Spektrum des durchschlagenen Gases, der Hauptsache nach das der Luft, bzw. ihrer Komponenten O und N, wohl auch das von H, A und CO₂ über.

Durch eine solche Überlagerung werden einerseits Linien des zu untersuchenden Materials verdeckt, andererseits das betreffende Spektrum unerwünscht kompliziert. Die Spektren der chemischen Verunreinigungen der betreffenden Metalle lassen sich durch Zuhilfenahme ihrer Tabellen leicht eliminieren. Das müßte natürlich auch für die Komponenten der Luft gelten, doch bedürften ihre Spektren dafür erst einer neuen Bearbeitung.

Neovius¹⁾ läßt den Funken in atmosphärischer Luft zwischen Al, Cu und Au überspringen und sucht das Luftspektrum heraus.

Dann trennt er diese Linien in zwei Gruppen, indem er den Funken einmal in Stickstoff, dann in Sauerstoffatmosphäre überspringen läßt.

Seine Messungen reichen bis 3703.

Eisig²⁾ untersucht das Linienspektrum des Sauerstoffs im Geißlerrohr, seine Messungen reichen bis 2433 A.-E., sind aber infolge zu kurzer Expositionen unvollständig.

Für den violetten Teil kommen dann noch die Messungen von Exner und Haschek³⁾ in Betracht, die das Funkenspektrum von Luft bestimmen, dann den Funken in Stickstoffatmosphäre überspringen lassen, um so das N-Spektrum festzustellen, den Rest der Luftlinien als Sauerstoff zu führen. Die Tabelle dafür ist daher unvollständig infolge der Sauerstofflinien, die im Stickstoff auftreten, ohne als Sauerstofflinien erkannt zu werden.

Lunt⁴⁾ untersucht daher Sauerstoff, auf dessen Herstellung er große Sorgfalt verwendet, im Geißlerrohr; seine Messungen sind sehr gewissenhaft und nach Möglichkeit genau, genauer als die von Eisig, obwohl dieser mit einem großen Gitter arbeitet. Die Tabelle Lunts ist sehr vollständig, reicht aber, da er mit Glaspektrograph arbeitet, nur bis 3684 herunter.

Geschichte.⁵⁾

Die Linien der Luft hat man in der Regel so ermittelt, daß man den elektrischen Funken zwischen verschiedenen Metallen übergehen ließ und im wesentlichen die gemeinsamen Linien herausuchte.

Die verschiedenen Beobachter kommen dabei zu dem Resultat, daß die verschiedenen Metalle die Luftlinien verschieden stark geben, im allgemeinen die leichter verdampfbareren schwächer, daß ferner die Entladungsart von großem Einfluß ist.

Wie Schuster und Hemsalech⁶⁾ zeigen, geht bei der oszillierenden Entladung des kondensierten Funkens die erste Entladung durch Luft, die späteren erfolgen durch den Metalldampf.

Je größer nun die Anzahl der folgenden Oszillationen, desto mehr sei ein Zurücktreten des Luftspektrums zu bemerken.

So hat Hemsalech^{6a)*)} durch Einführung von Selbstinduktion in dem sekundären Stromkreis das Luftspektrum praktisch ganz beseitigt.

In einer Reihe von Untersuchungen zeigt er, daß bei Einschaltung von Selbstinduktion die Luftlinien verschwinden. Gleichzeitig aber werden die Metalllinien geschwächt. Mit gesteigerter Selbstinduktion verschwinden die schwächsten fortschreitend bis zu den stärkeren, die dann eventuell wieder stärker werden können,

*) G. A. Hemsalech, Recherches expérimentales sur les spectres d'étincelles, p. 43 ff. Paris, Libr. Scient. A. Hermann. 1901.

wobei sich bei den verschiedenen Metallen noch verschiedene Modifikationen ergeben.

Kommt es auf vollständige Spektren an, ist also die Selbstinduktion zur Beseitigung des Luftspektrums nicht anwendbar.

Als Entdecker des Luftspektrums kann Angström⁷⁾ gelten, wenn er es auch mit dem von N identifizierte. Bei van der Willigen⁸⁾ finden wir bereits 41 Luftlinien gezählt, sowie die Entdeckung, daß einer Vergrößerung der Funkenstrecke ein Stärkerwerden der Luftlinien entspricht, die dann auch von Pol zu Pol gehen, während von dem Metall ein sogenanntes Polspektrum erscheint, seine Linien erscheinen nur als kurze Spitzen an den Elektroden.

Die ersten Messungen von Luftlinien geschehen durch Kirchhoff⁹⁾ gelegentlich der Messung des Sonnenspektrums, eine umfangreichere Liste gibt Huggins,¹⁰⁾ die erste Messung nach Wellenlängen Thalén.¹¹⁾

Zeichnungen des Luftspektrums geben Stokes,¹²⁾ der das Bild des ultravioletten Teils auf einer Uranglasplatte auffängt, Brasack¹³⁾ und Thalén,¹⁴⁾ eine Photographie Hagenbach und Konen.¹⁵⁾

Von den Messungen sind die wichtigsten die von Neovius,¹⁾ die den Bereich von 5768—3703 A.-E. umfassen, weiter zu erwähnen die von Hemsalech^{6a)} (5747—3713) und, neueren Datums, die des roten Teils von Schwetz¹⁶⁾ und Kretzer¹⁷⁾ (6563—4779 resp. 6563—5000). Natürlich sind auch hier wieder die schon erwähnten Stickstoff- und Sauerstoffmessungen anzuführen.

Den ultravioletten Teil bringen zuerst Hartley und Adeney¹⁸⁾ gelegentlich der Bestimmung der Wellenlängen einer großen Anzahl von Elementen im Funkenspektrum mit einem Gitter von Rutherford.*) Sie messen nach der ersten Methode von Cornu,**) die dadurch modifiziert wird, daß nicht nur zwei Aufnahmen des direkten Bildes an beiden Enden der Platte gemacht werden, sondern es sind eine größere Anzahl über die ganze Platte verteilt. Sie glauben dadurch, obwohl sie bedeutend größere Teile des Spektrums auf einer Platte photographieren, die Winkelablenkung für alle Linien mit genügender Genauigkeit messen zu können.

Indessen ist ihre Genauigkeit doch sehr mangelhaft, ihre

*) Erstes Metallspiegelgitter, Kayser, H.-B. I, § 397.

**) Kayser, H.-B. I, S. 336, 343 ff.

Messungen weichen von modernen um oft mehr als 2 A.-E. ab, wie ihre mittlere Genauigkeit 0,5 A.-E. nicht übersteigt.

Daher identifizieren sie oft auf verschiedenen Platten Linien benachbarter Wellenlängen als gemeinschaftliche Luftlinien, die wir leicht als Metallinien und dem reinen Spektrum angehörig nachweisen können.

Zum Beispiel führen Hartley und Adeney eine ganze Reihe von Linien als Luftlinien, besonders im äußersten ultravioletten Teil, die sie auf einer Indiumplatte gemessen und auf anderen Platten wiederzufinden glaubten, die Kayser und Runge im Indium- oder Kupferbogen (Kupfer kommt in Indium als Verunreinigung vor) führen, also sicher Metallinien sind.

Neuere Messungen des ultravioletten Luftfunkenpektrums liegen nicht vor. Daher versucht meine Arbeit den ultravioletten Teil einer genaueren Untersuchung und Bestimmung zu unterwerfen.

Methode.

Meine Methode ist die schon erwähnte, daß ich die Funkenpektren verschiedener Metalle, die nach Möglichkeit nicht als gegenseitige Verunreinigungen vorkamen, photographierte, und zwar waren es Cu, Ag und Al. Die Platten wurden auf der Kayserschen Teilmaschine*) auf die von ihm im Handbuch der Spektroskopie angegebene Weise**) ausgemessen, und zwar ganz der Kontrolle wegen, die die schärferen Metallinien für die Genauigkeit der Messung ergaben. Es wurden dann im wesentlichen die gemeinsamen Linien herausgesucht. Verunreinigungen wurden vorher unter Zuhilfenahme der Tabellen ihrer Linienspektren herausgesucht und eliminiert.

Als Normalen dienten die Eisennormalen von Fabry und Buisson.***)

Gemessen wurde zwischen Fadenpaar. Es geschah das mit Rücksicht auf die größtenteils außerordentlich breiten, verschwommenen, z. T. auch äußerst schwachen Luftlinien, die eine Messung mit Fadenkreuz unmöglich machten. Wie meine Fehler-tabelle zeigt, ergaben sich befriedigende Genauigkeiten.

*,**) Kayser, Handb. d. Spektrosk. I, Kap. 5, § 567 und Kap. 6, § 630.

***) Kayser, Handb. d. Spektrosk. V, Fe, S. 457.

Die schwächsten Linien waren unter der Teilmaschine gar nicht zu sehen. Ihre Messung ließ sich nur dadurch ermöglichen, daß sie mehrfach möglichst genau anpunktiert und diese Punktierungen gemessen wurden.

Da das als Vergleichsspektrum dienende Eisen bei 2373 A.-E aufhört, mußte von da ab extrapoliert werden.

Gegen die angegebene Methode läßt sich einwenden, daß wohl auch verschiedene Metallspektren Linien an derselben oder sehr benachbarten Stellen haben können, so benachbart, daß ihre Entfernung innerhalb der Fehlergrenze liegt.

Bei der relativ großen angewandten Dispersion wird ein solches Zusammenfallen nicht sehr häufig vorkommen.

Außerdem wurden bei vorliegender Arbeit alle Linien, die etwa als Luftlinien in Betracht kamen, sehr sorgfältig daraufhin geprüft, ob sie nicht etwa sonst als zu dem betr. Metall gehörig bestimmt, etwa gar im Bogenspektrum zu finden sind. Oft entschied die nachweisbare Zugehörigkeit zum Sauerstoff- oder Stickstoffspektrum.

Dazu kommt das charakteristische Aussehen der Luftlinien, sie sind meist unscharf, verschwommen, stark verbreitert oder sehr schwach. Hartley und Adeney führen sie als nebulous lines.

Es wurden auch die Intensitäten herangezogen, wenn auch diese nur dann ein brauchbares Kriterium abgaben, wenn sie relativ zu den ganzen Aufnahmen dieselben waren.

Versuche.

Meine Versuche stellte ich in der Weise an, daß in den sekundären Stromkreis eines mit Wechselstrom von 110 Volt und 7 Amp. gespeisten Ruhmkorffs von 1 m Schlagweite die als Lichtquelle dienende Funkenstrecke geschaltet wurde. Parallel lagen eine Sicherheitsfunkenstrecke und zur Erhöhung der Intensität drei bis fünf Leydener Flaschen als Kondensatoren. Bei der sehr hohen resultierenden Spannung mußte überall auf eine möglichst gute Isolation geachtet werden.

Die Größe der Funkenstrecke, mit der, wie bereits gesagt, die Intensität der Luftlinien wächst, fand eine Grenze in der zu berücksichtigenden Dielektrizitätskonstanten des Glases der Leydener Flaschen. Diese fiel stark bei der starken Inanspruchnahme und der damit verbundenen zunehmenden Erwärmung der Flaschen.

Die Aufnahmen, die eine durchschnittliche Exposition von 6 Stunden erfuhren, wurden an einem der großen Rowlandschen Konkavgitter von 6,5 m Krümmungsradius und 16000 Furchen pro englischen Zoll gemacht. Die Dispersion ist dabei eine solche, daß auf eine Platte von 50 cm 1200 A.-E. entfallen. Eine Aluminiumaufnahme stammt von einem mittleren Gitter gleicher Furchenzahl von 3,3 m Radius. Es entfielen auf eine Platte von 27 cm Länge 2000 A.-E.

Das Elektrodenmaterial stammte von Merck in Darmstadt, die Platten waren von Schleußner in Frankfurt a. M. Entwickelt wurde mit Rodinal (1:20).

Versuche, meine Funkenspektren von 2373 A.-E. abwärts in zweiter Ordnung zu bekommen, um als Vergleichsspektrum Eisen erster Ordnung von 4746 ab zu benutzen, schlugen fehl.

Es wurde versucht, durch ein Quarzprisma das Ultraviolett zweiter Ordnung auszuwählen, alles übrige abzublenden. Doch war die Lichtquelle zu unruhig, auch trennte das zur Verfügung stehende Prisma nicht genug. Weiter war der Lichtverlust zu groß, was auch eine Prismenkombination ausschloß.

Es wurde weiter versucht bei teilweise abgeblendeter Platte erst durch Photographie durch Quarzlinse ein Mischspektrum von Ultraviolett zweiter Ordnung 2500—2000 und Grün bis Violett 5000—4000 erster Ordnung, darüber auf dem vorher abgeblendeten Teil der Platte durch Photographie durch Glaslinse Grün bis Violett erster Ordnung 5000—4000 allein zu bekommen, um es dann zu eliminieren.

Das Verfahren lieferte aber nur wenige Linien zweiter Ordnung. Der Versuch wurde am mittleren Gitter angestellt, bei dessen geringerer Dispersion es möglich ist, daß viele Linien der zweiten Ordnung von denen der mit ihr zusammenfallenden ersten überdeckt werden, da das betreffende Spektrum erster Ordnung an dieser Stelle (4000) gerade sehr linienreich ist.

Das große Gitter hat einen Fehler, insofern bei scharfer Justierung das Violett zweiter Ordnung Grün erster Ordnung unscharf wird und umgekehrt, so daß sich der angeführte Versuch an ihm nicht ausführen ließ.

Um als Hilfsnormalen zu dienen, waren die erhaltenen Linien zweiter Ordnung zu unscharf und verschwommen.

Resultate.

Von den Gesichtspunkten, die für die Einfügung meiner Resultate in den nachfolgenden Tabellen galten, sind einige bereits erwähnt: Sorgfältiger Vergleich mit allen in Betracht kommenden Metall- und Verunreinigungsspektren und Untersuchung, ob die in Frage kommenden Linien etwa nicht sonst als dem betreffenden Funkenspektrum allein zugehörig bestimmt wurden, oder ob sie gar in einem Bogenspektrum gefunden sind, was natürlich die Angehörigkeit zum Luftspektrum überhaupt ausschloß. Etwas unwahrscheinlich wurde die Angehörigkeit in Frage kommender Linien zum Luftspektrum auch schon dann, wenn sie von anderen Beobachtern dem betreffenden Metall zugeschrieben wurden, da von ihnen die Verunreinigungen, also auch das Luftspektrum, nach Möglichkeit eliminiert sind. Doch mögen gerade bezüglich des Luftspektrums allerlei Irrtümer unterlaufen sein.

Linien, die auf allen meinen Platten bei relativ gleicher Intensität sich zeigten, waren sicher als Luftlinien anzusprechen, zumal wenn sie auch bei Neovius oder Schulemann,¹⁹⁾ oder bei beiden, oder im O oder N Spektrum zu finden sind. Trotzdem wurden sie erst als in den betreffenden Metallspektren auch sonst nicht geführt nachgewiesen.

Ergaben sich genug Gründe, die für eine Zugehörigkeit zum Luftspektrum sprachen, so wurden auch Linien in meine Tabellen eingereiht, die bei mir nur in zwei oder gar in einem Spektrum vorkamen.

Irgendwelche Zweifel wurden stets besonders vermerkt, etwa durch ein Fragezeichen gekennzeichnet.

Wo die Messungen von Neovius aufhören, wird eine Identifizierung schwieriger, da die Angaben von Hartley und Adeney durchaus unzuverlässig sind, auch das N- und O-Spektrum von Exner und Haschek, sowie das O-Spektrum von Eisig und Lunt unvollständig sind.

Im Interesse der Vollständigkeit meiner Tabellen sind hier von mir alle etwa in Betracht kommenden Linien angeführt; waren die Gründe, die sie als Luftlinien charakterisierten, nicht zwingend, wurden sie als fraglich bezeichnet.

Genauigkeit.

Ein Bild von der Genauigkeit meiner Messungen geben nachfolgende Fehlertabellen.

In der achten Reihe der ersten Tabelle ist wohl eine Aluminiumlinie gemessen (bei Exner und Haschek im Funken 3492,05). Daher rühren die schlechten Werte für die Fehler in dieser Reihe. Der Wert ist absichtlich mitgenommen, um eine immerhin mögliche Fehlerquelle in Betracht zu ziehen.

Cu	Ag	Al	Mittel	Mittlerer Fehler		Wahrsch. Fehler
				der einz. Messung	des Mittels	
4145,873	4145,859	4145,795	4145,842	0,041	0,024	0,016
43,635	43,745	43,795	43,752	0,088	0,051	0,034
33,712	33,695	33,625	33,679	0,048	0,028	0,018
3995,133	3995,073	3995,183	3995,130	0,055	0,032	0,021
82,806	82,652	82,795	82,718	0,096	0,055	0,037
73,258	73,268	73,385	73,304	0,071	0,041	0,027
3727,281	3727,344	3727,481	3727,369	0,102	0,059	0,039
3491,914	3491,858	*3492,185	*3491,986	*0,175	*0,101	*0,067
3329,277	3329,553	3329,428	3329,419	0,004	0,054	0,036
4085,142	4085,181	4085,201	4085,175	0,042	0,025	0,017
Mittel				0,0823	0,047	0,031
Mittel ohne 8				0,074	0,041	0,027

Über die Genauigkeit von Messungen derselben Platte gibt folgende Tabelle Auskunft.

Messung		Mittel	Mittlerer Fehler		Wahrsch. Fehler	Charakter der Linie
I	II		der einz. Messung	des Mittels		
4145,876	4145,839	4145,858	0,026	0,015	0,010	stark, verschw.
43,717	43,722	43,745	0,038	0,022	0,015	verschwommen
33,682	33,707	33,695	0,017	0,010	0,007	„
4085,821	4085,845	4085,834	0,017	0,010	0,007	stark, verschw.
3995,065	3995,081	3995,073	0,011	0,006	0,004	„
82,641	82,662	82,652	0,016	0,009	0,006	schwach
73,260	73,276	73,268	0,011	0,006	0,004	unscharf
3727,370	3727,317	3727,344	0,037	0,021	0,014	stark
3491,873	3491,842	3491,858	0,023	0,013	0,009	schwach, unscharf
3329,267	3329,287	3329,277	0,014	0,008	0,005	sehr schwach
Mittel			0,021	0,012	0,008	

Es folgen die Tabellen meiner Resultate:

Die zweite Spalte gibt die Messungen von Trowbridge und Hutchins, die dritte die von Hartley und Adney, die vierte Spalte bringt die Messungen von Schulemann, die fünfte meine eigenen.

Die Angaben des chemischen Ursprungs stammen, wenn keine andere Quelle angegeben ist, von Neovius.

Charakterisierung meiner Linien: s. s. = sehr schwach, s. = schwach, sch. = scharf, st. = stark, u. = unscharf, v. = verschwommen, br. = breit, ugk. = Umkehrlinie. Die Intensitäten in den übrigen Spalten sind nach der üblichen Skala von 1—10 angegeben.

Das ultraviolette Funkenspektrum der Luft.

Neovius	I	Tr. u. H. 20)	I	H. u. A. 18)	I	Sch. 19)	I	W.	Ursprung	Tritt auf im			Bemerkungen
										Cu	Ag	Al	
4145,9	7	4145,87	—	4145,4	3	4145,98	5 u.	4145,84	N, O	s. u.	st. v.	s. s.	E. u. H. 4142,36 im O-Sp. * > 4131,82 im Ag s.; 31,95 E. u. V. im bl. A-Sp. Lunt 33,06 im O-Sp. E. u. H. 29,60, Lunt 29,62 im O-Sp. Lunt 21,64 im O-Sp. Lunt 19,51 im O-Sp. E. u. H. 16,65 im N-Sp. E. u. H. 14,20 im O-Sp. Lunt 12,22 im O-Sp. " 10,95 " " " 05,15 " " " 03,24 " " " 93,11 " " " 89,43 " " " 85,32 " "
43,8	4	—	—	—	—	—	—	43,75	O	"	v.	"	
42,8	1	—	—	—	—	—	—	42,19	O	—	s. s.	—	
42,4	1	—	—	—	—	—	—	? 40,74	—	—	—	s. s.	
40,7	1	—	—	—	—	—	—	? 38,07	—	—	—	—	
37,8	1 u.	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
34,2	6	33,79	2	—	—	33,72	2 v.	33,68	N	s. u.	br. v.	s. s.	
32,9	6	32,82	2	32,8	3	32,92	"	32,89	O	"	v.	"	
29,3	1	—	—	—	—	—	—	* > 29,56	O	—	s. s.	—	
24,0	5	23,82	—	23,7	2	24,00	2 v.	24,03	O	s. u.	s. u.	—	
21,8	4	21,56	2	—	—	21,86	"	21,60	O	"	"	s. s.	
—	—	21,52	2	—	—	—	—	—	O	—	—	—	
20,6	6	20,46	2	19,0	3	19,31	5 u.	20,42	O	s. u.	st. v.	s. s.	
19,4	9	19,36	4	—	—	—	—	19,28	N, O	"	"	"	
16,8	1	—	—	—	—	—	—	—	N	—	—	—	
14,2	1	—	—	—	—	—	—	13,81	O	—	—	—	
12,4	3	12,16	1	—	—	—	—	12,08	O	s. u.	v.	—	
11,0	2	11,01	1	10,9	2	10,82	2 u.	10,87	O	"	s. s.	s. s.	
—	—	09,76	5	—	—	—	—	—	O	—	—	—	
05,2	4 u.	05,21	4	04,3	3	04,97	2 u.	05,02	O	s. u.	v.	s. s.	
—	—	05,04	4	—	—	—	—	—	O	—	—	—	
03,4	4 u.	—	—	02,6	3	—	—	03,22	N	s. u.	v.	s. s.	
4097,3	8 u.	4097,49	2	4096,5	4	4097,03	5 v.	4097,16	N, O	"	br. v.	"	
93,1	4	93,09	2	92,6	1	93,02	2 v.	92,94	O	"	s.	s. s.	
89,3	1 u.	88,64	2	—	—	—	—	89,25	O	—	s. s.	—	
—	—	85,84	—	—	—	—	—	—	O	—	—	—	
85,3	3	85,24	—	84,8	2	85,18	2 v.	85,18	O	s. u.	f.	s. s.	
81,7	1	—	—	—	—	—	—	—	N	—	—	—	

Neovius	I	Tr. a. H.	I	H. a. A.	I	Sch.	I	W.	Ur- sprung	Tritt auf im			Bemerkungen
										Cu	Ag	Al	
4079,1	3	4078,83	2	—	—	4079,00	—	4078,89	O	s. u.	s. s.	Lunt 79,01 im O-Sp.	
76,3	9	76,19	4	4075,1	4	75,94	8 v.	75,94	O	br. v.	u.	" 76,09 "	
72,4	9	72,34	4	71,4	4	72,40	5 v.	72,28	O	"	"	" 72,45 "	
70,1	8	70,24	4	69,2	4	69,93	—	69,88	O	"	"	" 70,07 "	
—	—	66,84	2	—	—	—	—	—	N	—	—	"	
63,7	1	—	—	63,5	1	—	—	—	—	—	—	K. u. R. 62,94 im Cu-Bg;	
—	—	—	—	*62,86	—	—	—	—	—	—	—	Sch. 62,86 als Cu-Verunr.	
—	—	—	—	—	—	—	—	60,88	O	—	—	Lunt 61,07 im O-Sp.	
56,8	1 u.	—	—	57,2	1	—	—	—	N	s. s.	—	—	
41,5	6 u.	41,39	u.	41,7	4 u.	41,45	4 v.	41,32	N	s. br. v.	br. u.	—	
35,5	5 u.	35,34	u.	34,4	2 u.	35,19	2 v.	35,07	N	s. s.	s. s.	—	
25,9	2 u.	—	—	25,3	2 u.	—	—	25,84	N	"	"	E. u. H. 25,77 im N-Sp.	
19,4	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
14,3	1	—	—	—	—	—	—	14,18	A	s. s.	s. s.	K. im bl. A-Sp 14,00.	
11,1	1	11,34	2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
—	—	08,39	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
—	—	3998,81	1	—	—	—	—	3998,67	—	—	s. s.	—	
3095,2	2	95,10	5	3904,5	5	3995,16	7 v.	95,13	N	st.	br. st.	—	
—	—	92,87	2	88,5	1	—	—	—	—	—	—	—	
82,9	4	82,92	2	83,0	2	82,85	4 u.	82,72	O	s. s.	s.	Lunt 82,93 im O-Sp.	
73,5	2	81,40	4	72,5	4	—	—	79,55	A	s.	—	E. u. V. 79,57 im bl. A-Sp.	
68,6	1	73,60	4	67,3	2	—	—	73,30	O	s. s.	s.	" " 73,51 "	
—	—	68,70	—	—	—	—	—	68,46	A	s. s.	—	K. 68,50 "	
61,6	1	63,70	—	—	—	—	—	61,49	O	—	—	Lunt 61,82 im O-Sp.	
—	—	59,97	5	—	—	—	—	—	—	—	—	sonst nicht als Cu best.	
—	—	58,90	—	—	—	—	—	? 58,67	—	—	—	—	
—	—	58,10	2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
56,1	7	56,175	4	54,8	4	—	—	55,95	N	s. u.	s.	Lunt 54,64 im O-Sp.	
54,6	5	54,58	4	—	—	—	—	54,44	O	"	"	E. u. H. 51,3 im Ag-F.	
—	—	51,45	—	—	—	—	—	? 51,18	—	s. s.	"	—	

Nevius	I	Tr. u. H.	I	H. u. A.	I	Sch.	I	W.	Ur- sprung	Tritt auf im			Bemerkungen
										Cu	Ag	Al	
3850,6	3	3850,70	2	3850,0	2	—	—	3850,73	N, A	—	s. s.	—	K. 50,72 im bl. A-Sp.
48,1	1 u.	—	—	—	—	—	—	48,02	N, O	s. u.	f.	—	E. u. V. 45,51 im bl. A-Sp.
45,3	3	—	—	—	—	—	—	—	N, A	—	—	—	—
44,0	1	—	—	—	—	—	—	—	O	—	—	—	—
43,1	2 u.	43,00	1	41,7	2 u.	—	—	42,91	N	s. u.	s. s.	—	—
39,8	2 u.	42,30	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	30,275	1 u.	39,3	2 u.	—	—	39,31	—	—	—	—	—
31,0	1 u.	39,275	1 u.	—	—	—	—	? 30,73	N	—	v.	—	30,35 stark verschwommen
—	—	30,60	1 u.	31,0	2	—	—	—	N	—	—	—	Ag-Pl.
—	—	—	—	—	—	—	—	? 30,07	—	—	v.	—	sonst nicht als Ag od. Al best.
24,4	1 u.	—	—	24,0	1	—	—	—	O	—	—	—	—
09,9	1	—	—	—	—	—	—	—	N	—	—	—	—
04,3	1 u.	—	—	04,0	2	—	—	04,00	O	—	s.	—	sonst nicht als Ag best.
—	—	—	—	3791,6	2	—	—	3791,57	O	—	s. s.	—	Lunt 91,46 im O-Sp.
3782,3	1	—	—	82,1	2	—	—	—	N	—	—	—	—
79,1	1	—	—	—	—	—	—	—	O	—	—	—	—
70,9	1	—	—	71,5	2	—	—	70,78	N	—	s. s.	—	sonst nicht als Ag best.
64,6	1	—	—	—	—	—	—	64,58	O	—	s. s.	—	" " " "
59,9	1	—	—	59,4	—	—	—	59,57	O	s. s.	s. s.	—	60,0 Eisig im O-Sp.
58,5	1	—	—	—	—	—	—	—	N	—	—	—	59,60 E. u. H. im Cu-F.
57,1	1	—	—	—	—	—	—	—	O	—	—	—	—
54,6	1 u.	3755,35	4	53,7	2	—	—	{ 55,22	O	s. s.	—	—	E. u. V. 54,78 im Cu-F. Eisig
49,7	6	49,80	4	49,0	4	3749,51	7 st. v.	{ 54,64	O	st.	st.	—	54,7, Lunt 54,88 im O-Sp.
44,4	1	—	—	—	—	—	—	49,50	O	—	—	—	Eisig 49,6, Lunt 49,63 im O-Sp.
41,3	1	—	—	—	—	—	—	—	O	—	—	—	sonst nicht als Al best.
36,9	1	—	—	39,7	1	—	—	—	O	—	—	—	—
29,4	3	—	—	—	—	29,31	2 v.	29,31	N	s.	s. s.	—	K. 29,45 im A-Sp.

3727,4	5	3726,6	4	3727,35	7 v.	3727,37	O	s.	st.	s. s.	Eisig 27,5, Lunt 27,49 im O-Sp.
12,9	3	12,2	3	12,86	5 v.	12,77	O	s.	v.	"	Eisig 12,8, Lunt 12,87 im O-Sp.
09,3	1	—	—	—	—	09,18	O	—	s. s.	—	sonst nicht als Ag best.
07,2	1	02,0	—	02,89	2 v.	07,25	O	—	"	s. s.	
03,3	1	—	—	—	—	02,08	O	—	"	"	
		—	—	—	—	3698,72	O	—	"	—	sonst nicht als Ag best.;
		3639,0	2	3639,61	6 u.	39,55	—	—	f.	—	Lunt 98,87 im O-Sp.
		*13,6	2	—	—	—	—	—	—	—	
		*10,0	2	—	—	? 09,82	—	—	—	—	Cu? 13,73 Cu-Pl; 13,86
		3595,0	2	3594,66	2 v.	3594,73	N ₂ O	s.	s. s.	—	K. u. R. im Bg.
		—	2	—	—	89,01	N ₂ O	s.	—	—	Cu? 10,86 K.u.R.i.Cu-Bg.
		89,6	2	—	—	? 87,00	—	—	s. s.	—	E.u.H. 94,60 i. N.u. O-Sp.
		83,7	2	? 83,85	5 v.	82,80	—	—	"	—	" 89,2 " " "
		—	2	77,25	2 v.	77,21	—	—	"	—	sonst nicht als Ag bes.
		3576,2	2	—	—	76,81	A	s.	"	—	
		—	2	70,39	1 u.	70,31	—	—	s.	—	K. 76,81 im bl. A-Sp.
		60,6	2 u.	—	—	60,40	N ₂ O	—	s. s.	—	E.u.H. 60,43 i. N.u. O-Sp.
		50,3	1	—	—	—	—	—	—	—	E.u.H. 45,23 i. N.u. O-Sp.
		45,2	2 u.	—	—	—	—	—	—	—	sonst nicht als Cu best.
		14,1	1	—	—	? 15,04	—	s.	—	—	
		3499,7	1	—	—	—	—	—	—	—	
		50,7	2	3491,98	3 v.	3491,99	—	s.	s u.	s. s.	
		—	2	—	—	87,23	—	s.	s. s.	—	sonst nicht als Cu best.
		78,1	2	? 78,66	1 u.	—	—	—	—	—	Cu? Cu-Pl. 54,77; Sch.i. In
		71,2	2	—	—	—	—	—	—	—	54,73 als Verunr. K. u.
		—	—	61,57	1 u.	61,63	—	s.	—	s.	R. im Bg. 54,76,
		*56,2	1	—	—	—	—	—	—	—	E. u. V. 37,45 im Ag-F.
		48,0	1	—	—	50,59	—	—	—	—	E. u. H. 08,39 im O-Sp.
		36,9	1	37,35	7 u.	37,31	N	st.	"	br.	Eisig 90,2 im O-Sp.
		08,0	3	08,29	5 v.	08,29	O	s. s.	s.	s. s.	
		3389,9	3	3390,35	7 u.	3390,24	O	s. s.	u.	s. s.	

H. u. A.	I	Sch.	I	W.	Ursprung	Tritt auf im	Bemerkungen
						Cu Ag Al	
3376,9	2	3377,28	5 v.	3377,20	O	s. s.	E. u. H. 74,2 im N-Sp.
73,6	2	74,15	4 v.	73,94	N	"	E. u. V. 71,07 im bl. A-Sp.
70,3	2	—	—	70,90	A	s. s.	"
—	—	—	—	67,53	N	"	"
66,7	3	67,20	6 v.	67,15	N	s.	E. u. H. 67,43 im N-Sp.
65,7	3	65,78	4 v.	—	N	—	E. u. H. 66,00 im N-Sp.
53,7	3	54,05	5 v.	54,14	O	s. u.	E. u. H. 54,20 im O-Sp.
—	—	—	—	49,40	—	s. s.	49,45. E. u. H. im Ag-F.
* 42,7	1 u.	42,50	1 u.	—	—	f.	Cu? 42,99. K. u. R. im Cu-Bg.
31,5	4	31,92	5 v.	31,93	N	s. s.	E. u. H. 31,89 im N-Sp.
29,3	4	29,65	6 v.	29,49	N	s. br.	E. u. H. 29,55 im N-Sp.
24,7	2	—	—	24,93	O	s. s.	E. u. H. 25,10 im O-Sp.
20,0	2	20,81	3 v.	20,86	O	—	E. u. H. 20,80 im O-Sp.
13,3	1	18,87	3 v.	18,72	—	s. s.	"
* 07,1	1	12,57	1 u.	12,56	—	"	"
01,1	1	01,90	2 v.	01,87	A	s.	Cu? K. u. R. 08,1 im Bg.; Sch. 08,03 als Verunr.; Cu-Pl. 07,93.
3289,0	2 u.	—	—	3289,18	—	u.	E. u. V. 01,94 im bl. A-Sp.
* 74,2	2 u.	—	—	—	—	st.	im Ag F best.
65,2	2	? 3265,31	2 z. sch.	65,11	O	s.	Cu? K. u. R. 74,06 im Bg.; Cu-Pl. 73,96; Sch 74,02 als Verunreinigung.
* 59,9	2	* 58,55	6 v.	—	—	s. u.	E. u. H. 65,41 im O-Sp.
19,7	1	—	—	30,17	—	—	In? K. u. K 58,66 im In-Bg.
3157,4	1	? 3158,78	2 z. sch.	19,82	—	v.	sonst nicht als Ag best.
39,3	3	39,31	3 u.	39,05	—	u.	58,73. E. u. V. im Ag-F.
34,2	3	35,36	3 u.	35,29	? O, A	s. s.	E. u. H. 39,45 im O-Sp.
—	—	30,23	1 u.	? 30,07	O	—	K. 39,16 im bl. A-Sp.
22,4	1	—	—	—	—	s. s.	34,9 Eisig.
—	—	21,55	2 z. sch.	—	H	—	Ag? 30,09. K. u. R. im Bg.
—	—	—	—	—	—	—	Watson. 21,71 im H-Sp.

3058,4	1	3059,18	2 u.	3059,17	—	—	—	s.	sonst nicht als Al best.
46,3	2	—	—	? 47,11	—	—	—	—	47,09. E. u. V. im Ag-F.
42,5	1	—	—	—	—	—	—	—	Cu? K. u. R. 36,17 im Bg; Cu-Pl. 36,10.
* 34,9	2	—	—	—	—	—	—	—	Cu? K. u. R. 25,07 im Bg; Cu-Pl. 24,83; Sch. 24,81 als Verunreinigung.
* 24,1	2	—	—	—	—	—	—	—	
16,1	2	—	—	—	—	—	—	—	E. u. H. 07,42 im O-Sp.
07,0	4	—	—	3007,22	—	O	—	s. s.	Cu? K. u. R. 82,91 im Bg.
* 2982,8	2	—	—	—	—	—	—	—	Cu? K. u. R. 61,25 im Bg; Cu-Pl. 61,22; 57,14 E. u. H. im In-Bg.
* 59,5	2	—	—	—	—	—	—	—	sonst nicht als Al best.
—	—	—	—	? 2935,7	—	—	—	v.	27,9. E. u. H. im F.
—	—	—	—	? 27,4	—	—	—	—	Cu? 84,50. E. u. V. im F.; Cu-Pl. 84,44; K. u. R. 83,03 im Bg; Cu-Pl. 83,00.
* 2884,6	2	—	—	—	—	—	—	—	Cu? 82,99 Cu-Pl.; 79,04, K. u. R.
* 80,4	2	—	—	? 2873,62	—	—	—	—	73,65. E. u. V. im F.
—	—	—	—	? 58,36	—	—	—	—	58,4. E. u. H. im F.
—	—	—	—	? 37,96	—	—	—	—	
* 23,1	2 u.	2837,87	4 u.	—	—	—	—	s. s.	Cu? E. u. H. 24,50 im Bg; Cu-Pl. 24,43.
* 2799,5	2	—	—	—	—	—	—	—	Cu? 99,55. E. u. V. im F.
* 48,8	1	—	—	—	—	—	—	—	Zn?
33,2	2	—	—	—	—	—	—	—	
* 10,1	2 u.	—	—	—	—	—	—	—	In? K. u. R. 10,31 im In-Bg. Sch. 10,31 im F.
2598,4	1	—	—	—	—	—	—	—	
91,8	2	—	—	—	—	—	—	—	
* 80,0	2	—	—	—	—	—	—	—	Cu? K. u. R. 80,52 im Bg.
22,1	2 u.	—	—	—	—	—	—	—	E. u. H. 22,30 im O-Sp.
—	—	2507,35	—	2507,31	—	O	—	—	E. u. V. 85,99 im Cu, 85,8 im Ag-F.
2478,1	2	—	—	2485,86	—	—	—	—	Eisig 78,8; E. u. H. 78,7 im O-Sp.
* 63,0	1 u.	—	—	—	—	—	—	—	In? K. u. R. 60,14 im Bg.
53,8	2	—	—	—	—	—	—	—	
45,2	3	—	—	—	—	—	—	—	E. u. H. 45,55; Eisig, 45,6 im O-Sp.
33,6	3	—	—	33,72	—	O	—	—	" 33,63; " 33,6 " "
23,8	2	2424,86	—	24,86	—	—	—	—	

H. u. A.	I	Sch.	I	W.	Ur- sprung	Tritt auf im			Bemerkungen
						Cu	Ag	Al	
2418,6	2	—	—	—	O	—	—	—	18,70. E. u. H. im O-Sp.
16,2	1	—	—	—	—	—	—	—	
11,7	1	—	—	2411,92	—	—	—	—	
07,7	1	2404,87	u.	05,07	—	—	u.	—	
2398,3	1	—	—	—	—	—	—	—	
—	—	2395,66	s.	2395,63	A	—	s.	—	E. u. V. 95,7 im bl. A-Sp. K. u. R. 89,64 im In-Bg.
* 90,7	1	—	—	—	—	—	s.	u.	
—	—	—	—	69,98	—	—	—	—	
32,2	1	—	—	—	—	—	—	—	E. u. H. 18,71 im O-Sp.
18,1	3	—	—	—	O	—	—	—	Al? 13,60. K. u. R. im Bg.; 13,54 Al-Pl.
* 14,4	1	—	—	—	—	—	—	—	Cu? K. u. R. 03,18 im Cu-Bg.; Cu-Pl. 03,12.
* 01,8	2	—	—	—	—	—	—	—	
2298,0	2	—	—	—	—	—	—	—	
* 94,2	2	—	—	—	—	—	—	—	Cu? 94,44. K. u. R. im Bg., Cu-Pl. 94,37.
* 91,0	1	—	—	—	—	—	—	—	" 93,62. " " "
89,3	1	—	—	—	—	—	—	—	
* 50,2	1 u.	—	—	—	—	—	—	—	bei H. u. A. auch als Cu angegeben.
* 2186,0	1 u.	—	—	—	—	—	—	—	In? K. u. R. 87,5 im In-Bg.

Meine Kupfermessungen reichen bis 2104,717, meine Silbermessungen bis 2065,95. Eine Reihe gemeinschaftlicher Linien konnten als Kupferlinien nachgewiesen werden.

Es ist schon erwähnt, daß sich die Identifizierung der Luftlinien im Funkenspektrum im äußersten Ultraviolett immer schwieriger gestaltet.

Die auch in meinen Tabellen geführten Kontrollmessungen fehlen entweder ganz, oder aber sie werden unvollständig, wie die N- und O-Messungen, oder sie werden völlig unzuverlässig, wie die Messungen von Hartley und Adeney.

Offenbar hat das ultraviolette Funkenspektrum noch Luftlinien zu verzeichnen, die sich aber erst mit Hilfe neuer Stickstoff- und Sauerstoffmessungen als Luftlinien erkennen lassen werden.

Im Anhang gebe ich die Funkenspektren von Cu, Ag und Al, soweit sie von mir gemessen sind. Über die Genauigkeit gibt die Fehlertabelle II Auskunft.

Viele Linien waren nicht genau zu messen, da sie überbelichtet und stark verbreitert sind, andere waren so schwach, daß sie nur nach Punktierungen gemessen werden konnten.

Um Verunreinigungen zu eliminieren, sind die folgenden Tabellen mit Fe, Sb, As, Pb, Cu, C, Ca, Mg, Mn und Si verglichen worden, einige der Verunreinigungen rührten von Stickstoffbanden her.

Im allgemeinen habe ich dieselben Linien bekommen wie Exner und Haschek, wenn mir einige der schwächsten fehlen, so habe ich wieder andere, die bisher nur Eder und Valenta gefunden haben, die schwächsten Linien von Eder und Valenta fehlen mir natürlich.

Wenige meiner Linien finden sich weder bei Eder und Valenta, noch bei Exner und Haschek, konnten auch nicht als Verunreinigungen nachgewiesen werden. Es handelt sich wohl vielfach um mitgemessene Bandenlinien; wo sich keine Banden überlagern, konnten alle Linien nach ihrer Herkunft bestimmt werden. Solche Linien sind besonders vermerkt, ebenso einige fragliche Linien.

Cu-Funke, verglichen mit Sb, Ca, C, Fe, As, Pb.

λ	Ch.	λ	Ch.	λ	Ch.	λ	Ch.
4177,78	s. u.	3457,85	s.	3022,73	s. s.	2392,70	sch.
† Bd? 70,63	"	54,68	"	21,64	"	85,13	s. s.
* 4087,68	"	50,34	sch.	10,90	sch.	76,46	s.
80,54	"	22,31	s. s.	2997,42	"	69,92	sch.
† Bd? 74,26	s. f.	15,91	"	79,43	s. s.	56,64	"
63,29	"	13,34	"	78,25	"	55,21	s.
62,65	s. sch.	04,67	"	61,22	sch.	48,91	s. s.
43,45	"	02,21	"	51,26	s. s.	36,26	"
22,63	"	3395,46	"	2884,44	s.	03,12	"
† Bd? 3999,47	f., s. s.	92,99	"	82,99	sch.	2294,37	sch.
† Bd? 58,67	"	81,40	"	77,99	s. u.	93,85	s. s.
3861,85	s. u.	65,36	"	37,62	"	92,73	"
60,41	"	54,41	"	24,43	sch.	91,11	sch.
39,08	"	37,82	sch.	2769,88	st. u.	86,70	"
05,23	s. s.	35,16	v.	66,41	sch.	78,35	s. s.
00,48	"	19,65	sch.	51,63	s. s.	76,25	"
3771,89	"	17,16	"	45,43	s.	65,41	"
59,50	"	07,92	"	37,48	s. s.	63,89	s.
34,16	s.	3290,52	"	21,87	"	63,09	s. s.
00,59	"	82,69	"	19,00	u.	60,49	"
3687,67	"	79,79	f.	13,70	st. u.	55,12	"
86,52	sch.	77,26	s.	03,40	"	49,17	"
84,66	s.	73,96	st. sch. ugk.	01,19	"	46,97	sch.
76,89	"	68,24	s.	2689,55	"	44,32	s. s.
71,97	"	66,00	"	66,52	u.	42,58	sch.
65,73	"	52,35	"	43,82	s. s.	31,59	s. s.
59,40	"	47,57	st. sch. ugk.	18,43	sch.	30,04	s.
55,80	"	43,14	s.	09,48	s. s.	28,82	"
54,28	"	35,69	s. s.	00,49	u.	27,92	"
48,42	"	33,99	f.	2599,05	"	26,95	"
45,17	"	30,90	"	90,77	"	25,73	s. s.
41,68	"	26,65	s.	71,98	s.	24,66	"
35,89	"	24,64	"	44,96	st. sch.	18,06	"
32,64	"	23,39	"	38,95	s. s.	15,71	s.
27,23	"	11,45	"	? 35,69	"	15,09	s. s.
24,28	"	08,22	"	29,46	sch.	14,38	"
21,21	"	* 02,623	sch.	26,74	s.	12,60	"
20,34	"	3194,07	f. sch.	22,49	s. s.	10,19	s.
14,21	"	75,85	s., v.	08,64	sch. st.	00,59	s. s.
13,73	sch.	69,64	f.	06,44	st.	2199,53	s.
10,78	s.	46,83	s. s.	2492,17	sch.	95,71	"
3599,09	sch.	42,41	f.	89,67	"	92,21	"
46,45	s.	40,30	s.	85,93	u.	89,54	"
44,97	"	28,68	f.	82,27	s. s.	81,51	s. s.
33,69	sch.	26,10	f. sch.	73,48	u.	79,35	s.
30,35	"	20,37	s. s.	68,65	s. s.	74,87	"
27,45	s.	16,39	s.	44,44	"	64,95	"
24,16	sch.	13,47	s. s.	41,65	sch.	61,19	"
19,94	s.	08,59	"	37,95	s. s.	48,83	"
12,05	sch.	3099,92	sch.	24,67	sch.	35,90	"
00,31	s.	93,99	"	15,93	s. s.	34,15	"
3497,97	"	88,16	s.	11,92	"	25,88	"
88,74	"	73,80	sch., s.	05,36	"	22,82	"
83,74	sch.	63,40	sch.	03,53	st.	17,17	"
75,98	s.	36,10	"	00,16	sch.	11,86	"
72,11	"	? 24,83	s. s.	2304,50	s. s.	04,72	"

Ag-Funke,
verglichen mit Cu, Ca, C, Pb, Si, Fe, Sb, As.

λ	Ch.	λ	Ch.	λ	Ch.	λ	Ch.
4085,83	sch.	3323,07	s. s.	3080,80	s. s.	2422,50	s. s.
	br. umg.	21,78	"	12,85	s.	20,15	st.
55,21	k.	16,35	s. u.	2938,53	u.	13,31	"
* 05,32	s. s. v.	05,54	"	34,18	"	11,43	"
3985,13	s. f.	3295,41	st. br.	29,30	sch.	10,07	u.
81,58	sch.	80,78	s. s.	19,99	u.	09,08	"
49,39	"	71,94	"	02,09	"	02,61	"
42,87	s.	69,85	v.	2896,50	"	2399,97	s. s.
33,66	sch.	67,33	sch.	82,32	s. s.	23,99	s.
20,10	v.	58,72	s. s.	79,16	"	90,61	u.
3840,80	f.	57,50	"	24,44	v.	86,42	v.
10,61	v.	54,06	"	15,56	u.	83,24	v.
†Bd? 3752,82	s. s.	52,92	v.	2786,59	s. s.	75,15	v.
40,52	"	49,86	"	67,53	st., sch.	65,72	s.
3696,47	Ca?	49,00	s. s.	56,49	u.	63,98	v.
90,88	st.	45,00	v.	52,98	s. s.	62,18	"
83,27	f.	41,41	s. s.	43,88	sch.	58,85	"
81,86	s. s.	40,56	v.	21,78	"	57,91	st.
74,14	st.	33,20	"	12,06	st.	43,73	s. s.
L? * 54,62	v.	28,88	s. u.	11,17	f.	31,35	st.
L? * 23,68	"	25,24	"	2688,67	s. s.	25,10	s.
16,50	s., v.	23,49	u.	81,40	u.	24,50	st.
3557,42	s. s.	18,24	s.	60,44	sch.	21,49	s. s.
47,28	s. u.	16,70	"	56,91	u.	20,22	st.
42,54	sch.	15,54	"	28,63	s. s.	17,01	s. s.
†Bd? 28,78	s. s.	09,97	"	25,53	"	12,64	"
13,31	sch.	08,18	"	17,31	"	09,52	v.
05,15	u.	07,34	"	14,56	u.	2296,12	s. s.
01,65	u.	01,06	"	06,14	"	79,93	u.
3499,66	Fe	3199,80	"	2598,68	s. s.	77,33	s. s.
95,25	s. u.	97,99	"	95,56	"	75,21	"
69,17	s. s.	93,44	s. s.	80,63	u.	53,44	s.
68,03	"	91,84	"	75,80	s. s.	48,71	u.
45,54	"	87,79	"	67,15	"	* 46,36	s. s.
29,58	"	85,29	"	64,43	"	40,25	v.
21,88	"	84,05	u.	62,94	"	29,45	"
13,13	"	81,62	s. s.	53,38	f. sch.	26,22	s. s.
12,68	"	80,66	"	35,31	sch.	19,79	"
L? * 03,64	v. s.	79,24	"	06,62	"	08,36	"
01,03	s. s.	76,57	Pb	04,07	s. s.	06,16	"
3397,44	"	73,55	s. s.	2486,87	"	01,85	"
93,98	"	72,29	"	80,47	u.	2186,71	s.
†Bd? 91,96	"	70,64	"	77,34	"	70,88	s. s.
89,03	s.	53,19	"	73,89	sch.	66,45	s.
87,37	s. s.	50,06	"	73,05	f.	62,13	s. s.
82,60	st. br.	Fe? 46,47	s. s. v.	60,38	s.	45,45	"
72,46	s.	30,88	v.	53,41	st.	25,24	"
64,79	s. s.	24,11	s. s.	47,99	"	20,39	"
61,78	sch.	17,84	"	46,40	s.	13,74	s.
51,87	s. s.	15,42	"	37,88	st.	2065,95	s. s.
34,11	"	02,76	"	29,71	u.		
27,65	s. u.	3096,51	sch.	28,29	s.		

Al-Funke.

λ	Ch.	λ	Ch.	λ	Ch.	λ	Ch.
3961,74	s., br.	3092,96	br. st.	2660,44	st.	2369,25	u.
44,21	br. st.	82,41	„	52,51	„	67,34	st. v.
00,71	sch.	66,31	st.	38,21	s. s.	21,57	s.
3810,25	s. s.	64,45	„	31,73	st., v.	18,88	s. s.
3612,59	s.	57,30	„	2575,40	st.	17,54	„
01,82	br.	54,83	„	68,12	st. u.	13,54	„
3594,16	s. s.	50,21	„	49,66	s. s.	12,44	„
86,81	st. br.	* 2881,55	sch. f.	2373,67	st.	2269,28	v.
3492,05	s. s.	16,33	st.	72,06	„		

Zum Schluß bleibt mir die angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Geheimrat Kayser, für gütige Anregung und Förderung bei Anfertigung dieser Arbeit meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

In sehr liebenswürdiger Weise stellte mir Herr Professor Pflüger Apparate zur Verfügung, Herr Schulemann seine Indiummessungen.

Auch diesen Herren sage ich herzlichsten Dank.

Literatur.

- 1) O. Neovius, Om skiljandet af kräfvets och syrets linier i luftens emissions-spectrum. Bih. k. Svensk. Vet. Akad. Handl. **17**. 1892.
- 2) M. Eisig, Das Linienspektrum des Sauerstoffs. Wiedemanns Annalen d. Physik u. Chemie. **51**. 1894.
- 3) Fr. Exner u. E. Haschek, Über die ultravioletten Funkenspektren der Elemente. Wien. Ber. **110** IIa. 1901. — Tabellen der Funkenspektren. Wien 1902.
- 4) J. Lunt, The spectra of silicon, fluorine and oxygen. Ann. of the Cape observatory. Vol. X, Spectroscopic Researches. Part. II. 1906.
- 5) H. Kayser, Handbuch der Spektroskopie. **V**. 1910. (spez. V, 36 ff.)
- 6) A. Schuster and G. Hemsalech, On the constitution of the electric spark. Phil. trans. A. **193**. 189—213. 1899.
- 6a) G. Hemsalech, Recherches expérimentales sur les spectres d'étincelles. Paris, Libr. Scient. A. Hermann. 1901.
- 7) A. J. Ångström, Optische Untersuchungen. Pogg. Ann. **94**. 141 bis 165. 1855.
- 8) van der Willigen, Über das elektrische Spektrum. Pogg. Ann. **106**. 610—632. 1859.
- 9) G. Kirchhoff, Untersuchungen über das Sonnenspektrum und die Spektren der chemischen Elemente. Abh. d. Berl. Akad. 1861. 63—95. 1863. 227—240.
- 10) W. Huggins, On the spectra of some of the chemical elements. Phil. Trans. **154**. II. 139—160. 1864.
- 11) R. Thalén, Memoire sur la détermination des longueurs d'onde des raies métalliques. Nova acta reg. soc. sc. Upsal. (3) **6**. 1868.
- 12) G. G. Stokes, On the long spectrum of the electric light. Phil. Trans. **152**. II. 599—619. 1862. — Pogg. Ann. **123**. 30—48, 472—489. 1864.

- 13) Fr. Brasack, Spektralanalytische Untersuchungen. Abh. Naturf. Ges. Halle. 9. 1—16. 1864. — Das Luftspektrum. Abh. Naturf. Ges. Halle. 10. 1866.
- 14) R. Thalén, Om spectralanalys. Upsal. Univ. Årsskr. 1866.
- 15) A. Hagenbach u. H. Konen, Atlas der Emissionsspektren. 1905. Taf. 24.
- 16) W. Schwetz, Die Spektren des Wismuts. Diss. Bonn. 1908.
- 17) A. Kretzer, Untersuchungen über das Antimonspektrum. Diss. Bonn. 1909. Zeitschr. f. wiss. Phot. 8. 45—72. 1910.
- 18) W. N. Hartley and W. E. Adeney, Measurements of the wave-lengths of lines of high refrangibility in the spectra of elementary substances. Phil. Trans. 175. I. 63—137. 1884.
- 19) O. Schulemann, Das Funkenspektrum des Indiums. Diss. Bonn (noch nicht veröffentlicht).
- 20) J. Trowbridge and C. C. Hutchins, Oxygen in the sun. Proc. Americ. Acad. 23. 1887. — Phil. Mag. (5) 24. 302—310. 1887.

Über Demonstration photochemischer Wirkungen im ultravioletten Licht mittels sensibler Schichten und Messungen an denselben.

Von

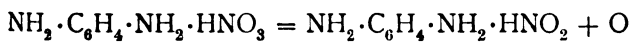
C. Schall.

Mit 2 Figuren.

1. Die Anfärbung des Diaminpapiers in ihrer allgemeinen photochemischen Bedeutung.

Schon früher¹⁾ wurde die blaue Färbung des einfach salpetersauren *p*-Phenylendiaminpapiers im Ultraviolett auf die Bildung einer entsprechend getonten Immoniumverbindung (es sind zwei möglich) zurückgeführt, und zwar durch sekundäre Oxydation des Diaminsalzes mittels dem, durch das Licht primär aus der Nitratgruppe freigewordenen Sauerstoff.²⁾

Lichtreaktion:



Inzwischen ist (von anderer Seite) weiter gezeigt, daß diese blaue Immoniumverbindung zu einer ganzen Reihe analog konstituierter gehört, welche durch Oxydationsmittel ohne Licht entstehen,³⁾ zumal aus *p*-Phenylendiamin und Benzidin, sowie ihren in der Aminogruppe, oder in Kern substituierten Derivaten, aus substituierten Hydrazin und Substanzen mit dem Benzidin verwandten Formeln, z. B. Dimethyl-Tetramino-Tetraphenyläthylen und chinonartiger Natur sind.

Im allgemeinen zeigen diese Verbindungen Farbstoffeigenschaften, sind in festem Zustande grünlich blau, doch auch rot bis violett gefärbt; zum Teil sehr empfindlich gegen Säuren, Alkali, u. a. auch Wasser, Alkohol, oder mit anderer Farbe als in festem Zustande in Lösung gehend, überhaupt in gewisser Beziehung unbeständiger Natur. Ebenso gut wie sie als Erkennung, sowie zum analytischen Nachweis des Wirkungswertes von Oxydationsmitteln vorgeschlagen worden sind, dürften sie sich aber wegen ihrer tiefen, meist schönen Färbung und genügender Beständigkeit auch in kurzweiligem Licht zur demonstrativen Erkennung sehr geringer Abspaltung von bestimmten, oxydierend wirkenden Stoffen i. A. aus neutralen Körpern u. dgl. in neutraler Lösung durch Licht eignen. Sofern dabei die Neutralität genügend erhalten bleibt.⁴⁾ Da es sich hier ferner um Aboxydationen von Wasserstoffatomen der Amidogruppe handelt, auch besonders bezüglich der photochemischen Abspaltung von Halogen, welches diese Wasserstoff-Aboxydation unter gleichzeitiger Bildung des halogenwasserstoffsäuren Salzes und damit die Färbung ermöglicht, wobei störende, saure oder alkalische Reaktion nicht aufzutreten pfligt.⁵⁾

Diese photochemische Halogenabspaltung ist auch daher meist nur in den allein genügend neutralen, wässerigen, bez. organischen Lösungen des *p*-Phenylendiamins und Benzidins zu studieren, die als leicht erhältlich zunächst in Frage kommen. Doch wirkt die Unbeständigkeit der blauen Anfärbung des ersteren, sowie die Schwerlöslichkeit des letzteren hindernd und noch mehr die seines blauen Reaktionsprodukts. Dessen Titrierbarkeit (Madelung l. c.) führt bei organischen Solventien für Benzidin zu Umständlichkeiten.

Anscheinend praktischer erweist sich die Form lichtempfindlicher Schichten (z. B. entsprechender Papiere), welche in der sensiblen Fläche das einfach saure Salz genannter Basen, eventuell mit dem photochemisch zu zerlegenden Stoff als Säure (Chlor-, Salpetersäure) oder diesen zur Prüfung der Halogenabspaltung im Gemisch mit dem freien Diamin enthalten.

Auf Grund des eben Erörterten lassen sich:

a) eine Reihe photochemischer bekannter Reaktionen, aber auch noch unbekannter, voraussehender in ihrer Existenz sofort und zwar je nach der entstehenden gefärbten Verbindung in verschiedener Art leicht demonstrieren. Da Chlorate (auch Bromate)

durch ultraviolettes Licht unter Sauerstoffabspaltung zersetzt werden.⁶⁾ so gibt auch chlorsaurem *p*-Phenylendiamin (aus dem schwefelsauren Diamin und chlorsaurem Barium durch Wechselerzeugung) gleichfalls, wie das salpetersaure Salz im Ultraviolett die blaue Anfärbung auf damit getränktem Papier, auch perchlorsaures (in derselben Art bereitetes), wenn auch schwächer. Ferner ist es nun leicht verständlich, daß salpetersaures *p*-Toluyldiamin sich dem entsprechenden Phenylendiamin analog verhält, entsprechend unsymmetrisches Dimethylphenylendiamin sich (aber nur schwierig) in der Schicht rot anfärbte, da das offenbar entstehende salpetersaure Immoniumsalz des sogenannten Wursterschen Rot in Lösung mit roter Farbe beständig ist (die der dünnen, festen Schicht unbekannt, siehe Willstätter und Piccard l. c.), desgleichen verhalten sich, wie schon berichtet (l. c.), *o*- und *m*-Phenylendiamin anders, wie die Paraverbindungen. Dagegen zeigte ein Streifen salpetersaures Benzidin wie das Diamin wieder Blaufärbung.⁷⁾

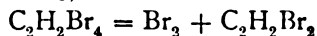
b) Auch neue, wohl unbekannte Spaltungen durch kurzwelliges Licht gestatten, wie erwähnt, sinnfälligen Nachweis.

So zeigt sich gemäß bereits Dargelegtem, daß alle gerade zur Hand befindlichen, auf ihre Abspaltung von Halogen durch ultraviolettes Licht, in irgendwelchem Grade untersuchten organischen halogenhaltigen Stoffe dies, allerdings in verschiedenem Grade, taten, indem sie in Lösung mit Benzidin, jenachdem sie flüssig oder fest, ev. unter Zuhilfenahme eines indifferenten Solvens (z. B. Alkohol, Äther) auf Filtrierpapier mehr oder weniger eingetrocknet, dem Quecksilber-, auch chemisch kräftigem Sonnenlicht ausgesetzt, Blaufärbung beobachten ließen. Dieselbe, verschieden beständig, scheint an einen gewissen verbleibenden Rest von Lösungsmitteln gebunden zu sein, mit dessen Abnahme Empfindlichkeit und farbige Tonung rasch bis, oder fast bis zum Nullwerte abnehmen und letztere sich zudem verändert. Einige Beispiele werden im Verlauf der Abhandlung gegeben.

Abgesehen davon, daß z. B. eine wässrige alkoholische Benzidinbromkaliumlösung auf Filtrierpapier bis nicht zur völligen Trockne eingedunstet, in kurzwelligem Licht eine, auch anders erklärbare, schwach blaue Färbung zeigte, so trat diese blaue Färbung doch sehr stark und rasch in der Nähe der Quecksilberlampe und noch verhältnismäßig intensiv bei 30 cm Entfernung ein, als z. B. eine absolut alkoholische Lösung von Benzidin und symmetrischem Acetylentetrabromid, oder geradezu eine Lösung des ersteren in

letzterem auf gleichem Unterlagematerial verdunstet wurde, so daß noch reichlich von Bromid vorhanden war und dann Insolation erfolgte.

Wahrscheinlich findet hier zunächst Spaltung des Tetrabromids in Dibromäthylen und Brom durch das Licht statt (siehe auch Anmerkung 13, Seite 113)



Dafür spricht, daß auch Äthylenbromid $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$ sehr leicht die (sehr schöne) Farbenreaktion gibt ($\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2 = \text{Br}_2 + \text{C}_2\text{H}_4$). Aber anscheinend in gleichem Grade auch das Dibromäthylen ($\text{C}_2\text{H}_2\text{Br}_2 = \text{Br}_2 + \text{C}_2\text{H}_2$), so daß die Möglichkeit vorliegt, daß Acetylentetrabromid bis zum Äthylen durch kurzwelliges Licht aufgespalten wird. Auch wenn man an Stelle des letztgenannten Tetrabromid, Pentabromäthan in Äther verwendet, genügt die geringe Feuchtigkeit des lufttrocknen Papiers, um schon im gedämpften Sonnenlicht eine schöne blaue Tonung zu erzeugen. Verwendung möglichst kurz nach der Bereitung hier wie durchgehend zweckmäßig.

Ja sogar bei Aufnahme von Monochlor- und Monobrombenzol in etwa gleichen Volumen absolut ätherischer Benzidinlösung und weiterer Behandlung wie vorher, zeigte sich im ersteren Falle schwächere, im zweiten eine stärkere blaue Färbung. Es vermag also das ultraviolette Licht selbst so beständige Körper, wie die eben erwähnten, in Gegenwart eines, das abgespaltene Halogen bindenden, sogenannten chemischen Sensibilisators, zu zerlegen. während es bekanntlich auch die Addition von Chlor an Benzol bewirkt. Etwaige Einzelheiten der Zerlegung des Vorgangs sind allerdings in all den erwähnten Fällen noch aufzuklären.⁸⁾

Übrigens traten bei zu verdünnter Lösung, zu langsamer, ev. zu kräftiger Tonung leicht weniger reinblaue Färbungen auf (Bromalhydrat und symmetrisches Dichlortetrabromäthan $\text{C}_2\text{Cl}_2\text{Br}_4$) sowie grünliche (Chloralhydrat und symmetrisches Acetylentetrachlorid.

c) Wie die *p*-Diamine lassen auch die *p*-Amidophenole durch im Licht abgespaltene Oxydationsmittel gefärbte Verbindungen vorsehen und salpetersaures *p*-Amidophenol liefert z. B. dem Quecksilberlicht ausgesetzt, eine rotbraune Tonung auf Kartonpapier (siehe Anmerkung 12, Seite 113).

Von E. Goldberg ist die photochemische Sauerstoffabspaltungsgeschwindigkeit aus Chromsäure bei Chininüberschuß⁹⁾ und von L. Bruner und S. Czarnecki diejenige des Eintritts von Brom in Toluol¹⁰⁾ untersucht und in beiden Fällen der Lichtintensität pro-

portional befunden,¹¹⁾ in letzterem noch abhängig von dem Toluolgehalt. Gegenüber dem intermolekularen Vorgange bei Goldberg schien es von Interesse nach derselben Richtung den intramolekularen einer aktinischen Sauerstoffabgabe aus einem Nitrat (nach Seite 1) und in bezug auf den Eintritt des Halogens in das Toluol die Abspaltung desselben aus dem Acetylentetrabromid zu untersuchen und zwar gemäß eben Dargelegtem mit Hilfe der erwähnten, mit Sauerstoff bez. Brom gefärbte Verbindungen liefernden Diaminsalze bez. freien Diamine.

Die Sauerstoffzersetzung eines Nitrats im Licht ist nun (siehe Einleitung) an dasjenige des, die Farbe erzeugenden Paraphenylen-diamins geknüpft worden. (Auf Grund der in der Kälte größeren Löslichkeit gegenüber demjenigen des Benzidins). Wegen der ungünstigen Eigenschaften des gebildeten blauen Stoffes mißlang es aber, den Vorgang in einem aufnehmenden Medium vor sich gehen zu lassen und da klare Kristallplatten von Mononitrat nicht erhältlich, mußte mit dem aus Wasser, titrierter verdünnter Salpetersäure und Diamin unter Einleiten eines indifferenten Gases im Reagenzglas und in der Kälte erzeugten 9^o/_oigen Lösung Papier getränkt, getrocknet und verwandt werden.¹²⁾ Auch die kolorimetrische Vergleichung desselben mit einer künstlich bereiteten Lösung von möglichst gleicher Färbung wollte nicht gelingen und so blieb es bei folgendem Verfahren, Beziehungen zwischen Lichtintensität und Anfärbung an einer, das Nitrat enthaltenden sensiblen Fläche festzustellen, wie sich dies auch für die Bromabspaltung aus Acetylentetrabromid zurzeit als der erreichbarste Weg erwies.

Die Vorgänge bei der Bestrahlung solcher Schichten kann man sich als ersten Versuch wie folgt vorstellen. 1. Die Lostrennung von Sauerstoff aus Diaminnitrat (Menge = g) und von Brom (entsprechend = m) aus dem Tetrahalogenid sind monomolekulare Reaktionen, wie dies ja für die aktinischen behauptet wird. Der Gehalt des Nitrats in der Schicht, diese = S wird, bei intramolekularem Vorgang und konstantem Trocknungsgrad derselben von ihrem Volumen bez. ihren Dimensionen abhängen, der des Tetra-bromids in S sei übereinstimmend, da dm/dt davon abhängig sein kann wie bei Bruner und Czarnecki (l. c.) die Einführungsgeschwindigkeit des Broms vom Toluolgehalt. Sind nun bestrahlte Fläche und Dicke von S unveränderlich, so wird nach den bisherigen Erfahrungen wahrscheinlich eine gleiche Lichtmenge = L auch identisches m abspalten.

2. Dies erzeugt mit Phenylendiamin oder Benzidin (deren Konstanz der Konzentration p , ihrer mutmaßlichen Sensibilisierung dieser Photoreaktion wegen, siehe Seite 110, erforderlich erscheint) ein bestimmtes Gewicht s an blauer Immoniumverbindung. Dabei tritt nach allgemeiner Annahme eine umgewandelte an eine unberührte Diaminmolekel. Ist p groß genug gegen m (d. h. das einfallende L hinreichend klein), so wird die s -Bildung als monomolekular anzusehen sein und aus $ds/dt > dm/dt^{13)}$ folgt dann $s = km$. Nimmt man an, daß auch durch noch so weitgehende Beseitigung eines Zwischenkörpers (hier m) einer primären Reaktion diese durch eine zweite rascher verlaufende nicht beschleunigt,¹⁴⁾ so bleibt auch eine eventuelle katalytische dahinwirkende Einflußmöglichkeit des Lichts auf letztere ohne entsprechende Wirkung.

Gilt für das Wachstum der Anfärbungstiefe f ferner $df/dt = ds/dt^{15)}$, so müßte, nach all dem Erwähnten für $L = L_1$ und damit $m = m_1$ auch $s = s_1$ bez. $f = f_1$ sich finden. D. h. gleiche Lichtmenge schafft dieselbe Tonung und aus derselben dürfte man umgekehrt mit derselben Wahrscheinlichkeit, welche allen bisherigen Annahmen anhaftet, schließen, daß demselben L auch konstantes m entspricht.

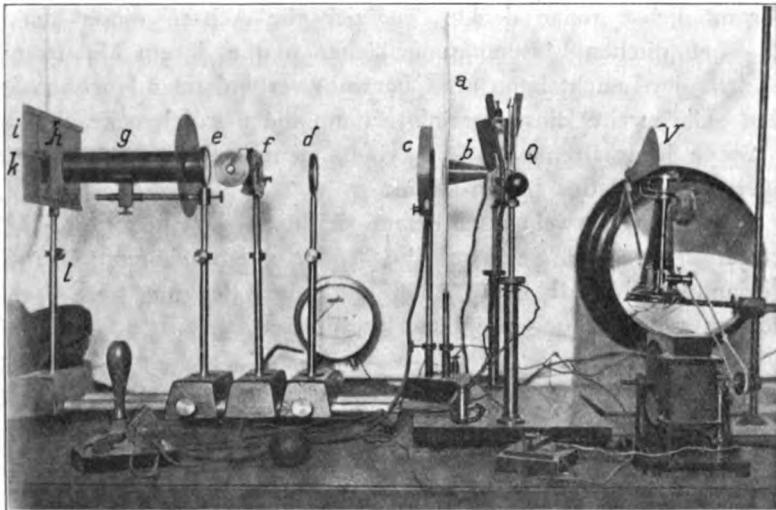
3. Diese Folgerung bleibt wohl auch bestehen, wenn für Phenylendiamin wie für Benzidin (siehe Seite 112, Anm. 5) sich herausstellen sollte, daß nicht alles m zur Bildung von s verwandt, sondern ein Teil Substitution ausübte. Ist das hierbei entstandene Produkt, wie wohl sicher farblos, oder gilt für sein f die genannte Beziehung zwischen f und s , so lehrt alles über solche Nebenreaktionen bisher Angeführte, daß jede wie der Hauptvorgang zwar einen verschiedenen, aber sonst konstanten Bruchteil von m in Anspruch nehmen wird. Im übrigen sind Substitution an umgewandeltem Diamin und Bildungsmöglichkeit eines zweiten, mehr Brom als das erste blaue verlangenden Immoniumderivats bei genügend großem p gegen m unwahrscheinlich.

Die Entstehung des blauen Stoffes bei der Abspaltung von g aus dem Salpetersäurekomplex des Diaminnitrats scheint auch rascher als diese zu verlaufen.¹⁶⁾ Dann lassen sich mit leichter Abänderung alle Annahmen aus 1, 2, 3 und das Endergebnis auch hier anwenden.

2. Beziehung zwischen Lichtintensität und Anfärbung bei p-Phenylmononitratpapier.

Eine bereits früher befolgte Methode¹⁷⁾ sollte durch eine genauere ersetzt werden.

Um zunächst mit kleinerem Wellenlängenbereich photometrisch zu arbeiten, wurden zwei ganz gleichgearbeitete Uviollinsen (Objektivqualität von Zeiss) von 40 mm Öffnungsdurchmesser und 200 mm Brennweite benutzt, wodurch zugleich Doppelbrechung und Zirkularpolarisation des Quarzes vermieden wurden. Dieselben absorbieren von etwa $250 \mu\mu$ an nach kürzeren Wellen hin vollständig, da nun das Diaminpapier nur von $313 \mu\mu$ an für die benutzte Lichtquelle und Expositionszeit als empfindlich zu rechnen ist (siehe letztes Kapitel), so wird wegen der abnehmenden Schwächung durch Absorption von $250 \mu\mu$ an nach längeren Wellen hin, der Bereich



Figur 1.

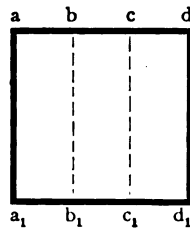
313 bis etwa $280 \mu\mu$ im folgenden das zur Photometrie benutzte Licht etwa umfassen.¹⁸⁾

Den verwendeten Apparat stellt die Figur 1 vor. Vor der schon längere Zeit gleich belastet benutzten, also genügend ein-gebrannten 110 Volt Quarzquecksilberbogenlampe *Q* stand eine mattschwarze Blechtafel *a*, deren mittlere Öffnung einen sich trichterförmig zur Lampe verjüngenden Ansatz *b* trug, an dessen geschlossenen, möglichst dicht an der Lampe und an einer möglichst ebenen Fläche der leuchtenden Quarzuhüllung derselben befindlichen Ende sich die $\frac{1}{2}$ cm Durchmesser haltende, kreisförmige Öffnung befand, die durch Abnehmen des dieselbe tragenden Deckels eine andere von 1 cm Durchmesser für geringere Lampenbelastung

und demzufolge breitere Lichtfläche der Lampe enthüllte. Auf der entgegengesetzten Seite der Blechscheibe, dicht an ihrem weiteren Ausschnitt befand sich eine durch Drehen eines Knopfes als Moment- oder Zeitverschluß zu benutzende Einrichtung c (Irisblende). Bei kürzere Zeit währendem Durchlaß trat dieser durch Druck auf einen Kautschuckballon ein, bei längerer durch Knopfdrehung.

Die von dem $\frac{1}{2}$ cm-Loch herrührenden Lampenstrahlen wurden durch die erste Uviolinse d , aus deren Brennebenentfernung sie kamen, parallel gemacht, so daß ihr Lichtbild auf einen Schirm in kürzerer oder längerer Entfernung die Öffnungsfläche der zweiten Linse bei e möglichst genau deckte, zugleich die Achsen dieser bei d und e befindlichen Linsenöffnungsflächen in die, ihrem Mittelpunkt und dem der Leuchtebene am Quarzrohr verbindenden Horizontalen fielen. Die zweite Linse vereinigte dann die parallelen Strahlen an der Stelle ihrer Brennebene zu einem leuchtenden, ev. zu vergrößern, Bild des $\frac{1}{2}$ cm-Lochs.

Zwischen den zwei Linsen befand sich entweder eine rotierende,¹⁹⁾ oder eine stillstehende Sectorscheibe,²⁰⁾ oder eine bereits von Koch²¹⁾ angewandte Schieberblende f , bei der eine Beugung des Lichts durch zu enge Öffnung möglichst vermieden war.



Es war zunächst zu prüfen, ob z. B. an verschiedenen Stellen der Schieberblende dieselbe nur bei a, b, a_1, b_1 oder bei dem gleichflächigem b, c, b_1, c_1 , oder entsprechend bei c, d, c_1, d_1 offen, bei konstanter durchstrahlender Lichtintensität genügend denselben Anteil dieser in der gleichen Zeit durchließ, somit die genannten Schieberöffnungen tatsächlich als identisch anzusehen waren, und in analoger Art für andere davon verschiedene.

Weiteres siehe l. c.

Dies wurde verbunden mit der Untersuchung auf konstante Lichtintensität der mittels Akkumulatorenstrom betriebenen Quecksilberlampe Q , die im Notfall zur Erzielung höchstmöglicher Kon-

stanz mittels eines kleinen, elektromotorisch betriebenen Ventilators *V* regulierbar schwach angeblasen werden konnte.

Zu genanntem Prüfungszwecke war ein inwendig noch extra mit Lampenruß angeschwärztes Blechrohr *g* dicht vor der Öffnung der zweiten Uviollinse ansetzend, auf der entgegengesetzten Seite mit einer bis zu 1 cm Durchmesser zu verkleinernden runden Öffnung versehen, welche die konvergierenden Strahlen der zweiten Linse noch eben durchließ und mit einem Stück auf beiden Seiten versilberten Uviolglases (durchlässig bei kurzer Insolation nur für 320—325 $\mu\mu$, bei längerer für 317—327 $\mu\mu$ ²²), so daß mit der Lupe beim Hindurchsehen gegen eine starke Lichtquelle nicht das kleinste Loch zu entdecken war. Mittels eines Uranglases oder fluoreszierenden Gelatineplatte bestimmte man dann die Stellung eines scharfen Bildes, erzeugt durch die durch das Silber gehenden ultravioletten Strahlen.

Die fluoreszierende Platte wurde mittels starker Federn auf einer mattschwarzen von Metall *h* festgehalten, welche in den Nuten einer zweiten gleichartigen *i* und auf derselben seitlich verschiebbar ruhte. Zu dieser Verschiebung diente ein an ihrem einen Längsende in der Mitte angebrachter horizontaler 15 cm langer Stab,²³) welcher in einer Führung *k* der mit Nuten versehenen tragenden Grundplatte lief. Diese, wie die zwei Uviollinsen und die Schwächungsapparate für das Licht, waren durch die im Bilde ohne weiteres erkenntlichen Vorrichtungen höher oder tiefer zu stellen und ließen sich außerdem samt und sonders den Schienen einer photometrischen Bank²⁴) entlang verschieben, auf denen sie ruhten, und in irgendeiner Stellung festzuschrauben waren.

Über das, mit dem schon erwähnten Silberspiegel bedeckte Rohrende von *g* war der schlauchartige Ansatz einer Art Rucksack aus doppellichtdichtem Tuch gezogen und festgebunden, während der Rucksack selbst noch die Führung bei *k* und den Halter bei *l* in gleicher Art umschloß und auf der Rückseite der Metallplatte *i* zugeschnürt wurde. Dies Zuschnüren erfolgte z. B. nach Anbringung einer schmalen Kassette mit z. B. einer guten Spezialmarke von Platte oder einer Lumière Σ hinter dem Uviolglase auf *h*. Es konnte der Kassettenschieber nach der Zusammenschnürung recht wohl durch das ihn allseitig umgebende Tuch hindurch geöffnet oder geschlossen werden, wobei die Kassette auf den Nuten von *i* (siehe oben) aufstand und durch am Rand von *h* befindliche, erwähnte, starke Federn genügend festgehalten wurde. Außerdem

ließ sich dann noch die ganze photometrische Bank bis zum Schirm vor der Lampe mittels eines Drahtgestells mit darübergelegtem schwarzen Stoff vor jedem falschen Licht abdecken.

Bei ganz ruhigem Wetter, geöffnetem Fenster und Abzug brannte die Lampe ohne weiteres ganz konstant (z. B. bei 63,7 Volt und 5,5 Amp.) und es wurden durch Verschiebung der Führungstange und höher- und tieferstellen von i eine Reihe von Bildern der Lampenöffnung mit gleich lang dauernder Bestrahlung durch Uviolsilberspiegel hindurch auf der photographischen Platte erzeugt (Moment bis zu 10 Sekunden Belichtung) und nach Entwicklung²⁵⁾ und Fixierung (übereinstimmend je 10 Minuten) mittels eines Hartmannschen Mikrophotometers und photographischen Keils unter den von Schwarzschild und Villiger²⁶⁾ und später von Koch (l. c.) angegebenen Vorsichtsmaßregeln ausphotometriert. Es seien hier nur einige Zahlen gegeben.

Tabelle 1.

Nr. der Marke	Stellung des photogr. Keils in m.	
	Platte I Geometrisch gleichwertige Stellen der einzelnen Marken.	Platte II Durchphotometrierung und Mittel
1	74,9	67,18
2	74,7	67,11
3	74,2	67,05
4	74,2	—
5	74,5	—
6	74,9	—

Am photographischen Keil entsprachen an der betreffenden Stelle etwa 1,5 mm einer Lichtintensitätsveränderung von 10 %, also dies als stetig angenommen ergäbe die Differenz 67,18—67,05 = 0,13 mm, d. h. bis zu 1 % Lichtveränderung der Lampe etwa. (Diese Abweichung vom Mittel einer jeden, den obigen zwei Zahlen entsprechenden Messungsreihe, etwa $\pm 0,06$ Einheiten betragend, die sich bei der Durchphotometrierung einer größeren Zahl Stellen, in dem einzelnen photographischen Bild, ergaben.) Diese Lampenkonstanz genügte, da ihre Abweichungen sicher kleiner, als die bei dem folgenden Photometrieren zu erwähnenden.

Desgleichen seien hier nur die Versuche mit der Schieberblende erwähnt. Dieselbe war durch je eine an jeder Seite angebrachte Schraube mit in $\frac{1}{100}$ mm geteilten Kopf, direkt ablesbar, bis auf 0,01 mm einzustellen, die Länge der Öffnung betrug 25 mm,

die größte benutzte Breite 16 mm. Bei Verschiebung z. B. eines Durchlasses von 4 mm Weite über die ganze benutzte Breite hinweg blieben für die einzelne Platte die Abweichungen innerhalb der eben erwähnten Fehlergrenzen für Keilstellung (z. B. 79,5 m — 79,6—76,4 mm analog Platte I s. o.²⁷)

Leider war die Vorrichtung mit dem Silberspiegel bei den Messungen des so vorbereiteten Gesamtapparates, wegen der Unempfindlichkeit des Diaminpapieres für die von jenem Spiegel durchgelassenen Strahlen nicht zu benutzen. Doch durfte angenommen werden, daß bei Konstanz der Lampe im Intervall 317 bis 327 $\mu\mu$ diese auch für den fast angrenzenden 313 bis 280 genügende Geltung haben konnte.

Bei der Messung befand sich das frisch bereitete Diaminpapier unter einem Karton und Blechschirm, welche nur eben die die Marke abbildenden Strahlen durchließen. Jeder Ozongeruch im Zimmer wurde durch geeignete Ventilation, bezüglich Absperrung von der Lampe peinlichst zu vermeiden gesucht. Die Vergleichung der durch identische Lichtmengen bei verschiedener Intensität erzielten Marken erfolgte sofort bei senkrechter Aufsicht, bei Tages- und Gaslicht, auch bewegtem, sowie im monochromatischen gelben, da das Auge ein Maximum der spezifischen Unterschiedsempfindlichkeit für die dann grüne bis grünlich-blaue Farbe (des Diaminpapiers) besitzt. Dazu noch mittels einer Lupe in verschiedenen Lagen, durch Aneinanderlegen möglichst ohne Trennungslinie. Die ganz gleichmäßig gefärbten Bilder ließen zunächst ganz deutlich noch eine, mittels der Schieberblende hergestellte Lichtintensitätsdifferenz von 4—5 % erkennen. Eben noch gerade, aber sehr unsicher, eine von 2—3 %.

Da die Messungen wegen der Veränderlichkeit der Anfärbung 4—7 Minuten am besten keinesfalls überschritten, verfuhr man wie folgt: Es wurden in der Nähe der für die Vergleichung am günstigsten befundenen Lichtintensität stets 3 Marken hintereinander gedruckt, jede mit einer 3—4 % höheren Lichtstärke, als die vorhergehende (durch Verschiebung der Blendenöffnung), und zwar bei identischer Insolationszeit auf demselben Karton (s. Seite 113, Anm. 12) und darunter mittels schwächerer Lichtintensität, aber proportional längerer Belichtung (der Lichtmenge der obersten mittleren Marke entsprechend) eine vierte. Die oben beschriebene Art der Vergleichung ergab dann, ob deren Färbung an Stärke mit derjenigen der Tonung einer der oberen 2 Seitenmarken zusammenfiel, be-

züglich der der mittelsten gleich, oder schwächer als die am wenigsten, bezüglich stärker als die am tiefsten gefärbte war. Im zweiten Falle wurde die Abweichung von der Tonung der obersten mittleren Marke als der Vermehrung oder Verminderung der dieser mittelsten Marke zukommenden Lichtintensität (um $2\frac{1}{2}\%$ ca entsprechend) im 1. als = 3—4, im 3. als $> 5\%$ bezeichnet. Die folgenden Ergebnisse (dritte Vertikalkolumne der Tabelle) sind in jedem einzelnen Falle zahlreichen als einwandfrei erachteten Wiederholungen entnommen, die ganz überwiegend mit einigen Abweichungen die Übereinstimmung der Färbung bei gleichen Lichtmengen, aber verschiedenen Intensitäten als innerhalb $2\frac{1}{2}\%$ ca befindlich ergaben. Durchgehend bei den, für die besten gehaltenen Messungen.

Tabelle 2.

Relative Lichtintensität = i	Insolationszeit = t	Geschätzte Färbungsdifferenz in prozentualer Lichtintensität von $i = 1$ gegenüber diesem.
1	45''	
$\frac{3}{4}$	60	überwiegend ca. $\pm 2\frac{1}{2}\%$
$\frac{1}{2}$	90	„ „ $\pm 2\frac{1}{2}\%$ „
$\frac{1}{4}$	180	„ „ $\pm 2\frac{1}{2}\%$ „

Nun kann sowohl die Quecksilberlichthelligkeit und damit wohl auch i bez. i_1 um die als möglich erkannten $\pm 1\%$ schwanken (siehe Seite 98), als ferner die Anfärbungsgleichheit innerhalb $2\frac{1}{2}\%$ des Wertes von i unsicher sein (siehe Seite 99). Im ungünstigsten Falle wird sich beides addieren und entweder während der Tonung mit i t , oder i_1 t_1 , alsdann i oder i_1 durch die Lampe um $\pm 1\%$ dauernd unterschieden sein. Herrscht z. B. tatsächliche, nicht bloß scheinbare Identität der Tonung zwischen $(i - 1\% - 2\frac{1}{2}\%) t$ und $i_1 t_1$, so wäre das ein der photographischen Platte entsprechendes Verhalten und am einfachsten die Schwarzschild'sche Regel²⁵⁾ anzunehmen, d. h. $(i - 3\frac{1}{2}\%) t^x = i_1 t_1^x$ zu setzen, wonach für $i, i_1, t, t_1 = 1 - 0,25 - 45'' - 180''$ z. B. $x = 0,974$. Für $i_1 \cong 0,5$ genüßten für dieses x schon die Fehlergrenzen der übereinstimmenden Farbe. Fast dasselbe x (0,975) gibt $i - 2\frac{1}{2}\%$ zugleich mit $i_1 + 1\%$. Gelten die umgekehrten Zeichen vor den Prozenten, so wird x im gleichen Verhältnis > 1 . Die Fehlergrenzen der obigen Tabelle 2 schließen also das tatsächliche Bestehen einer sogenannten Plattenkonstante nicht aus für das Diaminnitratpapier.

Aber man hätte eine näher an 1 und damit an die Gültigkeit der erwähnten Regel heranreichende Konstante als bis jetzt bei photographischen Platten bekannt zu sein scheint; wird doch in einer Arbeit von A. Werner²⁹⁾ und Becker und Werner³⁰⁾ als höchster, für verschiedene Plattensorten gefundener Wert von x , 0,921 für Belichtung mit blauviolett angegeben.

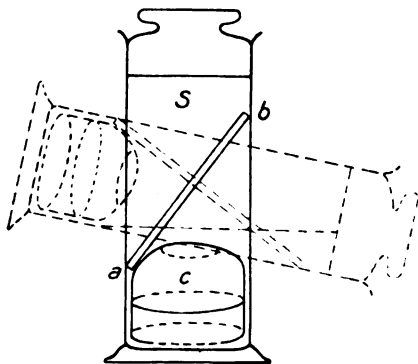
Leider war eine größere Annäherung von x an 1 durch größere Variation von i untunlich, da die t dann aus schon genannten Gründen zu lang wurden. Immerhin erhellt, daß die Färbung des Diaminpapiers innerhalb der Fehlergrenzen des Verfahrens, sowie der angewandten Wellenlängen und Intensitäten für gleiche Lichtmengen sich gleich fand und damit die auf Seite 94 gegebene Schlußfolgerung an Wahrscheinlichkeit gewinnt, daß gleiche Mengen von Licht auch identische von Sauerstoff aus der Nitratgruppe des Phenylendiaminsalzes abspalten.

3. Mikrophotometrische Messungen an einer mittels Acetylentetrabromid dargestellten sensiblen durchsichtigen Schicht.

Nach Erwähntem lag es nahe, das schon gebrauchte Mikrophotometer auch für die Messungen der Anfärbungstiefe zu verwenden. Die Möglichkeit war allerdings nur gegeben, wenn es gelang die das Diaminpapier anfärbende Substanz ebenso durchsichtig zu machen, wie das Gold im Rubinglase, oder so durchscheinend, wie die Schwärze der entwickelten photographischen Platte. Trotz vieler Mühe glückte dies bei dem *p*-Phenylendiaminmononitrat nicht. Die allerdings in absolut methylalkoholischer Lösung von ersterem und Kollodiumrückstand unter Eindunsten erhaltene, glasartige Masse wird doch leicht schwärzlich und die schöne gleichmäßig blaue, durchsichtige Anfärbung im Licht der Quecksilberlampe erscheint schon bei mäßiger Vergrößerung durch entsprechend getonte kleine Kristalle verursacht, also zum Mikrophotometrieren ungeeignet.³¹⁾

Dagegen gelang es, Acetylentetrabromid und *p*-Phenylendiamin mit Hilfe von Acetylcellulose (in Lösung wohl genügend ultraviolett durchlässig)³²⁾ in völlig durchsichtiger Schicht und ebenso die damit erzielten blauen Anfärbungen auf Glas zu erhalten;³³⁾ welche unter bestimmten Bedingungen, auch bei der im Mikrophotometer üblichen Vergrößerung betrachtet, völlig homogen blieben, sich also zum Photometrieren mit diesen eignen konnten.³⁴⁾

Zu letzterem Zweck wurde eine Lösung von 0,5 Gramm reiner Acetylcellulose (Schuchardt³⁶) und eine solche von 0,2 Gramm aus absolutem Alkohol kristallisiertem *p*-Phenylendiamin, beide in je 10 cbcm reinem Chloroform aufgenommen und miteinander gemischt, ferner 2 ccm Acetylentetrabromid + 1 ccm des entsprechenden Chlorids zugefügt, da letzteres das Eintrocknen gegenüber dem Chloroform und doch nicht zu sehr im Vergleich zum Tetrabromid verlangsamt, auch viel weniger rasch und nur sehr schwach grünlich in kurzweiligem Licht unter diesen Umständen anfärbt, wie etwaige Reste von hartnäckig zurückgehaltenem Chloroform selbst, welche beide zudem sich sehr wahrscheinlich, nach allen bisherigen Erfahrungen bez. der Beziehung von Lichtmenge zur photochemi-



Figur 2.

sehen Zerlegung dieser 2 Stoffe, wie das im gleichen Zustand befindliche Bromid verhalten werden.

Jedenfalls war es geboten, möglichst kurze Insolation und nicht zu starke Beleuchtung anzuwenden, um so mehr, als auch *p*-Phenylendiamin selbst, unter den folgenden Bedingungen, in entsprechender Art lichtempfindlich ist.

Die Verdunstung des Chloroforms ist noch zu rasch, um durch einfaches Übergießen einer reinen Glasplatte mit der genannten Lösung oder Eintauchen jener in dieselbe, eine genügend gleichmäßige Schicht auf der Platte nach dem Eintrocknen zu erhalten.

Hierzu diente folgende Vorrichtung (siehe Figur 2). Ein Standzylinder S mit gut eingeschliffenem Glasstopfen enthielt die eben beschriebene hineinfltrierte Lösung und ein ziemlich eng hineinpassendes Stück eines beiderseits offenen, oben etwas eingeschnürten, nicht zu dickwandigen kurzen Glaszylinders c. Durch die Ein-

schnürung konnte eine Glasplatte *a b* in der bezeichneten Lage stehen. Mittels sehr vorsichtigem Neigen des Zylinders in die punktierte Lage, so daß *a b* noch nicht von *c* abrutschte, rasches Wiederaufrichten, wodurch die Lösung über *a b* floß und sofortiges Zurückgehen in eine Stellung, bei welcher die Platte im Zylinder in möglichst horizontaler Flächenrichtung, konnte sich die Schicht auf derselben genügend gleichmäßig ausbreiten, ohne daß irgend etwas merklich in dem mit gesättigten Dämpfen erfüllten, geschlossenen Gefäß verdunstete. Der Zylinder wurde dann nach nicht zu kurzer Zeit, immer bei wagerechter Lage von *a b* geöffnet, mit einer Pinzette dasselbe in unveränderter Lage herausgeholt und sofort auf einer Unterlage von Fließpapier und auf eine durch Wasser oder Dampf schon vorher geheizte Platte gebracht, bis das Chloroform genügend rasch verdunstete (1—2 Minuten) und die Schicht so zäh noch war (aber von durchaus gleichmäßiger und durchsichtiger Beschaffenheit auch unter der Lupe,³⁶⁾ daß bei senkrechter Stellung von *a b* mit der Breite, Länge horizontal, keinerlei Abfließen während der Exposition stattfinden konnte. Dann war ein Überschuß von Bromid neben genügend Diamin bez. der sensiblen Masse vorhanden. Nach Reinigen der Rückseite der Platte von unten mit Chloroform und Watte (zur möglichsten Vermeidung der Einwirkung von Chloroformdämpfen auf die empfindliche Fläche) wurde sofort insolirt und gleich behufs Trocknung in einem mit Paraffinstücken gefüllten Exsikkator aufgehoben, der um so besser konservierend auf die Färbung der Platte zu wirken schien, je mehr Exemplare derselben darin schon getrocknet waren. Leider ließ sich eine zuweilen an den unbelichteten Stellen der Platte bei diesem Prozeß eintretende Trübung nicht beseitigen, die unter Umständen auch auf die Anfärbung übergang, welche sonst, wie erwähnt, schön durchsichtig und gleichmäßig blau war.³⁷⁾

Messung.

Leider stellte es sich heraus, daß die Benutzung von Uviolinsen in dem beschriebenen Apparat wegen der Unempfindlichkeit der eben erläuterten Platte gegenüber dem von diesen Linsen durchgelassenen Wellenlängenbereich bez. zugehöriger Intensität untunlich war und so wurden die Uviolinsen durch Pflügersche Quarzsteinsalzachromate ersetzt.³⁸⁾ Bei einer Auseinandernahme ihrer Teile, Reinigen und Neufüllung der Zwischenräume mit reinem Glycerin, bei welcher Füllung entstandene kleine Hohlräume nach etwa

$\frac{1}{2}$ -jähriger Benutzung wieder tadellos entfernt wurden, und genauerer Zusammenfügung erwies es sich, daß jede Linse zwischen einer solchen aus Quarz und einer Quarzplatte, beide 5 mm dick, senkrecht zur Hauptachse geschliffen und von entgegengesetzter Drehung,³⁹⁾ die etwa ebenso starke Steinsalzlinse enthielten, daß also die Strahlen der Quecksilberlampe eine etwa 20 mm starke Quarz- und entsprechend halb so starke Steinsalzsicht zu durchdringen hatten. Die Reflexion und Absorption, namentlich letztere, waren im Vergleich zu den Uviollinsen daher bedeutend stärker und konnte angenommen werden, daß wohl kaum Strahlen unterhalb $210 \mu\mu$ und nach bereits Erwähntem solche viel über $250 \mu\mu$ mehr wirksam waren. Die Anwendung von Sektorblenden, zum mindesten zur Kontrolle, erschien hier unbedingt notwendig, desgleichen wurden die zwei Quarzsteinsalzachromate zeitweise, der eine durch eine rechts und der andere durch eine fast gleiche linksdrehende, senkrecht zur Hauptachse geschnittene Quarzlinse ersetzt, wodurch allerdings der einwirkende Wellenlängenbereich gegen $180 \mu\mu$ hin vergrößert bei der Dicke der Linsen (A. Pflüger, Phys. Zeitschr. 5, 215, 1904) und den tunlichst kurz gehaltenen Insulationszeiten aber die eventuell ausbleichende Wirkung etwaiger ozonisierender Strahlen zu vernachlässigen war.

Für das Photometrieren im Mikrophotometer stand mir das des hiesigen physikalischen Instituts zur Verfügung mit bestem Dank für Einwilligung des Direktors desselben des Herrn Geheimrat Professor Wiener. Es war dasselbe mit Objektkreuztisch (Bewegung durch Zahn und Trieb) und vollständiger Positionsdrehung des Objektträgers ausgerüstet, sowie mit niederzulassender Schutzblende zur Abhaltung seitlichen Lichts vom Objekt, und zeigte im übrigen die bekannte Einrichtung.

Der sogenannte photographische Keil konnte der Unempfindlichkeit der Schicht wegen nicht in analoger Art wie bei photographischen Platten hergestellt werden und man mußte sich wie folgt behelfen: Eine Quecksilberlampe für 220 Volt, welche ein ziemlich gleichmäßiges ca. 11–12 cm langes, $1\frac{1}{2}$ cm in der Breite haltendes Leuchtrohr besaß, wurde mit diesem vor der Kassette eines Scheinerschen Sensitometers, etwa 12–15 cm entfernt und möglichst parallel der Längsrichtung der Kassette aufgestellt, dann ein $1\frac{1}{2}$ mm dünner geschnittener Glasstreifen mit der Schicht bedeckt, in die Kassette gebracht und drei Minuten in üblicher Tourenzahl gedreht. Trotz der sehr anzufechtenden Versuchsanord-

nung zeigte der Streifen bei oberflächlicher Betrachtung (aber auch mit der Lupe) in den stärker getonten Partien anscheinend gleichmäßig abfallende Anfärbungstiefen.

Da nun aber bei einem solchen Streifen von gleichmäßig in der Art eines photographischen Keils abfallenden Intensität der Färbung keine Rede sein konnte und damit auch keine Untersuchung über Gradation und Empfindlichkeit der Platte möglich, so wurde zunächst mikrophonometrisch mittels vorher auf einer solchen erzeugten Insolationenmarken (durch wenig, aber um gleich viel unterschiedene, bestimmte Intensitäten), nach beieinanderliegenden Stellen s_1, s_2, s_3, \dots der Keilschicht gesucht, zwischen denen bei möglichst konstanter gegenseitiger Entfernung etwa zufällig, die Farbtiefe genügend nahe linearem Abfall, möglichst weit innerhalb der Fehlergrenzen der Versuche vermuten ließ. Entspräche dann z. B. $s_1 - s_2$ einer Differenz der zugehörigen rel. i von $2\frac{1}{2}\%$, so ergab sich mittels dem unter ca. 2% noch anzeigenden Mikrophotometers, ob innerhalb $s_1 - s_2$ von diesen beiden ab, erst die gegen 2% (unter Voraussetzung genau linearer Abnahme) von s_1 bez. s_2 abweichenden Stellen deutlich merkbare Änderung der Anfärbung, für s_1 im entgegengesetzten Sinne wie für s_2 aufwiesen. Für größere Intervalle $s_1 - s_x$ stellte man zunächst die Lage derjenigen Tonungen fest, welche den Plattenmarken der rel. $i = 93\frac{3}{4}, 95, 97\frac{1}{2}$ entsprach und verfuhr zwischen diesen wie eben angegeben. So ließ sich eine höchstens um ca. 2% von der strengen abweichende Linearität aussuchen.

Dann wurde tunlichst mit Lichtmengen operiert (bei den eigentlichen Untersuchungen), die eine entsprechende Tonung zwischen s_1, s_2, s_3, \dots , oder eine möglichst denselben nahegelegene verursachten. Bleibt Belastung und Stellung der Lampe wie auch des Sensitometers bezüglich der Kassette genau erhalten, so werden sich diese Stellen immer wieder am gleichen Ort im allgemeinen befinden.

Dies ist darum notwendig, weil Keil und Platte am besten stets gleich oder möglichst bald nach der Herstellung zur Messung benutzt werden. Sonst stellt sich, namentlich bei ersteren, bald eine Unregelmäßigkeit der Anfärbung im Photometer ein, welche griesartig wird und Kornbildung zeigt. Auch bei vollkommen klarer und homogener Anfärbung mißlang es vorläufig so genau wie mit der photographischen Platte auf Verschmelzung der Färbung mit der des Keils einzustellen, da dies im besten Falle nur bei scharfem

Fixieren auf die Mitte des Bildes stattzufinden schien, jedoch war der Punkt möglicher Gleichheit bei wiederholter Einstellung bis auf Bruchteile von Prozenten zu erhalten.

Bei Durchphotometrieren einer etwa $\frac{1}{2}$ cm im Durchmesser enthaltenden Marke in einer Richtung ergab sich z. B.

Keilstärke in mm 55,3 (Rand) — 58,2 — 59,9 — 57,7 — 59,9
 „ „ „ 63,1 — 63,1 — 61,9 — 63,5

Die folgende Tabelle 3 wird im allgemeinen verständlich sein. Auf ein und derselben Platte, z. B. Nr. 2, Tabelle 3A sind drei Marken durch $i = 105 - 100 - 95$ mit konstantem t erzeugt. Eine vierte mit $i_1 =$ einem vielfachen, oder Bruchteil von 100, z. B. 75 und $i_1 t_1 = 100 \cdot t$, also $t_1 = \frac{4}{3} t$. Wenn nun die Unterschiede der Keilstellung zwischen 105 — 100 — 95 (unter Differenz in der Tabelle) genügend untereinander gleich bez. linear sich verändernd zeigten, so wurde aus der Keilstellungsdifferenz für $\frac{4}{3}$ mal 75 gegenüber 1 mal hundert die Abweichung in % Lichtintensität des ersteren Produkts von der Gleichheit mit 1 mal hundert (unter % Abweichung in der Tabelle) in bekannter Art abgeleitet. In Tabelle 3B bedeuten die eingeklammerten Keilstellungen, daß sehr schwache, aber gleichmäßige Trübungen (siehe Seite 103) eintraten, welche anscheinend noch Messungen zuließen, aber die Keilstellung erhöhten.

Die Abweichungen = d von $i_1 t_1$ gegenüber $100 t$ sind in Tabelle 3A besonders groß (bis zu 5 %) und durchweg negativ, welches auf eine Plattenkonstante zu deuten wäre. Jedoch befinden sich hier 4 Marken auf einer Fläche, zuerst $i = 100$, zuletzt i_1 erzeugt. In der Zwischenzeit konnte daher etwaige, äußerst geringe Verdunstung von Halogenid aus der Schicht die Empfindlichkeit derselben doch etwas verringern (vergleiche Seite 91). Tatsächlich erscheinen in Tabelle 3B mit nur 2 Marken auf einer Platte (mit verschiedenem t), die, mit Hilfe von Nr. 5 und 9 derselben (s. Seite 107 und 108), auch in Prozenten ausgewerteten d ,⁴⁰ positiv und negativ, viel kleiner und etwa gleich verteilt, selbst wenn man die von Nr. 14, 15, 16 mittels Nr. 13 (siehe Seite 109) noch dazu einschätzen darf. Auch möchten die auf Seite 116 (Anm. 43) in ihrer Wirkung erwähnten etwaigen Bromwasserstoffspuren im Tetrabromid bei den in Tabelle 3A gegenüber 3B benutzten kurzwelligeren Strahlen und schwächeren Anfärbungen (bis auf eine Ausnahme) vielleicht mitgespielt haben.

Die sehr mühsam erhaltenen Ergebnisse beziehen sich auf aus demselben Grund wie Seite 101 nur sehr wenig variierte Lichtstärken.

Tabelle 3.

A. Ohne Achromaten mit Schieberblende.

Platte 1.

1) Prüfung Verschieb. von 4 m Öffnung über 12 m (Beispiel).

		rechts			i. d. Mitte		links	
Keilstellung in mm i. M.		56,7	55,9	56,0	56,15	55,9	55,9	56,5

2) Aufsuchung einer Stelle nahe linear abf. Farbint. a. Keil u. Prüf. d. Rec. Regel

Rel. Intensität	Bel.-Zeit	Platte 2			Platte 3			Platte 4		
		Keilst. i. mm	Diff.	% Abw.	Keilst. i. mm	Diff.	% Abw.	Keilst. i. mm	Diff.	% Abw.
105	t	56,65	1,80		57,10	1,80		55,81	1,61	
100	"	54,85	2,50		55,30	3,92(?)		54,20	2,00	
95	"	52,35			51,38	(?)		52,20		
75	4/3 "	52,48 ÷ 2,37 ÷ 5								
50	2 "				54,60	÷ 0,70 ÷ 2 ca.?				
25	4 "					extrap.		52,93	÷ 1,27	÷ 3,3

B. Mit Achromaten und a) Sektorblende.

1) Stelle nahe linearer Abfallung

Platte 5.

Rel. Intensität	Belicht.-Zeit	Keilst. i. mm	Differenz
93 ³ / ₄	2t	57,0	4,7
100	"	61,7	9,6
87 ¹ / ₂	"	52,1	8,0
100	"	60,1	

Rel. Intensität	Bel.-Zeit	Platte 6			Platte 7			Platte 8		
		Keilst. i. mm	Diff.	% Abw.	Keilst. i. mm	Diff.	% Abw.	Keilst. i. mm	Diff.	% Abw.
200	1/2 t	58,65	0,55	0,7						
		(63,55)								
100	t	58,10						61,7		
		(63,56)								
100	"				60,95					
					(73,37)					
50	2t				61,04	0,09	0,1	61,1	÷ 0,6	÷ 0,8
					(73,0)					

b) Schieber-

Platte Nr:		9		10		
Relative Intensität	Belichtungszeit	Keilst. i, mm	Diff.	Keilst. i, mm	Diff.	% Abw.
200	$\frac{1}{2} t$	—	—	—	—	—
105	t	78,5	0,2	—	—	—
100	"	78,3	—	79,10	—	—
97,5	"	—	0,5	—	—	—
95	"	77,8	—	—	—	—
50	$2 t$	—	—	79,10	$\pm 0,0$	0,0

Die Keildarstellungsfehler mögen im Maximum 3—4% betragen, die des Mikrophotometrierens die üblichen 1—2% gewesen sein. Leichter wie bei photographischen Platten ließen sich hier Unregelmäßigkeiten der Schicht vermeiden, da die Anfärbung bei langwelligem Licht kontrollierbar bleibt. In Wirklichkeit dürfte die Gesamtabweichung der Tonung von der Gleichheit für identische Lichtmengen in Tabelle 3B unter 3% geblieben sein, so daß die bei Diaminnitrat Seite 101 gezogenen Schlüsse in verstärktem Maße und die von Seite 94 für die Acetylentetrabromidplatte gelten.

Bei der geringen Löslichkeit des p-Phenylendiamins in Chloroform empfahl es sich, nach Seite 94, bei noch guter Photometrierbarkeit möglichst geringe aktinische Bromabsplaltungen bez. schwache Anfärbung anzuwenden. Benzidin erwies sich in Chloroform aufnahmefähiger (0,8 Gramm leicht in 20 ccm⁴²).

Die Zukunft muß lehren, inwieweit die eben erläuterte, jedenfalls nur ganz reine Substanzen⁴³) voraussetzende Plattenmethode zu vervollkommen ist. Auf jeden Fall dürfen die vorliegenden Versuche nur als erste einleitende gelten.

4. Spektroskopische Ermittlungen.

Es erschien wünschenswert, aus nachher anzugebenden Gründen das Diaminnitratpapier und daran anschließend bereits erwähnte Diaminsalze und Lösungen des Benzidins in der gleichen Art verwendet, sowie die Acetylentetrabromidplatte spektroskopisch mit beliebig ausgewählten photographischen Kopierpapieren zu vergleichen.

Vor dem Spektroskop von Franz Schmidt und Haensch mit fester Minimalablenkungsstellung und bilateralem Spalt (0,47 mm

blende.

11		12		13		14		15		16	
Keilst. i. mm	Diff.	Keilst. i. mm	Diff.	Keilst. i. mm	Diff.	Keilst. i. mm	Diff.	Keilst. i. mm	Diff.	Keilst. i. mm	Diff.
—		—		—		64,95	0,82	65,5	÷ 0,16	—	
—		38,3		—		—		65,36 ⁴¹⁾		—	
73,6		37,7	0,6	64,0		64,13		65,66		64,4	
—		—	0,9	59,5	4,5	—		—		—	
—		36,8		—		—		—		—	
72,9	÷ 0,7	—		—		—		—		64,2	÷ 0,2

Öffnung), dessen Fernrohrokular durch eine der Exposition (Insolation) dienende photographische Kamera ersetzt wurde und das mit Glasachromaten und Rutherfordprisma, bzw. Quarzoptik- und Kornprisma (brechender Winkel 60 Grad) ausgerüstet war, befand sich eine Kondensulinse, 4 cm Öffnung, 8,1 cm Brennweite (Natriumlicht) aus rechtwinklig zur Achse geschnittenem Bergkristall. Eine mit 49 Volt, 4½ Amp. durchschnittlich betriebene Quecksilber-, auch Amalgamquarzbogenlampe (Quecksilber 60%, Wismut und Blei 20%, Zink und Kadmium je ½%) bei niedriger Belastung die Quecksilberlinien zeigend und ein mit 40 Volt 5 Amp. betriebener Eisenlichtbogen erwiesen sich benutzbar. Zur Erkennung der Linien nahm man einesteils das Quecksilberspektrum auf einer Wrattontafel auf und benutzte andererseits die Hallwachssche Tafel,⁴⁴⁾ indem (da dieser mit Quarzflußspatachromaten arbeitete) auch noch auf Lentapapier mit Pflügerschen Quarzsteinsalzachromaten (Seite 103) Aufnahmen stattfanden. Außerdem dienten die Bleilinen im Vergleichsprisma und der Uviolsilberspiegel (siehe Seite 97)⁴⁵⁾.

Eine 11½%ige Lösung (ein eventuell minimales Unaufgenommenes bleibt unbeachtet) sehr reinen Diaminnitrats ergab auf damit getränktem und getrocknetem Filtrier-, Aquarell- und Kartonpapier nach 5 Minuten 313 μμ, daneben 302 und 297, ganz schwach erkennbar 245. Im sichtbaren Licht auch noch 15—20 Minuten keine Anfärbung bemerkbar. Zwei Sorten Celluloidpapier zeigten dagegen bei identisch spektraler Beleuchtung mit der des Diaminnitrats zusammen mit Rembrandtpapier nach ½—⅓ Minute stets deutlich 366 neben 313, und ein Fall nur schwach erkennbar 302, bildeten also im Gegensatz zum Diamin mehr Linien nach der Seite des sichtbaren Spektrums, weniger nach dem Ultraviolett zu.

Demgemäß sind diese Papiere nach längeren Wellen hin empfindlicher als das mit Diaminsalz versehene. Die anderen, eingangs (Seite 108) neben dem Diaminnitrat erwähnten Lösungen⁴⁶⁾ auf Kartonpapier bez. die Tetrabromidplatte zeigten, wie das Diaminnitrat nach 2—5 Minuten die erste Anfärbung bei $313 \mu\mu$, obwohl in Lösung Chlorbenzol⁴⁷⁾ und sehr wahrscheinlich Brombenzol viel tiefer im Ultraviolett erst absorbieren. Da diese nun im Licht primär Halogen abspalten und falls nur absorbiertes Licht chemisch wirkt, sollten die ersten Anfärbungen weit tiefer bei kürzeren Wellen als $313 \mu\mu$ erfolgen, und das Phenylendiamin (Benzidin) müßten demnach die betreffenden Photoreaktionen für längere Wellen sensibilisiert haben. — Nun ist Benzidin z. B. hier gewissermaßen ein oxydabler Stoff, es wird durch das photochemisch abgespaltene Chlor gerade wie durch ein Oxydationsmittel in ein Imin verwandelt. Nach Chr. Winther⁴⁸⁾ bestimmt nun der oxydable Stoff die Empfindlichkeit und da Anilin nach Hartley und Toluidin in der Gegend von $300 \mu\mu$ an absorbieren, werden es wahrscheinlich auch Benzidin und *p*-Phenylendiamin nicht erst bei kürzeren Wellenlängen tun. — Diaminnitratpapier und in gleicher Art sich verhaltende der erwähnten sensiblen Schichten würden sich also in spektraler Hinsicht besser wie photographische Papiere, z. B. für orientierende photometrische Untersuchungen über ultraviolette Sonnenstrahlen, etwa im Ballon oder Luftschiff eignen. Doch müßten vorerst noch gewisse, sich von selbst aus dem bisher Berichteten ergebende Schwierigkeiten überwunden werden.

Soll unter gleichen Bedingungen die erste Anfärbung im Ultraviolett tiefer als bei den erwähnten Diamin- und Benzidinpapieren liegen, so muß auf Grund des im vorigen Abschnitt gefundenen ein mit Hilfe des Lichts sich oxydierender Stoff gewählt werden, dessen Absorption entsprechend weiter als die des Diamins bez. Benzidins nach dem Ultraviolett hin beginnt. Nimmt man als Arbeitshypothese an, daß dann weiter die erste Anfärbung durch die am kräftigsten von der sensiblen Schicht absorbierenden Strahlen erfolgt, welche auch noch in der Lösung dieser Schicht eine nur langsam mit der Verdünnung weichende Absorption veranlassen, so genügt es, wenn die erste solche gegen das Ultraviolett hin auf-tretende, aus den Diagrammen Hartleys leicht erkennbare tief genug innerhalb des kurzwelligen Gebietes liegt.

Für das lichtempfindliche, zu Chinon und dessen Derivaten⁴⁹⁾ oxydierbare Phenol findet das auch in Gegenwart von Kalihydrat

noch eben unterhalb des bekannten ultravioletten Sonnenspektrumendes hin statt.⁵⁰⁾ Da Phenol zu unempfindlich und Halogenderivate zuweilen sehr analoge Absorptionsverhältnisse zu den Stammsubstanzen zeigen, wurde Trihalogenphenol gewählt, und indem dies nur unter Chlorherausnahme zu Chinon oxydierbar erschien, als chemischer Sensibilisator Kalihydrat benutzt, d. h. das betreffende Salz oder dieses mit Alkaliüberschuß verwandt. — Im letzteren Fall a) entstand auf Filtrierpapier (wegen des Kaliüberschusses) eine viel unempfindlichere Schicht, als mit ersterem auf Aquarell, — b) namentlich dieses auf gehärtetem Filtrierpapier. Die Tonng im Quecksilberlicht war für das Tribromphenol kräftig gelblich rotbraun, für Ersatz durch Chlor bräunlicher, durch Jod ins Violette gehend. — Es zeigte sich tatsächlich, daß für erwähntes Bromphenol nach a) bei 3 mm Spaltöffnung 80 Volt 6 Amp. der Quarzquecksilberbogenlampe erst in einer Stunde, bei b) schon in 15 Minuten (85—86 Volt 5 Amp.) und zwar 265 und 254 $\mu\mu$ sich abbildeten, neben 280 und 289 (sehr schwach) im ersten Fall, 270 im zweiten. Auch im Eisenbogen unter bis 253 noch durchlassenden, chlorfreiem Benzylazetat (Pflüger⁵¹⁾ zwischen Quarz zeigte sich dementsprechend eine bedeutend stärkere Anfärbung als unter bis 280 durchlässigen Benzylbenzoat (nach demselben Autor). Im Uviolampenlicht und direkten Sonnenlicht nur sehr schwache Anfärbung erzielbar. Verwandt 3,3 g in 10 ccm normaler⁵²⁾ oder 4-normaler Kali- bez. Natronlauge (aus Natrium). (Tränken der Schicht und Lufttrocknen, bez. in der Wärme.) Die Reaktion geht unter Chlorabspaltung entsprechend der Belichtungszeit vor sich, wie verschiedene in verschlossenen, z. T. lichtgeschützten Quarzröhrchen mit 15—30 volumenprozentiger Lösung von Trichlorphenol in 4 bis 6fach normalem Kalihydrat unter Berücksichtigung der Erwärmung und des Chlorgehalts lehrten und wobei eine von oben her, durch den Luftsauerstoff offenbar eintretende Färbung, zu beobachten ist. Die titrimetrische Chlorbestimmung nach Ansäuern mit Schwefelsäure, Filtration und Auswaschen, bei dem Filtrat ergab innerhalb der Fehlergrenzen für gleichlange und gleichstarke Belichtung, z. B. 2,35—2,33—2,55 ccm $\frac{1}{10}$ normal Silbernitrat. Die einfache Kalisalztlösung ohne Alkaliüberschuß zeigt jedoch die Abscheidung eines festen Absatzes an der bestrahlten Innenwandung, dessen Natur bisher noch nicht aufgeklärt wurde.

Von Interesse würden Versuche sein, zu ermitteln, inwieweit es gelingt, das Tribromphenolpapier zum Nachweis für Strahlen,

jenseits des bekannten Sonnenspektrumendes $291,21 \mu\mu^{53})$ zu verwenden.

Anmerkungen.

1) Bisherige Literatur: Photograph. Wochenbl. **33**, 3, 21. 1907. — I. pr. Ch. [2] **77**, 262. 1908. — Zeitschr. f. physik. u. chem. Unterr. VI. 289. — (Nov. 1908) — Verhdlgn. D. Naturf. u. Ärzte, Köln 1909. — Chem. Ztg. **31**, 267. 1910. — Das unkorrigierte, leider längere Zeit übersehene Referat daselbst 1909, Seite 971 (abgedr. in Eders Jahrb. f. Photographie 1909) enthält sinnenstellende Druckfehler und Versehen.

2) Diese Lichtreaktion gehört zu einer ganz speziellen Art, bei welcher ein, vor der Insolation zugesetzter Stoff, nicht nur durch Bindung und Umwandlung von Produkten des Lichts mittels einer Dunkelreaktion als chemischer Sensibilisator oder Sensitator wirkt (nach H. W. Vogel), sondern wohl auch als optischer Sensibilisator (siehe letztes Kapitel Seite 28) und drittens, indem die von ihm veranlaßte Entstehung einer farbigen Substanz mit Farbstoffeigenschaften die Photoreaktion und deren Verlauf zu erkennen und verfolgen gestattet.

In ähnlicher Art kann auf mehr anorganischem Gebiet die Umwandlung von Reaktionsprodukten durch Uransalze, chemische, eventuell lichtkatalytisch von ihnen beeinflusste Dunkelvorgänge, sichtbar werden lassen. Der z. B. in Gegenwart von 5% Äthyl- (auch Methyl-) uretan sehr langsam verlaufende Vorgang einer Trübung von 1—7 $\frac{1}{4}$ %iger Lösung von Uranylsulfat bez. Acetat führt im Sonnenlicht sehr bald ($\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ Stunde ca.) zu derselben und schließlich zur Undurchsichtigkeit, besonders rasch bei Acetat zu wolkiger Ausscheidung und reichlicher Niederschlagsbildung (Flüssigkeitstemperatur 18 $\frac{1}{2}$ —24°). Die Annahme einer Esterverseifung (gegenüber einer Oxydation) erscheint nach analogen Versuchen Neubergs (Biochem. Zeitschr. **13**, 305. Jahrg. 1908) an Glyceriden (Fetten) näherliegend. Die Produkte jener Esterverseifung des Uretans sind Carbaminsäure, bez. kohlen-saures Ammon, d. h. Ammonsalze aus freier Säure des Urans, einerseits; andererseits Alkohol ($\text{NH}_2\text{COO C}_2\text{H}_5 + 2 \text{H}_2\text{O} = \text{NH}_3 + \text{HOCOOH} + \text{C}_2\text{H}_6\text{O}$) der, in Gegenwart jenes Metalls bekanntlich photochemisch zu Aldehyd oxydiert wird. Bezüglich dessen Einwirkung auf Uretan und Ammonsalze bestehen jedoch bei Nichtanwesenheit spezieller Kondensationsmittel Gleichgewichte (vgl. Simon, *comptes rendues* **142**, 790. Jahrg. 1906), so daß es gelang, gegenüber einem ergebnislosen blinden Versuch im Dunkeln nach Ausfällung des Uretans aus dem Insolierten als Phosphat und Filtration, in den ersten Kubikzentimetern des Destillats eine schwache, aber deutliche Reaktion auf Aldehyd mit fuchsin-schwefliger Säure zu erhalten. Die Prüfung auf Ammoniak (Formalinprobe nach Malfatti-Ronchèse) gelang nicht ebenso sicher.

3) Von Willstätter und Piccard als merichinoid bezeichnet, siehe z. B. Berichte der Deutsch. chem. Gesellschaft. **41**, 1458. 1908. Literatur siehe im wesentlichen Madelung, l. c. **44**, 626. 1911.

4) Denn diese Lichtreaktionen werden, selbst wenn langsamer und unvollkommener auch ohne Gegenwart der sie anzeigenden Stoffe ablaufen.

5) Über eventuelle Substitution im Kern dabei durch Halogen siehe J. Piccard, l. c. **44**, 959. 1911; vgl. aber auch Madelung, l. c. 1674. Zum Nachweis der Halogenphotoabspaltung könnte man z. B. auch an die Leukobasen von E. König

(C.-Bl. 1904. 1773) denken; doch sind sie gleichzeitig sauerstoffempfindlich im Licht und zwar im Gegensatz zu obigen, hier in freiem Zustand angewandten Diaminen mit derselben Tönung.

6) W. H. Ross, I. Am. chem. Soc. 28. 786. 1906.

7) Wegen der Schwerlöslichkeit des Nitrats, bereitet durch zweimaliges Eintauchen eines Aquarellpapierstreifens in Aether, Benzidinlösung und dazwischen in verdünnter Salpetersäure, unter jedesmaligem vorherigem, nicht zu scharfem Trocknen. Übrigens scheinen außer salpetersauren Salzen und wie bekannt, Nitroderivaten, auch Nitroverbindungen im Ultraviolettl Sauerstoff abzuspalten, wie z. B. in diesem eine ätherische Benzidinlösung auf Papier (Filtrier-) nur nach Zugabe von etwa zum Monosalz hinreichender Nitrosophenylglyzinsäure $C_6H_5N \cdot NO \cdot CH_2 \cdot COOH$, unter Quarz sich bläut (Über Verwendung anderer Nitrosoderivate für lichtempfindliche Schichten siehe Meister, Lucius und Brüning, Höchst, Pat. C.-Bl. 1906. II. 839.).

8) Demnach wäre bis jetzt in der Hauptsache beobachtet:

a) Addition von Chlor und Benzol in sichtbarem Licht. (Im Ultraviolettl siehe Fr. Russ, Ber. d. D. chem. Ges, 1905. 1310.)

b) Eintritt von Chlor in den Kern durch dasselbe mit Hilfe von Katalysatoren, z. B. Slator, Zeitschr. phys. Chem. 45. 513. 1903; Schluederberg, J. of Phys. Chem. 12. 544. 1905.

c) Austritt von Chlor aus dem Kern wahrscheinlich durch das gleiche Mittel im Ultraviolettl.

9) Zeitschr. f. wissensch. Photogr., Photophys. u. Chem. 4. 95. 1903.

10) Chem. Z.-Bl. 1910. I. 23 und 1911. I. 723.

11) Nach I. Stark (Physik. Zeitschr. 9. 893. Jahrg. 1908) eine Folgerung der Elektronen- und Leitquantenhypothese. Siehe vor allem auch R. Luther und Fr. Weigert, Zeitschr. f. phys. Chem. 53. 385. 1905; M. Trautz, Zeitschr. f. wissenschaftl. Photographie, -Physik u. -Chemie. 6. 169. 1908; A. Byk, Ber. d. Dtsch. Physik. Ges. 6. 67. 1908.

12) Hierzu eignete sich am besten ein für Federzeichnungen geeignetes Kartonpapier, sogenannter Schabkarton. Die Lösung wurde auf Streifen desselben 5 : 8 cm möglichst gleichmäßig übergegossen und mit einem Glasstab verteilt und abgestrichen, mit Filtrierpapier am Rand abgetupft und im evakuierten oder kohlenensäuregefüllten Exsikator nur eben getrocknet. Im ersten Falle die Luft durch byrogallussaures Kali eingelassen, da das Papier, da es ein Salz enthält, nach Erwähntem durch passende Oxydationsmittel in genügend schwacher Konzentration z. B. Brom, salpetrige Säure oder H_2O_2 gebläut bez. verändert wird. Nur solches Papier wurde verwandt, bei dem eine probeweise Anfärbung, auch unter der Lupe, sich durchaus gleichmäßig erwies.

13) Dafür spricht, daß in 20 cm Lampenentfernung (35 Volt 5 Amp.) nicht durch Wärme, 2 ccm Tetrabromid im Quarzrohr in 10 und 20 Minuten ca. 6 und 14 mg Brom unter Braungelbfärbung durch Thiosulfattitration ergaben. (Nähere Untersuchung bez. Umkehrbarkeit der Reaktion von Interesse.) Dieselbe Menge Halogen in 2 ccm Chloroform auf 10 ccm normal/5tel Diamin in diesem Solvens getropft erzeugten sofort eine tiefblaue Flockensuspension, ohne einen sicheren Nachweis von Bromüberschuß in der Lösung mittels Jodkaliumstärkepapier. Die erst bei weiterer Zugabe von 6 ccm (Bildung von oxydierend wirkendem Dibromid aus den Flocken?).

14) E. Brunner, Zeitschr. f. physik. Chem. 52. 89. Jahrg. 1905.

15) Wie etwa bei der photographischen Platte die Proportionalität von Schwärzung und Silbergewicht (Eder, Handb. d. Photogr. 1902. III. 2. 221.

16) Nach H. Thiele (Z.-Bl. 1910. I. 891) wird von ultraviolettem Licht aus $\frac{1}{10}$ normal Kaliumnitrat pro Sekunde noch nicht 1 pro Mille zersetzt, während der leicht lostrennbare Sauerstoff des Permanganats (ein paar Tropfen normale 10tel Lösung) mit 1 ccm $\frac{2}{5}$ normales Diamminnitrat sofort, unter völligem Zerfall des Mangansalzes, Blaufärbung lieferte.

17) Verhandl. d. Naturfr. u. Ärzte, Köln 1908. Dieselbe hatte für das Phenylendiamminnitratpapier die Bunsen-Roscoesche Reziprozitätsregel innerhalb bestimmter Grenzen geltend gefunden, jedoch nach einem, leicht größere Fehler zulassenden Verfahren.

18) Damit sind ozonisierende Strahlen (vgl. Regener, Ann. d. Phys. [4] 20. 1033. 1906) und ein etwaiges rasches Ausgleichen während der Anfärbung ausgeschlossen.

19) Mit zur Verschmelzungsfrequenz hinreichender Intermittenzenzahl.

20) In bekannter Art gegeneinander verstellbare, je zwei 90° Ausschnitte, wie die rotierende.

21) P. P. Koch, An. d. Phys. [4] 30. 841. 1909.

22) Schwarzschild und Villiger, Physik. Ztschr. 6. 737. 1905.

23) Auf der Figur nicht sichtbar.

24) Hergestellt nach einem in Besitz des Herrn Prof. Schaum befindlichen Modell mit dessen Zustimmung und bestem Dank für letztere.

25) Mit Rodinal, bei Lumière mit Amidol und kristallisiertem Na-Sulfat (1 : 20 : 200 Wasser).

26) Astrophys. Journ. 23. 284. 1906.

27) Die Richtigkeit des aus der Blende abgeleiteten Lichtintensitätsverhältnisses geht schon aus der Übereinstimmung des damit erzielten Endresultates mit früheren Messungen (Seite 8 erwähnt) hervor, bei welchen eine als punktförmig zu betrachtende Lampenausblendung in verschiedener Entfernung auf die sensible Schicht wirkte.

28) Z.-Bl. 1899. I. 762.

29) Zeitschr. f. wiss. Photogr., Photophys. u. Photochem. 6. 25. 1908.

30) l. c. 5. 382. 1907.

31) Als Ersatz des eben erwähnten Kollodiumrückstandes dürfte die nach Fr. Bayer & Co., Elberfeld (Pat. Z.-Bl. 1906. II. 187) für Plattenemulsionsschichten vorgeschlagene alkohollösliche Acetylcellulose wenig erfreuliche Eigenschaften aufweisen (s. II. Ost, l. c. 672 und Anfang der Anmerkung S. 26).

32) Nach Cernovodeanu und V. Henri war ein von ihnen benutztes Celluloseacetat für Strahlen von $4000-2699 \text{ \AA}$ -E. durchdringbar. C. r. 150. 549. 1910.

33) Dies ist um so bemerkenswerter, als z. B. Lösungen von Benzidin in Chloroform und Acetylentetrachlorid (oder Dibromäthylen an Stelle des letzteren) im Quarzröhrchen belichtet, in beiden Fällen unter Schütteln, keine blaue Lösung, sondern einen blauen, sich an den Wänden emporziehenden Niederschlag bildeten.

Abgesehen übrigens von der durch Absorption verhinderten Reflexion ultravioletter Strahlen von der unbelegten Seite der Glasplatte ($2\frac{1}{2}$ mm Dicke) kommt auch die

als Inhalt eines äußerst schmalen Absorptionstrogs etwa aufzufassende Schicht auf derselben bez. ihre Durchsichtigkeit nicht in Betracht. Denn nimmt man für jene das Beersche Gesetz noch als gültig an und benutzt demgemäß für diese aus leicht ersichtlichen Gründen noch zulässige Auffassung die Goldbergsche Formel (l. c.)

$$\frac{c_1 \cdot l}{(m - 1)} \Bigg| \frac{c_0 \cdot l}{(m - 1)} = \text{const. } l \cdot i \cdot t$$

worin c , t = Bromgehalt, Insulationszeit m , l = Transparenzkoeffizient (für hier nur wirksames ultraviolettes Licht) und Schichtdicke, so wird für $i_0 t_0 = i_1 t_1 = i_2 t_2 = \dots$ auch $c_0 = c_1 = c_2 = \dots$ wenn m und l konstant. D. h. für gleiche Licht- auch identische abgespaltene Brommenge und damit nach Seite 94 identische Anfärbungstiefe.

In dem nachfolgend beschriebenen Verfahren sind zunächst die Tonungen einer einzelnen Platte mit möglichst gleichmäßig verteilter Schicht nur unter sich verglichen worden, wobei man die Konstanz von m und l als genügend, aber nach S. 94 auch die des möglichst starken Gehalts an Diamin und des reichlichen an Acetylen-tetra-bromid (vgl. S. 92) so ansehen konnte.

34) Dies bestätigte Herr Prof. Sch a u m, dem eine solche Schicht vorgelegt wurde.

35) Dieselbe zeigte bezüglich der Bildung farbloser, durchsichtiger Häutchen bei Verdunstung ihrer Lösung Übereinstimmung mit der Triacetylcellulose nach Fr. Bayer & Co., Elberfeld, Pat. (C.-Bl. 1905. II. 527).

36) Abgesehen von dem Vorkommen einzelner Staubteilchen und mikroskopischer Körnchen an gewissen, leicht beim Anfärben zu vermeidenden Stellen.

37) Deshalb wurde die Platte in feuchtem Zustande benutzt, wie dies von anderer Seite auch schon betreffend einer Kieselsäureplatte geschehen ist (Sch a u m-Schloe-mann, Zeitschr. f. wissensch. Photogr., Photophys. u. Photochem. **IV.** 197. 1908).

38) Phys. Zeitschr. **10.** 406. 1909.

39) Diese Achromate zeigten also im konvergenten polarisierten Licht die Airyschen Spiralen, waren demnach als frei von Doppelbrechung und Drehung der Lichtebene anzusehen.

40) Dies erscheint nach S. 93—94 insofern berechtigt, als bei den stets nach genau demselben Verfahren reproduzierten Platten (bei wiederholter Benutzung der einmal hier für jedes i festgesetzten t) auch die Schichtdicke und damit schließlich die Anfärbungstiefe als Funktion von i genügend konstant angenommen werden durften, gestützt dadurch, daß als identisch anzusehende i auch tatsächlich auf verschiedenen Platten gleiche oder nahe gleiche Keilstellung ergaben (z. B. $i = 100$ für Nr. 5, 7, 8 oder auf Nr. 9 und 10 bez. 13, 14, 16).

41) Dieselbe Marke nochmals auf der gleichen Platte.

42) Aber noch mehr (2 g in obigen 20 ccm) ein leider erst am Schluß dieser Arbeit erhaltenes Acetylcellulosepräparat, ein anderes als Celluloseacetat bezeichnetes tat dies nicht; alle Abarten, z. B. das alkohollösliche (s. Pat. Fr. Bayer & Co., Z.-Bl. 1904. **II.** 625) war es noch nicht möglich zu prüfen. Fügte man noch 4 ccm Acetylen-tetra-bromid zu genannten 20 ccm, so gelang es schließlich, wie mittels photographischer Schicht (vgl. Eder, Handb. d. Photogr. 5. Aufl. **III.** 1. 212—213. J. 1902) einen entsprechenden Keil, nur durchsichtig blau, statt schwarz durch-

scheinend herzustellen. Das Sensitometer (kleines Töpfersches Modell mit Kreis-ausschnitt für stetig abfallendes i) stand etwas über 30 cm von der kreisförmigen Öffnung ($1\frac{1}{2}$ cm Durchmesser, oder Rechteck von gleichem Inhalt), durch welche die Strahlen der Amalgamlampe (90 Volt ca. und 5 Amp.) fielen und wurde mit 3 Zwischenpausen je 3 Minuten gedreht. Die eben beschriebene Plattenlösung ist auf Aquarellpapier empfindlicher als Celloidinpapier. In einem Sekundenbruchteil bilden sich bei spektraler Beleuchtung mit eben genannter Lampenintensität (vgl. auch S. 108—109) $313 \mu\mu$ und kurzwelligere Strahlen ab, weniger brechbare schienen jedoch, im Gegensatz zum Diaminnitrat (S. 109) wie auf letzterwähntes Papier etwa einzuwirken. Schon bei trübem Himmel bläut Zimmerlicht.

43) So liefert z. B. anscheinend jede Spur etwa durch Feuchtigkeit abgespaltenen Bromwasserstoffs aus dem Tetrabromid bei sehr geringem i und längerem t keine blaue, sondern rötlichbraune Färbung (sehr wahrscheinlich durch Umsetzung der erst entstandenen Immoniumverbindung zu chinoidem Dibromimid).

44) Ann. d. Phys. (4) **30**. 598. 1909.

45) Auf eine in der Öffnung, in welcher das Spektrum erschien, befindlichen feinen Marke wurde der vom Uviolspiegel durchgelassene auf dem Fluoreszenzschirm sichtbare Lichtstreifen von Eisenbogenlicht möglichst genau durch Drehung des Kassettenarms vom Spektroskop eingestellt und es ragte dann die eben sichtbare Abbildung des Spektrums durch Celloidinpapier weit über die mitabgebildete erwähnte Marke nach längeren Wellen hinaus ($1\frac{1}{2}$ —1 Minute Insolation), während Diaminnitratpapier ganz kurz hinter derselben abschnitt und sich in entgegengesetzter Richtung zum mindesten gleichweit ins Ultraviolett hinein erstreckte. In der Chemiker Ztg. **31**. 267—191 ist angegeben, daß erst von etwa $313 \mu\mu$ an das Diaminpapier kräftig wird, vorher weder im sichtbaren noch unsichtbaren Spektrum, d. h. kräftig blau, denn 366 war, wenn auch schwach, bei genügender Lampenbelastung und Exposition Zeit noch zu erhalten. Für alle langwelligeren Strahlen darf das Papier im Vergleich zu den brechbareren als sehr unempfindlich angesehen werden.

46) Mit Pentabromäthan nicht untersucht.

47) L. Pauer, Wied. Ann. **61**. 363. 1897.

48) Zeitschr. f. wissensch. Photogr., Photophys. u. Photochem. **9**. 229. 1911.

49) Siehe z. B. Gibbs, Ref. Chem. Z.-Bl. 1909. II. S. 597.

50) Aus Diagramm Balys und Ewbanks, bez. Collies, Journ. Chem. Soc. London. **87**. 1355 bez. 1332. 1905.

51) Phys. Zeitschr. **10**. 406. 1909.

52) Bis auf minimen Rest in der Kälte darin löslich.

53) Sitzungsber. K. Pr. Akad. Wiss. Berlin. **1909**. 268. A. Miethe und E. Lehmann bez. Lehmann, welcher bei dieser Wellenlänge gegen Ultraviolett hin die Grenze der Plattenschwärzung durch spektral zerlegtes Sonnenlicht fand.

Leipzig, Physikalisch-Chemisches Institut.

Eingegangen am 1. Juli 1911.

Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie

X. Band.

1911.

Heft 4.

Die grüne Kohlenbände. $\lambda = 5635$.

Von

Rudolf Komp.

Mit 1 Figur.

In neuerer Zeit ist eine große Anzahl von Arbeiten über die bei Bandenspektren auftretenden Gesetzmäßigkeiten erschienen. Trotzdem hat diese Frage eine endgültige Lösung noch nicht erfahren. Dies ist hauptsächlich den Schwierigkeiten, welche die zu behandelnde Materie bietet, zuzuschreiben.

Die Bandenspektren sind meist ungeheuer lichtschwach, so daß eine Aufnahme an einem größeren Gitter direkt aussichtslos ist. Sodann enthalten manche Bandenspektren eine solche Unmenge Linien, daß eine vollkommene Auflösung, besonders der Bandenköpfe durch unsere Gitterapparate selbst in höheren Ordnungen nicht stattfindet, wodurch die Messungen sehr erschwert, wenn nicht zur Unmöglichkeit gemacht werden. Ein weiterer Grund liegt in der Schwierigkeit, die aufgefundenen Serien hinlänglich weit zu verfolgen. Meist entsteht durch Einsetzen des zweiten oder dritten Bandenkopfes ein solches Liniengewirre, daß von Gesetzmäßigkeiten nichts mehr zu erkennen ist. Außerdem sind durchweg die äußersten Linien einer Bande, die gerade bei der Aufstellung von Gesetzmäßigkeiten von größter Wichtigkeit sind, so schwach, daß sie überhaupt nicht oder nur sehr ungenau gemessen werden können. Deshalb ist es gar nicht verwunderlich, daß zur endgültigen Entscheidung obiger Frage eine große Menge Material nötig ist. Einen geringen Beitrag hierzu soll auch vorliegende Arbeit, welche die grüne Kohlenbände in den Kreis ihrer Betrachtung zieht, liefern. Die grüne Bande ist eine von den fünf Kohlenbänden, die neben den Cyanbänden im galvanischen Lichtbogen auftreten. Während die übrigen Kohlenbänder längst genauer bestimmt sind, ist die grüne bis jetzt stiefmütterlich behandelt worden. Ihre Ausmessung wird nämlich durch das Zusammenfallen

der Ausläufer der Cyanbande (Cy I) und dadurch, daß selten eine scharfe Aufnahme von ihr zu erzielen ist, erschwert.

Versuchsordnung.

Als Lichtquelle diente bei den Aufnahmen der galvanische Lichtbogen, der so aufgestellt wurde, daß durch eine zwischen ihm und dem Spalte des Gitterapparates eingeschobene Linse, ein Bild des Bogens auf dem Spalte entworfen wurde. Durch diese Aufstellung war es möglich, die beiden Elektroden auf dem Spalte abzublenden, wodurch der kontinuierliche Hintergrund, der durch die glühenden Elektroden auf der photographischen Platte hervorgerufen wurde, zum größten Teile beseitigt wurde. Dies Abblenden hat jedoch anderseits den Nachteil, daß ein Teil der für die Erzeugung der grünen Kohlenbande günstigsten Partie des Bogens verloren geht. Wie ich nämlich bei meinen Versuchen fand, wird die grüne Kohlenbande von dem sich unmittelbar an die Elektroden anschließenden Teile des Bogens am stärksten ausgesendet. Da nun wegen des Hin- und Herspringens des Bogens das Abblenden sich nicht so genau bewerkstelligen läßt, daß man nur die Elektroden abblendet, so tritt oben erwähnter Übelstand ein. Eigentümlich für die grüne Kohlenbande ist, daß sie um so deutlicher auftritt, je mehr der Bogen zischt und knattert und je höher die Stromstärke ist. Ich erzeugte deshalb bei meinen Aufnahmen den Bogen durch einen Strom von 220 Volt bei 22—25 Ampère. Noch höhere Stromstärken anzuwenden ist ungünstig, da hierbei die Kohlenstifte sehr schnell herunterbrennen, wodurch der Bogen unruhig brennt und oft erlischt. Worauf das stärkere Auftreten der Kohlenbande beim Zischen des Bogens beruht, ist bis jetzt noch nicht genügend aufgeklärt.

Um die mit der Kohlenbande zusammenfallenden Cyanlinien zu beseitigen, brannte ich den Bogen in einer Kohlensäureatmosphäre. Zu diesem Zwecke führte ich in einen Kasten von Eisenblech, der vorn zum Durchlassen des Lichtes ein Glasfenster trug, von oben und unten je einen Kohlenstift isoliert ein, zwischen denen der Bogen erzeugt wurde. Von oben her wurde ein konstanter Kohlensäurestrom in den Kasten eingeleitet.

Die Aufnahmen wurden an dem größten Rowlandschen Konkavgitter des Bonner physikalischen Instituts gemacht, und zwar in der zweiten Ordnung. Das Gitter hat 20000 Linien pro Inch

und 6,5 m Radius. Die mit der Kohlenbande zweiter Ordnung zusammenfallenden violetten Strahlen dritter Ordnung absorbierte ein vor den Spalt geschobenes gelbes Glasfilter. In dieser Anordnung betrug die Expositionszeit 2—2 $\frac{1}{2}$ Stunden. Als Vergleichsspektrum diente das auf die Hälfte der Platten photographierte Spektrum des Eisenbogens; als Normalen wurden die von Fabry und Buisson verwandt.

Messungen.

Die Messungen sind das Mittel aus mehreren voneinander unabhängigen Messungen. In der ersten Reihe der Tabellen finden sich Angaben über die Beschaffenheit der Spektrallinien. Es bedeutet V „Verwaschen“. Hiermit sind die Spektrallinien bezeichnet, deren Ränder nicht scharf abgegrenzt sind. Mit der Bezeichnung U „Ungenau“ sind die Linien versehen, deren Messungen durch irgendwelche Umstände — sei es durch Zusammenfallen zweier oder mehr Linien, oder sei es durch die Schwäche der Linien oder dgl. — größere Fehler als 0,03 Å.¹⁾ in sich bergen. Bei den anderen Linien dürfte die Größe der Fehler 0,02—0,03 Å. kaum überschreiten. Die zweite Spalte der Tabellen gibt die Wellenlängen der gemessenen Linien an, die dritte die Angehörigkeit zu einer der angeführten Serien. (Siehe Tabellen Messungen, Seite 11.)

Gesetzmäßigkeiten.

Die zweite Kohlenbande bietet ein ähnliches Bild wie die dritte, die von Kayser und Runge,¹⁾ dann von Thiele²⁾ und noch später von Leinen³⁾ ausführlich beschrieben worden ist. Diese Ähnlichkeit weist auf die Zusammengehörigkeit und damit auf den gemeinsamen Ursprung dieser beiden Banden hin.

Zunächst geht vom ersten Bandenkopfe eine Reihe von starken Linien aus, die in zwei Serien (A und B) zerfällt. (Vgl. Abbildung Seite 10.) Vorgelagert ist jeder starken Linie eine feinere. Diese feineren Linien bilden zusammen wiederum zwei Serien (A₁ und B₁). Zwischen den einzelnen Gliedern von A und B treten vor dem zweiten Bandenkopfe viel schwächere Triplets auf, die sechs Serien bilden und von mir mit T₁ bis T₆ bezeichnet worden sind. Diese Triplets werden allmählich immer stärker und rücken näher auf die Hauptserien (A, A₁, B, B₁) zu. Schließlich fallen letztere mit

¹⁾ Å. = Ångströmsche Einheit = 0,000001 mm.

ihnen zusammen und sind nicht weiter einzeln zu verfolgen. In den Tabellen: „Gesetzmäßigkeiten“ sind diese zehn vom ersten Bandenkopf ausgehenden Serien, so weit ich sie verfolgen konnte, angeführt. Bemerkenswert ist, daß alle Linien vom ersten bis zum zweiten Bandenkopf mit Ausnahme der vier ersten Linien in diesen Serien untergebracht sind. Diese vier Linien bilden den Bandenkopf und sind nicht getrennt. Man kann nur aus den Serien schließen, daß der Bandenkopf sich aus vier Linien zusammensetzen muß. (Siehe Tabellen Gesetzmäßigkeiten, Seite 16.)

Betrachtet man die zweiten Differenzen der Schwingungszahlen der Spektrallinien, so scheinen diese ganz unregelmäßig zu sein, da sie bald größere bald kleinere Werte annehmen, was sich besonders nach dem jeweiligen Einsetzen eines neuen Bandenkopfes bemerkbar macht. Dies Variieren läßt sich auf die Anhäufungen von Linien nach jeder Kante und die dadurch bedingten schlechteren Messungen zurückführen. Nimmt man jedoch, wodurch die Fehler zum Teil eliminiert werden, z. B. bei Serie B das Mittel aus den zehn ersten zweiten Differenzen, so findet man 0,111, aus den zehn letzten 0,108, während das Mittel aus allen 0,110 ist. Man sieht also, daß die Abstände der einzelnen Linien der Serie größer geworden sein müssen. Noch deutlicher findet sich dies bei den Serien T_1 und T_2 bestätigt, die ich am genauesten und weitesten verfolgen konnte. In der sechsten Spalte der Tabellen T_1 und T_2 habe ich hinter je vier Differenzen das Mittel angeführt. Während es für die ersten vier Differenzen beider Serien 0,114 ist, nimmt es langsam ab und ist für die vier letzten bei $T_1 = 0,102$ bei $T_2 = 0,104$. Hieraus glaube ich den Schluß ziehen zu dürfen, daß die zweiten Differenzen nicht konstant sind, sondern allmählich abnehmen, was einem Anwachsen der Linienabstände entspricht. Die Serien folgen also nicht dem ersten Gesetze von Deslandres,⁴⁾ sondern sprechen für die Theorie von Thiele.⁵⁾ Nach dieser sollen die Abstände der Linien einer Serie bis zu einem Maximum anwachsen, um dann nach einem Minimum zu konvergieren. Die Linien bis zum Maximum selbst zu verfolgen und damit wieder eine Zunahme der zweiten Differenzen zu erreichen, ist mir leider nicht gelungen. Von den Serien, die von den übrigen Bandenköpfen ausgehen, konnte ich nur zum Teil in dem Liniengewirre zusammenhängende Stücke auffinden. Da meist nur wenige Linien in diesen sich ohne Unterbrechung folgen, erscheint es mir zwecklos, sie hier aufzuführen. Nur ein Beispiel einer Serie, die vom

zweiten Bandenkopf ausgeht, sei angegeben. (Vgl. die Tabellen Seite 21.)

Das zweite Gesetz von Deslandres fordert, daß, wenn von einer Kante mehrere Serien ausgehen, diese einander gleich sein sollen; wenn man also sich die Serien als starre Gefüge denkt, man sie zur Koinzidenz bringen kann. Zur Prüfung dieses Gesetzes diene die Tabelle auf Seite 21. In der ersten und dritten Spalte finden sich die Linien der Serien T_1 und T_2 , der Genauigkeit halber wieder angegeben in Schwingungszahlen von gleicher Ordnung. Sollte das zweite Gesetz von Deslandres richtig sein, so müßten diese Differenzen konstant sein. Dies ist aber keineswegs der Fall. Die Differenzen nehmen vielmehr, wenn man von den leider unvermeidlichen Meßfehlern absieht, jedesmal um einen konstanten Betrag zu, bilden also eine arithmetische Reihe. Die entsprechenden Linien der beiden Serien entfernen sich mithin immer weiter voneinander. Ein ähnliches Bild bieten die übrigen Serien.

Bandenköpfe.

Die Kanten der grünen Kohlenbande sind, wie aus der Tabelle auf Seite 22 ersichtlich, schon mehrfach gemessen worden. Daß zwischen den früheren Messungen und denen von mir zum Teil Unterschiede von mehreren Å. bestehen, ist leicht erklärlich. Einerseits sind die früheren Berechnungen unter Zugrundelegung anderer Normalen vorgenommen, andererseits ist die von mir angewandte Dispersion bedeutend größer. Durch die Anwendung dieser größeren Dispersion zerfielen die bei kleinerer Dispersion aus einer starken Linie bestehenden Kanten in eine starke Linie, der eine schwächere vorgelagert ist. In der Tabelle sind diese schwächeren Linien von mir als Bandenköpfe angegeben. Daß von den verschiedenen Autoren die Anzahl der Kanten verschieden angegeben, findet auch in oben Angeführtem seine Erklärung. Je kleiner nämlich die angewandte Dispersion ist, um so deutlicher treten die Kanten hervor, aber um so ungenauer werden die Messungen. Auf den mir zur Verfügung stehenden Platten waren deutlich nur vier Kanten sichtbar, die fünfte trat in dem Wust von Linien nur wenig hervor, so daß sie fraglich sein dürfte (siehe Abbildung, Seite 10).



Aufnahme der grünen Kohlenbände, bei welcher der Bogen in einer Kohlensäureatmosphäre brannte.

Messungen in internationalen Einheiten.

	λ	Serie		λ	Serie		λ	Serie
V ¹⁾	5635,504		V	5609,980	T ₄		5582,980	
	316			666	T ₁		763	T ₆
	196	B ₁		08,324	B ₁		410	B ₁
	033			163	B		288	B
	34,865	A ₁		07,822	T ₃		052	T ₅
	655	A		546	T ₃		81,835	T ₃
	490	B ₁		06,047	A ₁		699	T ₃
	237	B		05,889	A		497	
	33,975	A ₁		619	T ₄		299	
	771	A		351	T ₁		80,661	
	421	B ₁		03,802	B ₁		467	
	227	B		665	B		161	
	32,735	A ₁		302	T ₃		032	
	540	A		053	T ₃		79,855	
	032	B ₁		01,349	A ₁		683	
	31,838	B		197	A		505	
	164	A ₁		00,901	T ₄		024	T ₄
	30,984	A		698	T ₁		78,726	T ₁
	288	B ₁		5598,976	B ₁		516	
	093	B		819	B		77,551	
	29,246	A ₁		630	T ₅		364	
	056	A		410	T ₃		76,386	B ₁
	28,192	B ₁		224	T ₂		156	B
	005	B		96,326	A ₁		75,834	T ₅
	26,992	A ₁		171	A		666	T ₃
	806	A		95,884	T ₄		540	T ₃
	25,760	B ₁		704	T ₁		089	
	567	B		94,527	T ₆		74,911	
	24,356	A ₁		93,784	B ₁		73,748	
	174	A		637	B		558	
	22,953	B ₁		422	T ₅		72,813	T ₄
	777	B		222	T ₃		403	T ₁
	21,374	A ₁		041	T ₂		145	
	210	A		90,973	A ₁		71,456	
	20,377	T ₁		827	A		70,765	
	19,802	B ₁		506	T ₄		592	
	654	B		364	T ₁		69,632	B
	18,856	T ₃		88,823	T ₆		477	
	071	A ₁		272	B ₁		337	T ₅
	17,895	A		125	B		163	T ₃
	192	T ₁		87,887	T ₅		044	T ₂
	16,312	B ₁		682	T ₃		68,627	
	157	B		538	T ₂		196	
	15,901	T ₃		85,493			67,475	
	429	T ₂		301	A ₁		303	
14,382	A ₁	176	A	66,805				
221	A	038		438				
030	T ₄	84,872	T ₄	236	T ₄			
13,607	T ₁	711	T ₁	031				
12,487	B ₁	408		65,786	T ₁			
332	B	300		607				
044	T ₃	077		374				
11,666	T ₃	83,872		64,980				
10,374	A ₁	610		173				
240	A	385		156				

¹⁾ V = „Verwaschen“, U = „Ungenau“, siehe Seite 7 „Messungen“.

	λ	Serie		λ	Serie		λ	Serie
	5563,820			5543,248			5524,046	B
	702			42,147			23,843	T ₂
	62,944	B ₁		41,922			577	T ₁
	805	B		758			328	
	505	T ₂		40,890			191	
	291	T ₂		713	B ₁		22,361	
	61,805			447	B		165	
	638			176	T ₂		21,573	
	031			39,972	T ₂		405	
	60,693			759			291	
	360			548			20,676	
	59,872			381			484	
	743			188			19,995	
	255	T ₄		043			853	
	105			38,721		V	540	T ₄
	58,851	T ₁		466			392	T ₁
	595			37,869			18,804	
	314			603			623	
	57,498			103			366	
	56,764			36,856		V	135	
	480			673			16,777	
	204			423	T ₄		474	
V	55,768	B ₁		281			302	
	634	B		072	T ₁		15,345	B
	442	T ₂		35,186			090	T ₂
	156	T ₂		34,501		V	14,928	T ₂
	54,495			295			503	
	237			33,742			13,391	
	53,981			578			241	
	251			440			12,989	
	099			226			804	
	52,206			32,369	B		459	
	51,940	T ₄		144	T ₂		126	
	770			31,919	T ₂		11,665	
	553	T ₁		093			449	
	034			30,879			10,785	T ₄
	50,894			662			624	T ₁
	650			543			298	
	49,766			29,903			108	
	541			718			09,970	
	320			473		V	08,556	
	48,508			346		V	452	
	333	B ₁		28,514			107	
	208	B		351			07,829	
	47,912	T ₂		053	T ₄		06,454	
	717	T ₂		27,868	T ₁		355	B
	335			636			168	T ₂
	087			522			010	T ₂
	46,902			127			05,780	
	108			26,963			506	
	45,920			307			04,888	
	44,747			164			666	
	527			25,580		V	462	
	334	T ₄		398			088	
	178			24,764			03,903	
	43,967	T ₁		565			723	
	401			472			227	

	λ	Serie		λ	Serie		λ	Serie
	5503,041			5486,500			5467,558	T ₃ , B
	02,923		V	132			398	T ₃
	01,914			85,744			66,927	
	703	T ₄		540			760	
	567	T ₁		264			140	
	225			010	V		65,897	
	00,966			84,788			342	
	754			640			143	
	607		V	282			64,679	
	233			043			63,810	
	5499,890			83,866			696	
	720			681	U		505	
	512			82,774	T ₄		379	
	288			585	T ₁		62,885	T ₄
	159			100			627	T ₁
	019			81,908			477	T ₁
	98,741			733			270	
	494			80,493			61,408	
	334			297		U	136	
	151		U	166			60,904	
	97,920			046			717	
V	344			79,792			223	
	152	B		435			044	
	96,928	T ₃		278			59,365	
	772	T ₃		78,982			182	
	564			808			58,870	
	452			682		V	638	
	084			341	V	V	445	
	95,883			140			57,325	T ₃
	683		U	77,992			111	T ₃
	565			760	B		56,806	
	94,575			567	T ₃		649	
	345		U	76,721			480	
	019			563			122	
	93,834			286			55,927	
V	475			75,966			721	
	268			720			54,744	
	92,332	T ₄	V	74,793			643	
	190	T ₁	V	488			357	
	91,882			73,779			172	
	771			628			53,710	
	367			346			502	
	242			186			229	
	90,945			72,670	T ₁		083	
	695			489			52,037	T ₁
	470			71,952		V	51,882	
	312			70,595		V	423	
	89,742			385			078	
	569			224		U	50,589	
	88,515			69,582			067	
	356			447			49,923	
	082			264			691	
	87,940			026			080	
	709			68,848			48,894	
	577	B		623			678	
	86,910			420			468	
	731			100		U	300	

	λ	Serie		λ	Serie		λ	Serie
U	5448,057		U	5426,965		V	5402,779	
	47,686		U	340		V	512	
	526		U	25,394			01,823	T ₁
	46,676	T ₃		208			684	T ₂
	513	T ₂		24,719	T ₁		428	
	038			588	T ₂		250	
	45,837		V	245			5399,794	
	660			088			98,864	
	505			23,982			159	
U	206			813			97,985	
V	44,858			423			029	
	702			22,835			96,128	
	466			692			022	T ₄
	43,523			411			95,794	T ₁
	369			21,945			455	
	42,963			830			1:0	
	785			179			001	
	451			000			93,976	
	324			20,644			667	
	41,452	T ₄		441			406	
	327	T ₁		19,234	T ₄		92,511	
	40,987			120	T ₁		91,776	
	806		U	18,745			532	
V	429			17,151			90,786	
V	39,715			16,917			619	T ₃
V	445			078			89,953	T ₂
V	154			15,624			845	
V	38,962		V	245			88,513	
	471			14,820			399	
	326			481			208	
	37,594			13,956			87,600	
	247			576			510	
V	034			377	T ₃	V	86,593	
	36,524			263	T ₂		85,770	
	416			12,830			636	
	35,818	T ₃		650			84,847	
	686	T ₂		230			088	
	34,701			10,373			83,776	T ₁
	33,611			09,925			442	
	423		V	713			154	
	227			531			038	
	32,586			257			81,513	
	31,738			101			356	
	558			08,588			80,911	
	438			410			79,818	
V	30,768			07,805	T ₄	V	645	
	618			701		V	408	
	489	T ₄		281		V	079	
	357	T ₁		183			78,628	
	000		U	06,500			77,812	T ₂
	29,335			05,299			706	
	153			150			76,508	
	28,965		V	04,885			338	
	814		V	591			75,924	
U	481			254			708	
	121			115			322	
	27,361			03,840			74,843	

	λ	Serie		λ	Serie		λ	Serie
	5372,038			5341,404		V	5303,638	
	71,909			40,304			01,4 2	
	69,949			38,340			00,943	
	67,454			245			5299,622	
	66,889			36,890			98,772	
	776			775			561	
	65,594			497		U	96,568	
	436	T ₃	U	072			94,706	
V	022			35,310			513	
V	63,340			34,221			128	
	079			127			93,777	
	62,319			33,397			558	
	188			32,900		U	90,333	
	61,069			650		U	89,778	
	60,938			323		V	390	
	59,658			31,906			006	
	558			776			88,643	
V	170			190			506	
	58,990	T ₁	V	30,687			87,448	
	258		V	054			84,386	
	57,173		V	29,535			119	
	56,964			27,705			82,477	
	55,720			349			80,956	
	605			26,508			248	
	54,735			328			78,826	
	520		U	23,199			106	
U	53,948			002			75,832	
	404			21,238			73,773	
	106			20,873		U	71,893	
	000		U	429		U	356	
	52,395			19,604		U	173	
	253			081			68,623	
	51,049			18,622		U	67,204	
	50,809			15,849			65,804	
	486			703			600	
	304			14,755			185	
	49,818			634			64,288	
	682			248			63,724	
V	48,058			13,591			62,499	
	46,964			296			59,798	
	250	T ₁	U	12,047			223	
	45,973			10,680			53,285	
	762			534			52,434	
	44,349			08,904			48,942	
	243			07,964			46,314	
V	43,298			783			45,866	
	124		U	379			42,970	
	42,664			06,282			499	
	250			04,924			39,901	
	120			120			504	
	41,578		V	03,937			150	

Gesetzmäßigkeiten.
Serie B.

n	λ	$\frac{1}{\lambda} \cdot 10^7$	Erste Differenz	Zweite Differenz	Mittel d. zweiten Diff. = 0,110
5	5634,237	1774,863			
	33,227	75,181	0,318		
	31,838	619	0,438	0,120	
	30,093	76,170	0,551	0,113	
	28,005	829	0,659	0,108	
10	25,567	77,599	0,770	0,111	
	22,777	78,481	0,882	0,112	
	19,654	79,469	0,988	0,106	
	16,157	80,577	1,108	0,120	
	12,332	81,791	1,214	0,106	
15	08,163	83,115	1,324	0,110	
	03,665	84,546	1,431	0,107	
	5598,819	86,091	1,545	0,114	
	93,637	87,746	1,655	0,110	
	88,125	89,509	1,763	0,108	
20	82,288	91,380	1,871	0,108	
	76,156	93,350	1,970	0,099	
	69,632	95,451	2,101	0,131	
	62,805	97,654	2,203	0,102	
	55,634	99,975	2,321	0,118	
25	48,208	1802,384	2,409	0,088	
	40,447	04,909	2,525	0,116	
	32,369	07,544	2,635	0,110	
	24,046	10,267	2,723	0,088	
	15,345	13,123	2,856	0,133	
30	06,355	16,083	2,960	0,104	
	5497,152	19,124	3,041	0,081	
	87,577	22,298	3,174	0,133	
	77,760	25,564	3,266	0,092	
	67,558	28,970	3,406	0,140	

Fällt von hier ab zusammen mit T₁.

Serie B₁.

5	5635,196	1774,561			
	34,490	784	0,223		
	33,421	75,120	0,336	0,113	
	32,032	558	0,438	0,102	
	30,288	76,108	0,550	0,112	
10	28,192	770	0,662	0,112	
	25,760	77,538	0,768	0,106	
	22,953	78,425	0,887	0,119	
	19,802	79,422	0,997	0,110	
	16,312	80,528	1,106	0,109	
15	12,487	81,741	1,213	0,107	
	08,324	83,064	1,323	0,110	
	03,802	84,503	1,439	0,116	
	5598,976	86,041	1,538	0,099	
	93,784	87,699	1,658	0,120	
30	88,272	89,462	1,763	0,105	
	82,410	91,341	1,879	0,116	
	76,386	93,276	1,935		

Serie B₁ (Fortsetzung).

n	λ	$\frac{1}{\lambda} \cdot 10^7$	Erste Differenz	Zweite Differenz
20	—			
	5562,944	1797,609		
	55,768	99,931	2,322	
	48,333	1802,343	2,412	0,090
	40,713	04,822	2,479	

Verschmilzt mit B.

Serie A.

5	5634,655	1774,728		
	33,771	75,010	0,282	
	32,540	398	0,388	0,106
	30,984	889	0,491	0,103
	29,056	76,497	0,608	0,117
10	26,806	77,207	0,710	0,102
	24,174	78,039	0,832	0,122
	21,210	976	0,937	0,105
	17,895	80,026	1,050	0,113
	14,221	81,191	1,165	0,115
15	10,240	82,445	1,264	0,099
	05,889	83,838	1,383	0,119
	01,197	85,333	1,495	0,112
	5596,171	86,936	1,603	0,108
	90,827	88,644	1,708	0,105
	85,176	90,454	1,810	0,102

Serie A₁.

5	5634,865	1774,665		
	33,975	946	0,281	
	32,735	75,336	0,390	0,109
	31,164	832	0,496	0,106
	29,246	76,437	0,605	0,109
10	26,992	77,148	0,711	0,106
	24,356	981	0,833	0,122
	21,374	78,925	0,944	0,111
	18,071	79,970	1,045	0,101
	14,382	81,140	1,170	0,125
15	10,374	82,412	1,272	0,102
	06,047	83,788	1,376	0,104
	01,349	85,284	1,496	0,120
	5596,326	86,887	1,603	0,107
	90,973	88,597	1,710	0,107
	85,301	90,414	1,817	0,107

Die Glieder dieser beiden Serien sind nicht weiter zu verfolgen, da sie nicht mehr getrennt sind und mit T₄ zusammenfallen.

Serie T₁.

n	λ	$\frac{1}{\lambda} \cdot 10^7$	Erste Differenz	Zweite Differenz	Mittel d. zweiten Differenz = 0,108
10	5620,377	1779,240			}
	17,192	80,249	1,009		
	13,607	81,386	1,137	0,128	
	09,666	82,637	1,251	0,114	
	05,351	84,010	1,373	0,122	
15	00,698	85,492	1,482	0,109	}
	5595,704	87,085	1,593	0,111	
	90,364	88,792	1,707	0,114	
	84,711	90,603	1,811	0,104	
	78,726	92,524	1,921	0,110	
20	72,403	94,558	2,034	0,113	}
	65,786	96,691	2,133	0,099	
	58,851	98,933	2,242	0,109	
	51,553	101,298	2,365	0,123	
	43,967	03,763	2,465	0,100	
25	36,072	06,335	2,572	0,107	}
	27,868	09,016	2,681	0,109	
	19,392	11,794	2,778	0,097	
	10,624	14,677	2,883	0,105	
	01,567	17,664	2,987	0,104	
30	5492,190	20,767	3,103	0,116	}
	82,585	23,957	3,190	0,087	
	72,670	27,262	3,305	0,115	
	62,477	30,671	3,409	0,104	
	52,037	34,177	3,506	0,097	
35	41,327	37,787	3,610	0,104	}
	30,357	41,500	3,713	0,103	
	19,120	45,318	3,818	0,105	
	—	—	—	—	
	5395,794	53,295	—	—	
40	83,776	57,432	4,137	—	}
	—	—	—	—	
	58,990	66,023	—	—	
	46,250	70,470	4,447	—	

Serie T₂.

n	λ	$\frac{1}{\lambda} \cdot 10^7$	Erste Differenz	Zweite Differenz	Mittel d. zweiten Differenz = 0,107
10	5618,856	1779,722			}
	15,429	80,808	1,086		
	11,666	82,002	1,194	0,108	
	07,546	83,311	1,309	0,115	
	03,053	84,741	1,430	0,121	
15	5598,224	86,281	1,540	0,110	}
	93,041	87,936	1,655	0,115	
	87,538	89,697	1,761	0,106	
	81,699	91,569	1,872	0,111	
	75,540	93,548	1,979	0,107	
20	69,044	95,640	2,092	0,113	}
	62,291	97,820	2,180	0,088	

Serie T₂ (Fortsetzung).

<i>n</i>	λ	$\frac{1}{\lambda} \cdot 10^7$	Erste Differenz	Zweite Differenz	Mittel d. zweiten Differenz = 0,107
25	5555,156	1800,129	2,309	0,129	} 0,109
	47,717	02,543	2,414	0,105	
	39,972	05,063	2,520	0,114	} 0,108
	31,919	07,691	2,628	0,108	
	23,577	10,421	2,730	0,102	
	14,928	13,260	2,839	0,109	
30	06,010	16,197	2,937	0,098	} 0,107
	5496,772	19,250	3,053	0,116	
	—	—	—	—	—
35	67,398	29,024	—	—	} 0,105
	57,111	32,471	3,447	—	
	46,513	36,037	3,566	0,119	} 0,104
	35,686	39,694	3,657	0,091	
	24,588	43,458	3,764	0,107	
	13,263	47,315	3,857	0,093	
40	01,684	51,275	3,960	0,103	} 0,104
	5389,845	55,341	4,066	0,106	
	77,812	59,492	4,151	0,085	—
	—	—	—	—	—

Serie T₃.

10	5615,901	1780,658	—	—	} 0,118
	12,044	81,882	1,224	—	
	07,882	83,224	1,342	0,118	
	03,302	84,662	1,438	0,096	
15	5598,410	86,221	1,559	0,121	} 0,121
	93,222	87,878	1,657	0,098	
	87,682	89,651	1,773	0,116	} 0,102
	81,835	91,526	1,875	0,102	
	75,666	93,508	1,982	0,107	
	60,163	95,602	2,094	0,112	
20	62,505	97,751	2,149	0,055	} 0,137
	55,442	1800,037	2,286	0,137	
	47,912	02,480	2,443	0,157	} 0,103
	40,176	04,997	2,517	0,074	
25	32,144	07,617	2,620	0,103	} 0,097
	23,843	10,334	2,717	0,097	
	15,090	13,207	2,873	0,156	} 0,065
	06,168	16,145	2,938	0,065	
	5496,928	19,198	3,053	0,115	
	—	—	—	—	
30	77,567	25,628	—	—	} 0,088
	67,558	28,970	3,342	—	
	57,325	32,400	3,430	0,088	} 0,126
	46,676	35,982	3,582	0,152	
35	35,818	39,650	3,668	0,126	} 0,095
	24,719	43,413	3,763	0,095	
	13,377	47,276	3,863	0,100	} 0,088
	01,823	51,227	3,951	0,088	
	5389,953	55,304	4,077	0,126	
	77,812	59,492	4,188	0,111	
40	65,436	63,781	4,289	0,101	—
	—	—	—	—	—

Serie T₄.

n	λ	$\frac{1}{\lambda} \cdot 10^7$	Erste Differenz	Zweite Differenz
15	5614,030	1781,252		
	09,980	82,538	1,286	
	05,619	83,924	1,386	0,100
	00,901	85,427	1,503	0,117
	5595,884	87,028	1,601	0,098
	90,506	88,747	1,719	0,118
	84,872	90,551	1,804	0,085
	79,024	92,428	1,877	0,073
	72,813	94,426	1,998	0,121
	66,236	96,546	2,120	0,122
20	59,255	98,802	2,256	0,136
	51,940	1801,172	2,370	0,114
	44,334	03,643	2,471	0,101
	36,423	06,220	2,577	0,106
	28,053	08,955	2,735	0,158
	19,540	11,745	2,790	0,055
	10,785	14,624	2,879	0,089
	01,703	17,619	2,995	0,116
	5492,332	20,720	3,101	0,116
	82,774	23,894	3,174	0,073
30	—	—	—	—
	62,627	30,621	—	—
	—	—	—	—
	41,452	37,745	—	—
	30,489	41,455	3,710	—
	19,234	45,279	3,824	0,114
	07,805	49,179	3,900	0,076
	5396,022	53,217	4,038	0,138

Serie T₅.

15	5598,630	1786,151		
	93,422	87,814	1,663	
	87,887	89,585	1,771	0,108
	82,052	91,456	1,871	0,100
	75,834	93,454	1,998	0,127
20	69,337	95,546	2,092	0,094
	62,505	97,751	2,205	0,113

Serie T₆.

	5594,527	1787,461		
	88,823	89,286	1,825	
	82,763	91,228	1,942	0,117
	76,386	93,276	2,048	0,106

Beispiel einer Serie des zweiten Bandenkopfes.

n	λ	$\frac{1}{\lambda} \cdot 10^7$	Erste Differenz	Zweite Differenz
10	5565,374	1796,824		
	61,638	98,031	1,207	
	57,498	99,371	1,340	0,133
	53,099	1800,796	1,425	0,085
	48,333	02,343	1,547	0,122
15	43,248	03,997	1,654	0,107
	37,869	05,749	1,752	0,098
	32,144	07,617	1,868	0,116
	26,164	09,574	1,957	0,089
	19,853	11,642	2,068	0,111
20	13,241	13,815	2,173	0,105
	06,355	16,083	2,268	0,095
	5499,159	18,460	2,377	0,109
	—	—	—	—
	84,043	23,472	—	—
25	75,966	26,162	2,690	
	67,558	28,970	2,808	0,118
	58,870	31,881	2,911	0,103
	—	—	—	—
	—	—	—	—

Tabelle zur Prüfung des zweiten Gesetzes von Deslandres.

$\frac{1}{\lambda} \cdot 10^7$ von T_1	$T_1 - T_2$	$\frac{1}{\lambda} \cdot 10^7$ von T_2
1780,249	0,527	1779,722
81,386	0,578	80,808
82,637	0,635	82,002
84,010	0,699	83,311
85,492	0,751	84,741
87,085	0,804	86,281
88,792	0,856	87,936
90,603	0,906	89,697
92,524	0,955	91,569
94,558	1,010	93,548
96,691	1,051	95,640
98,933	1,113	97,820
1801,298	1,169	1800,129
03,763	1,220	02,543
06,335	1,272	05,063
09,016	1,325	07,691
11,794	1,373	10,421
14,677	1,417	13,260
17,664	1,467	16,197
20,767	1,517	19,250
—	—	—
—	—	—
30,671	1,647	29,024
34,177	1,706	32,471
37,787	1,750	36,037
41,500	1,806	39,694
45,318	1,860	43,458
—	—	—
53,295	2,020	51,275

Bandenköpfe.

Swan (6)	Angström u. Thalén (7)	Hasselberg (8)	Kayser u. Runge (1)	Eder u. Valenta (9)	Watts (10)	Komp
5634,1	5633,0	5636,4	5635,43	5635	5635,4	5635,504
5582,1	5583,0	5585,1	5585,50	5585	5585,5	5585,493
5537,9	5538,0	5537,5	5540,86	5541	5540,9	5540,890
5500,1	5500,0	5500,6		5501	5500,0	5501,914
	5466,0	5471,6		5471	5470,0	5472,670
				5442		
				5423		

Am Schlusse dieser Arbeit bleibt mir die angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer Herrn Geheimen Regierungsrat Prof. Dr. H. Kayser für sein stets freundliches Entgegenkommen, sowie für das Interesse, mit dem er meinen Versuchen gefolgt, meinen herzlichsten Dank auszusprechen. — Ebenso danke ich Herrn Prof. Dr. Eversheim und Herrn Privatdozenten Dr. Grebe für ihre guten Ratschläge und ihre Bemühungen.

Literatur.

- 1) H. Kayser und C. Runge, Über die im galvanischen Lichtbogen auftretenden Bandenspektren der Kohle. Abhandl. d. Berlin. Akad. 1889.
- 2) T. N. Thiele, Resolution into series of the third band of the carbon bandspectrum. *Astrophys. Journ.* **8**. 1898.
- 3) Jos. Leinen, Die „Theorie Thieles über die Struktur der Banden“ geprüft an der dritten Kohlebande. Dissert. Bonn 1905.
- 4) H. Deslandres, Loi de répartition des raies et des bandes, commune à plusieurs spectres de bandes. *Compt. rend.* **104**. 972—976. 1887. — Loi générale de répartition des raies dans les spectres de bandes. *Compt. rend.* **103**. 375 bis 379. 1886. — Vgl. auch H. Kayser, *Handbuch der Spektroskopie*. **II**. 475. 1902.
- 5) T. N. Thiele, On the law of spectral series. *Astrophys. Journ.* **6**. 65 bis 76. 1897.
- 6) W. Swan, On the prismatic spectra of the flames of compounds of carbon and hydrogen 1856. *Pogg. Ann.* **100**.
- 7) A. J. Ångström und R. Thalén, Recherches sur les spectres des métalloïdes. *Nova acta Reg. Soc. sc. Upsal.* (3) **9**. 1875.
- 8) B. Hasselberg, Über die Spektren der Kometen und ihrer Beziehung zu denjenigen gewisser Kohlenverbindungen. *Mém. acad. St. Pétersburg* (7) **28**. 1880.
- 9) J. M. Eder und E. Valenta, Spektralanalyse der Leuchtgasflamme. *Denkschrift d. Wien. Akad.* **67**. 1898.
- 10) W. M. Watts and H. M. Wilkinson, On the „Swan“ spectrum. *Phil. Mag.* (6) **12**. 1906.

Über die Eichung von Pyrometerlampen vermittels zweier Temperaturfixpunkte.

Von

M. v. Pirani und Alfred R. Meyer.

Mit 1 Figur.

Beim Eichen der Meßlampen des Holborn-Kurlbaumschen Pyrometers pflegt man so zu verfahren, daß man 3 bis 4 Punkte durch Messungen an einem Objekt bekannter Temperatur festlegt und dann vermittels einer empirischen Gleichung die übrigen Punkte interpoliert.¹⁾

Wenn es auch ohne weiteres möglich sein wird, durch Bildung einer $i-f(t)$ -Kurve eine genügend große Genauigkeit zu erhalten, so ist es doch einerseits wünschenswert, sich von der Aufstellung einer rein empirischen Beziehung frei zu machen, die überdies ihre Form je nach den angewandten Glühfadenmaterialien ändert, andererseits würde es großen Vorteil bieten, wenn man die Möglichkeit hätte, auf höhere Temperatur zu extrapolieren. Bei Verwendung von Lampen mit Wolframfäden als Pyrometerlampen kann man nun Temperaturen von 2000°C ohne Abschwächung messen, ohne daß der Faden der Lampe allzusehr davon angestrengt wird; dagegen wird man bei der Eichung im allgemeinen mit dem Vergleichskörper nicht auf so hohe Temperaturen gehen wollen.

Wie wir in früheren Arbeiten²⁾ gezeigt haben, nimmt die aus einer Folgerung des Stefanschen Gesetzes für die Gesamtausstrahlung abgeleitete Beziehung

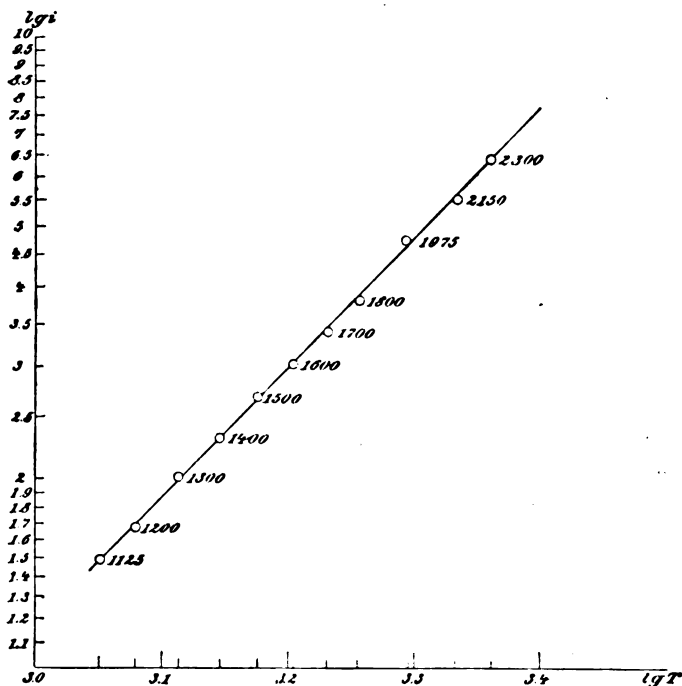
$$\lg i = f(\lg T_{ab})$$

lineare Form an, wenn der abkühlende Einfluß der Elektroden auf den Lampenfaden vernachlässigt werden kann.

Bei einer gewöhnlichen Pyrometerlampe mit Wolframfaden, die einen etwa 20 mm langen und 0,06 mm dicken Faden hat, ist diese Beziehung nicht erfüllt, dagegen kann man ihr gerecht werden, sobald man die Länge des Fadens bei gleicher Dicke auf 40 mm

10*

vergrößert. Wie genau diese Beziehung bis 850°C stimmt, sieht man aus der folgenden Figur³⁾; der größte vorkommende Fehler beträgt bei 1975° abs. Temp. 12° . Für noch tiefere Temperaturen müßten dünnere Lampenfäden gewählt werden. Die hohen Temperaturwerte wurden hier nicht extrapoliert, sondern mittels einer auf schwarze Temperatur geeichten Wolframbandlampe mit ca. $0,84\text{ mm}$ breitem und 35 mm langem Band gewonnen. Über



die Art und Weise, wie diese Lampe geeicht wurde, befindet sich näheres in unserer Arbeit über die Bestimmung des Tantalschmelzpunktes.⁴⁾

Das Verhältnis der Länge des Fadens zu seinem Querschnitt muß, wie aus den mitgeteilten Messungen hervorgeht, für Wolfram etwa 14100 mm^{-1} sein; wird es kleiner, so gilt die Beziehung erst von höheren Temperaturen ab. Wird es größer, so sind die theoretisch geforderten Grenzbedingungen noch besser erfüllt. Von einem Verhältnis von etwa 14100 mm^{-1} ab ist es stets möglich,

durch Festlegung zweiter Punkte der Kurve $i-T$ alle übrigen Werte bis zu den höchsten Temperaturen abzuleiten.

Die Untersuchung wurde im Glühlampenwerk der Firma Siemens & Halske, A.-G., ausgeführt.

Anmerkungen.

- 1) Holborn u. Kurlbaum, Ann. d. Phys. 10. 225. 1903.
- 2) v. Pirani, Verhandl. d. Deutschen Phys. Ges. 12. 301. 1910. — Meyer, Dissertation, Greifswald 1911.
- 3) In der Figur geben die neben der Ordinatenachse stehenden Zahlen die Numeri an; die neben den Beobachtungswerten stehenden Ziffern bedeuten die absolute Temperatur T .
- 4) Verhandl. d. Deutschen Phys. Ges. 13. 540. 1911.

Charlottenburg, den 28. Juli 1911.

(Eingegangen am 29. Juli 1911.)

Über eine neue Konkavgitter-Anordnung.

Von

Albert Eagle.

(Übersetzt aus Astrophys. Journ. 1910, 120 von Dr. L. Glaser in London.)

Mit 6 Figuren und 1 Tafel.

Einleitung.

Ohne die allgemein anerkannten Vorzüge des Konkavgitters für spektroskopische Präzisionsmessungen zu verkennen, hat man doch diesem Instrument noch nicht den Platz eingeräumt, den es in dem täglichen Gebrauche eines gewöhnlichen, spektroskopischen Laboratoriums verdient. Der Grund hierfür liegt nahe. Die Rowland'sche Anordnung ist nicht allein sehr kostspielig, sondern verbietet sich auch zuweilen aus Platzmangel und erfordert überdies zweckmäßig einen vollständig zu verdunkelnden Raum, der oft weder angenehm noch verfügbar ist.

Die vorliegende Abhandlung macht sich zur Aufgabe, auf den Wert des Konkavgitters nicht ausschließlich für feinste spektroskopische Untersuchungen, sondern auch in passender Anordnung für den allgemeinen Gebrauch hinzuweisen.

Spektroskopiker haben sich mehr und mehr gezwungen gesehen, lichtschwache Spektre mit Instrumenten von hoher auflösender Kraft zu untersuchen. Bei solchen Arbeiten ist die Einbuße an Schärfe und Auflösung, die durch Temperaturschwankungen am Gitter bei langen Belichtungszeiten auftritt, notwendigerweise sehr beträchtlich und kann nachteilig wirken. Wie schädlich die geringste Temperaturschwankung am Gitter während einer Belichtung sein kann, ist daraus ersichtlich, daß, wenn die Wellenlänge λ in einem gegebenen Punkte proportional der Gitterbreite b ist, die Gleichung besteht:

$$\frac{d\lambda}{\lambda} = \frac{db}{b}.$$

Nun ist $\frac{db}{b}$ ungefähr gleich 0,00002 für einen Temperaturunterschied von 1°C . Dann ist, angenommen Licht von der Wellenlänge $\lambda = 5000 \text{ \AA.-E.}$, $d\lambda = 0,10 \text{ \AA.-E.}$ Nun läßt sich in diesem Wellenlängengebiet mit einem guten 4 Zoll (10 cm)-Gitter (mit 15000 Linien auf einen Zoll entsprechend 6000 auf 1 cm) leicht 0,13 \AA.-E. mit der ersten Ordnung auflösen, so daß ein Temperaturwechsel von 1°C während der Belichtung es unmöglich macht, die Linien unter 0,23 \AA.-E. aufzulösen, während in dem Spektrum dritter Ordnung die auflösende Kraft unter $\frac{1}{3}$ des normalen Wertes sinken würde. Überdies würde ein solches „Kriechen“ der Linien während einer Aufnahme die genaue Bestimmung der Wellenlängen mit Hilfe eines superponierten Vergleichsspektrums unmöglich machen.

Die nachteiligen Folgen dieser Temperaturschwankungen während langer Belichtungen lassen sich aus der Abhandlung von W. G. Duffield „Die Wirkung des Druckes auf Bogenspektre“¹⁾ ersehen, in der er angibt, daß er einige Monate zu warten hatte, bis die Temperatur konstant genug war, um die Untersuchung ausführen zu können. In der zu beschreibenden Anordnung wird die Temperatur dadurch konstant gehalten, daß das Gitter in einer schweren Holzkiste eingeschlossen ist, die sich kaum für die Rowlandsche Anordnung verwenden ließe.

In Anbetracht der Tatsache, daß man ein als Littrowspektrograph montiertes Plangitter als bestes und vorteilhaftestes Instrument

für allgemeinen Gebrauch betrachtet, kann man glücklicherweise auch bemerken, daß man mit diesem Typus des Instrumentes durch ein Konkavgitter die einzelnen Vorteile vereint erhalten kann. Die obige Methode des Gebrauches eines Plangitters besteht darin, daß man eine Linse vor dasselbe stellt, um alles auffallende Licht parallel zu machen, und dann das Gitter solange dreht, bis die gebrochenen Lichtstrahlen längs der Einfallslinie zurückkehren und durch die Linse im Brennpunkt vereinigt werden. Die Vorzüge dieser Anordnung liegen auf der Hand: der in Anspruch genommene Raum ist gering, das Instrument kann in einem erleuchteten Raum gebraucht werden, und, wenn es erwünscht ist, die Temperatur während langer Belichtungszeiten konstant zu halten, so ist dies sehr leicht dadurch zu erreichen, daß man den umgebenden Holzkasten mit einem schlechten Wärmeleiter auskleidet, oder daß man, wenn noch größere Temperaturkonstanz erforderlich ist, einen Thermostaten innen aufstellt.

Diese Methode einer Gitteranordnung scheint dazu angetan, mehr und mehr Gunst unter den Spektroskopikern zu finden und so sind einige sehr große Instrumente nach diesem Prinzip jüngst von Professor Hale auf dem Mount Wilson in Californien konstruiert worden. Er sichert die Konstanz der Temperatur dadurch, daß er die Achse des Instrumentes vertikal macht; Spalt und Kamera befinden sich in angemessener Höhe über dem Fußboden, während das Gitter unten in einem Schachte aufgestellt ist.

Gegenüber einem Konkavgitter in der Anordnung Rowlands besitzt ein Plangitter in obiger Anordnung den Nachteil, daß es kein normales Spektrum gibt — indes, wie später zu zeigen ist, ist das von geringem Einfluß — und ferner kann ein solcher Spektrograph nicht im Ultraviolett gebraucht werden, da die gewöhnlich angewandten achromatischen Linsen von Glas kein Licht von der Wellenlänge unter ungefähr λ 3500 durchlassen.

Der Astigmatismus, den ein Konkavgitter besitzt, gibt ihm zuweilen den Vorzug vor dem Plangitter. Wenn z. B. das Spektrum einer sehr kleinen Lichtquelle wie das eines Sonnenflecks durch ein Plangitter wiedergegeben werden soll, ist es notwendig, den nach dem Negativ gefertigten Vergrößerungen die Breite durch die Anwendung einer zylindrischen Linse oder durch Auf- und Abbewegen zu geben; in jedem Falle führt es dazu, falsche Linien aus Flecken usw. auf der Platte zu erzeugen. Wenn ein Konkavgitter gebraucht wird, und alles am Spalt mit einem Schirm be-

deckt wird, ausgenommen der Teil, auf den das Bild der gewünschten Teiles der Lichtquelle fällt, wird die Breite des Spektrums durch den Astigmatismus erzeugt.

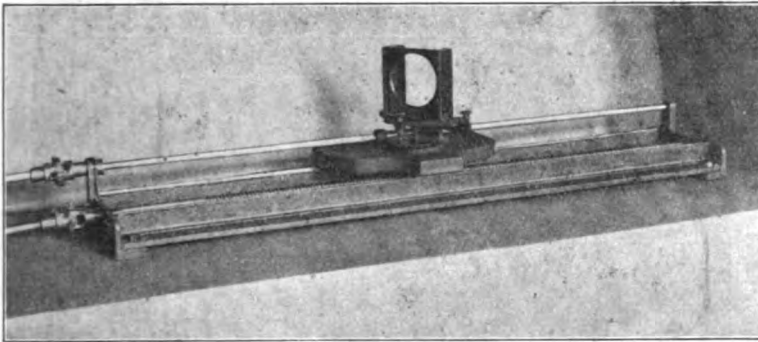
Die Methode der zu beschreibenden Anordnung eines Konkavgitters besteht darin, es in ähnlicher Weise, wie oben für das Plangitter beschrieben wurde, zu gebrauchen, indes kann man die Linse erübrigen. Diese Methode des Gebrauches eines Konkavgitters ist von dem Verfasser unabhängig von anderen angegeben worden, indes fand er dann, daß sie nicht gänzlich neu ist. Lord Rayleigh hatte ihn davon in Kenntnis gesetzt, daß er es selbst in dieser Art braucht, und möglicherweise ist es auch so von anderen Spektroskopikern und Physikern gebraucht worden. Indessen ist meines Wissens keine für dauernde Anwendung des Gitters in dieser Art passende Anordnung veröffentlicht worden,³⁾ und da einige Punkte in der Gittertheorie bezüglich dieser Anordnung nicht beachtet worden sind, so scheint es sich zu verlohnen, die vorliegende Aufstellung zu beschreiben.

Um sich die größtmögliche Schärfe mit einem Konkavgitter zu sichern, ist es notwendig, daß der Spalt auf dem Kreise vom Durchmesser des Krümmungsradius des Gitters angeordnet wird. Dann sind alle Spektrallinien auf diesem Kreise im Brennpunkt. Der Abstand des Gitters vom Spalt wird sich in der vorgeschlagenen Anordnung entsprechend beträchtlich mit dem Einfallswinkel ändern. Daher muß man bei dem Gebrauch eines Gitters in dieser Art eine beträchtliche Bewegung in der Richtung der Gesichtslinie und ebenso eine Drehung um eine vertikale Achse ausführen können. Die einzige für die Kamera erforderliche Bewegung ist die Drehung um eine durch ihre Mitte gehende, vertikale Achse. Es ist klar, daß der Drehungswinkel der Kamera — theoretisch — gleich dem Einfallswinkel des Lichtes auf das Gitter sein muß.

Beschreibung der Anordnung.

Figur 3 gibt eine Zeichnung der Anordnung im Schnitt. *G* ist der mittels Stellschrauben (nicht angegeben) auf einem Schneckenrade *W* (mit 120 Zähnen) nivellierte Gitterständer. Um zu vermeiden, daß der Gitterständer, gelegentlich angestoßen, nicht umschlagen kann, ist er an dem Schneckenrade mittels einer kurzen Spiralfeder befestigt. Das Gitter wird vorn an dem Ständer von

zwei leichten, U-förmig gebogenen Federn gehalten, die gegen dasselbe von hinten in der Mitte zu beiden Seiten pressen. Eine Glasplatte wird dicht vor das Gitter gesteckt, wenn es nicht im Gebrauch ist, um es vor Beschädigung zu schützen; und folglich wird es auch nicht aus dem Rahmen genommen. Das Schneckenrad *W* ruht auf einem Schlitten *C* und kann mittels einer an der langen Welle *L* entlang gleitenden Schnecke gedreht werden. Der Schlitten *C* ist auf den Schienen *R* montiert und kann auf diesen mittels der halbzölligen (12,7 mm) Schraube *M* bewegt werden. Diese Schraube und die Welle *L* sind beide durch Kuppelungen *U* mit den Handgriffen *X* und *K* verbunden, welche beide eine ge-



Figur 1.

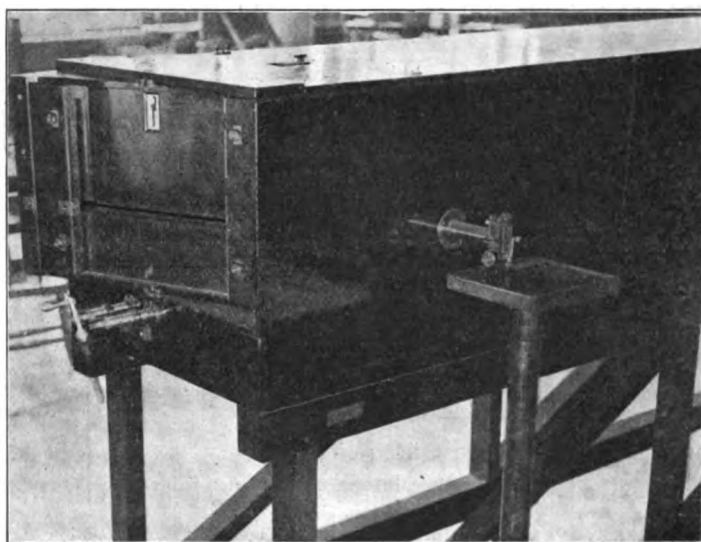
Photographie des Gitterwagens und der Schienen.

teilte Trommel und eine Marke tragen, die auf einer Schraube von 1 mm Ganghöhe läuft und an einer Millimeterskala entlang gleitet. Die Trommel, welche dazu dient, das Gitter zu drehen, ist in 100 Teile geteilt, während die andere in 10 Teile geteilt ist.

Die umgebenden Holzwandungen *X* sind doppelt auf nahezu die ganze Länge, der leere Raum zwischen den zwei Wänden von 37 mm ($1\frac{1}{2}$ "') ist mit Schlackenwolle ausgefüllt. Die äußeren Abmessungen sind: Länge 337 cm (11' 1"), Breite 63 cm (25") und die Höhe 56 cm (22"). Ein langer, an der Decke der Kiste gerade über den Schienen befindlicher Deckel ermöglicht es, das Gitter zu erreichen. Eine Reihe von fünf Diaphragmen *D* ist zwischen Gitter und Kamera angeordnet. Diese vermeiden, daß das Licht der anderen Ordnungen, das die Flächen der Wandungen trifft, die photographischen Platten verschleiert. Die Öffnungsweite der Dia-

phragmen ist 10 cm (4') und wechseln in der Breite, so daß sie den Durchgang des Lichtes nicht stören. *F* ist die Vorderseite der Kamera, die um zwei starke Zapfen *V* drehbar ist. Der untere Zapfen ist an einem Vorsprung 10 cm über dem Boden der Kiste befestigt. Unter diesem Vorsprunge befinden sich die beiden Führungen, die das Gitter bewegen. Diese Zapfen sollen sich möglichst in der Ebene der Schicht der photographischen Platte befinden.

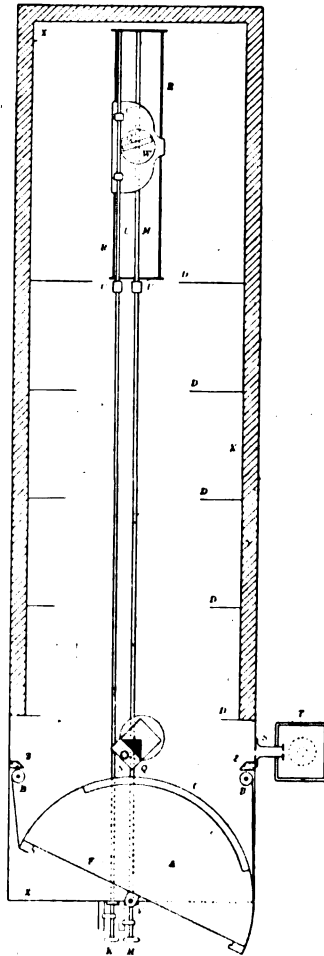
An den Ecken der Kamera vorn sind lichtsichere Jalousien



Figur 2.
Kamera-Ende.

angebracht, die mittels federnder Rollen *B* straff gezogen werden. Anschläge von Holz *Z* sind hinter den Rollen angeordnet, um zu vermeiden, daß Licht eintritt. Drei halbkreisförmige Scheiben, um die die Jalousien arbeiten, sind an der inneren Seite der Kamera befestigt; die obere und untere von diesen arbeiten in Berührung mit der Decke bzw. mit dem Boden der Kiste, während die dritte sich mitten zwischen ihnen und gerade über dem Schlitz, in der Kamera vorn, befindet. Genügende Höhe muß in der Kamera vorn über dem Schlitz freigehalten werden, um den Verschuß vor der Kassette öffnen zu können. Die obere halbkreisförmige Scheibe

trägt längs der Rundung eine flache Millimeterskala, sichtbar durch ein kleines Fenster in der Decke der Kiste. Ein Bolzen geht ferner durch die Decke, mittels dessen mit einer Klemme die Kamera in



Figur 3.

einer Lage festgestellt werden kann. Zwei abnehmbare Backen an der Kamera vorn nehmen die Kassetten auf, die sich mit Platten von je $45 \times 7,5$ cm ($18'' \times 3''$) oder $130 \times 6,3$ cm ($12'' \times 2\frac{1}{2}''$) laden lassen können. Die Kassetten sind so konstruiert, daß sie die Platten in fokaler Krümmung halten; besonders dünne Platten, ungefähr

1 mm stark, werden gebraucht. Sie gestatten das Biegen. Die Kassetten sind in der Kamera mittels Anschlägen an beiden Seiten festgehalten.

Der Spalt ist nach der Art Rowlands gefertigt und an einer Seite der Kiste gerade in der Ebene der Mittellinie des Gitters angeordnet. Das Licht fällt vom Spalt auf ein total-reflektierendes Quarzprima mit 3,2 cm ($1\frac{1}{4}$ ") hohen und 2,5 cm (1") breiten Flächen. Der Abstand des Spaltes vom Prisma sollte nahezu gleich der Entfernung des Prismas von den Zapfen sein, um die sich die Kamera dreht. Das Prisma ist auf einem Tische festgekittet, der von einer am Boden der Kiste befestigten Säule getragen wird. Mittels einer Stellschraube *N*, erreichbar durch ein handgroßes Loch an der Seite der Kiste gegenüber dem Spalt, kann der Tisch um eine horizontale Achse parallel der Hypothenuse des Prismas geneigt werden. Der Tisch gestattet ferner eine Drehung um eine vertikale Achse.

Figur 1 ist eine Photographie des Wagens und der Schienen. Die Länge der Schienen beträgt 106 cm (3' 6"). Die Länge der Bahn ist 76 cm (2' 6"). Figur 2 gibt eine allgemeine Übersicht von dem Kamera-Ende des Instrumentes. Das Instrument ist in passender Höhe über dem Fußboden durch einen starren Holzunterbau getragen, der auf Beton-Fundamentsäulen ruht; diese sind wieder ganz unabhängig von den Fundamentsäulen des Gebäudes. Unter dem Spalt befindet sich ein kleiner Tisch (zu sehen bei *T* in Figur 3), getragen, nicht zusammenhängend mit dem anderen, von einem auf dem Fußboden befindlichen Ständer. Auf diesem Tisch kann ein „Vergleichs-shutter“ (Comparison Shutter, Vergleichsverschluß) oder eine Absorptionslösung aufgestellt werden.

Da der Astigmatismus, ausgenommen in der ersten Ordnung, zu groß ist, um die Anwendung eines Vergleichsverschlusses außen am Spalt zu gestatten, ist ein zweiter Vergleichsverschluß innerhalb des Instrumentes gerade vor der photographischen Platte vorgesehen. Dieser kann mittels eines kleinen Knopfes betätigt werden, der sich in einem Schlitze nahezu am oberen Ende der Kameraseite auf und ab bewegt und an verschiedenen Marken festgehalten werden kann. Der Verschluß besteht aus einer dünnen Ebonitplatte und ist so leicht wie möglich gearbeitet. Er hat einen 2,5 cm (1") weiten Schlitz, der einen ungehinderten Blick auf das Spektrum gestattet, und ferner einen 6,3 mm ($\frac{1}{4}$ ") breiten Schlitz, der in drei um je 5 mm ($\frac{3}{16}$ ") in der Höhe verschiedene Stellungen gebracht

werden kann. Der Verschluss ermöglicht es ferner, den Schlitz in der Kamerawand vollkommen zu schließen, um Staub fern zu halten, wenn das Instrument nicht in Gebrauch ist.

Es ist natürlich möglich, daß der Gebrauch eines solchen Vergleichsverschlusses eine kleine Verschiebung zwischen einem Spektrum und dem Vergleichsspektrum herbeiführen kann; indes an einem halben Dutzend Spektren, die zur Prüfung aufgenommen wurden, konnte solch eine Verschiebung nicht wahrgenommen werden. Wenn solch eine Verschiebung eintreten sollte, so könnte sie immer bestimmt werden, und zwar ließe sich das dadurch ermöglichen, daß man eine andere Platte belichtet, bei der die beiden Spektren direkt superponiert werden ohne den Vergleichsverschluss.

Das Mikrometerokular.

Das Instrument ist mit einem Mikrometerokular versehen, das auf einem Holzrahmen montiert ist, und wie die Kassette an der Kameraseite eingesetzt wird. Wird dieses Okular gebraucht, so wird die Kamera rechtwinklig zu den Längswänden der Kiste eingestellt. Es können damit visuelle Beobachtungen einzelner Linien sehr bequem ausgeführt werden, oder es kann die Entfernung zweier benachbarter Linien gemessen werden, wenn es nicht erwünscht ist, dieselben photographisch festzulegen. Für die Beobachtung am Okular kann leicht durch Drehen beider Handgriffe das ganze sichtbare Spektrum in den Gesichtskreis gebracht und geprüft werden. Mit diesem Okular lassen sich sehr bequem Beobachtungen und auch Messungen des Zeemaneffektes ausführen.

Es kann leicht gezeigt werden, daß der Wert eines Teilstriches der Trommel des Mikrometerokulars einen konstanten Wert in Wellenlängen für irgend eine Lage in dem Spektrum hat. Nennen wir i den Einfallswinkel und θ den Brechungswinkel, der nahezu gleich i ist, so haben wir:

$$N \cdot m \cdot \lambda = \sin i + \sin \theta$$

wo N die Zahl der Teilstriche auf den Zentimeter und m die beobachtete Ordnung ist.

Dann ist

$$N \cdot m \cdot d\lambda = \cos \theta d\theta = \cos i \cdot d\theta.$$

Wenn r die Entfernung des Okulars vom Gitter und ds die

anschließende Entfernung zweier Linien in dem Okular ist, so haben wir

$$d\theta = \frac{ds}{r}.$$

Nun ist

$$r = R \cdot \cos i,$$

wo R den Krümmungsradius des Gitters bedeutet. Dann erhalten wir

$$ds = R \cdot N \cdot m \cdot d\lambda,$$

was zeigt, daß die Skala des Okulars $\frac{ds}{d\lambda}$ konstant ist in einer gegebenen Ordnung.

Bei Gebrauch dieses Okulars kann die Differenz der Wellenlänge von benachbarten Linien mit einem wahrscheinlichen Fehler von nur 2 oder 3 Hundertstel einer Å.-E. in der ersten Ordnung gemessen werden.

Es sind Kurven konstruiert worden, aus denen die Wellenlänge einer Linie in dem Okular zu einer oder zwei Å.-E. genau nach den Ablesungen an der zur Drehung des Gitters dienenden Trommel ermittelt werden können. Eine zweite Kurve auf demselben Diagramm zeigt die Stellung der anderen Trommel, für welche das Spektrum im Brennpunkt ist.

Einstellung.

Eine Bogenlampe wird in einer Entfernung von einigen Fuß von dem Spalt aufgestellt, und zwar so, daß das auf den Spalt fallende Licht horizontal ist und in rechtem Winkel zur Seite der Kiste einfällt. Eine Linse wird dann aufgestellt, um ein Bild des Bogens auf den Spalt zu werfen. Es hat sich als zweckmäßig herausgestellt, diese Linse [eine achromatische Glaslinse von $2\frac{1}{2}$ " (6,3 cm) Apertur und 12" (30 cm) Brennweite] auf Schienen zu montieren, die parallel dem Wege des Lichtes laufen, und die Bogenlampe auf Schienen, rechtwinklig dazu. Für Arbeiten im Ultraviolett wird ein Konkavspiegel aus Spiegelmetall von 5,7 cm ($2\frac{1}{4}$ "') Öffnung und 24 cm (9"') Brennweite angewandt, da eine Quarzlinse kein achromatisches Bild erzeugt. Dieser Spiegel ist gleichfalls auf Schienen montiert und bei Gebrauch desselben wird die Bogenlampe genügend außerhalb der Kollimationslinie aufgestellt,

um zu vermeiden, daß direkt Licht vom Bogen durch den Spalt auf das Gitter fällt.

Der untere Rand des Schlitzes in der Kamera sollte gerade so hoch sein, wie der Mittelpunkt des Gitters, und die obere Fläche des Quarzprismas sollte sich ein wenig darunter befinden, so daß man einen ungestörten Blick auf das Gitter vom Schlitz der Kamera aus haben kann. Man muß Sorge tragen, daß, wenn Schienen und Wagen in der Kiste befestigt sind, die Achse, um die das Gitter sich dreht, vertikal ist. Dies läßt sich mittels einer kleinen Libelle prüfen, die sich gerade auf dem Schneckenrade befindet.

Nachdem die Lage der Bildlinse fixiert ist, wird das total reflektierende Quarzprisma durch Neigen und Drehen um die vertikale Achse so eingestellt, daß der reflektierte Lichtstrahl das Gitter symmetrisch bedeckt. Das Gitter muß nun so nivelliert werden, daß das Spektrum sich in der richtigen Höhe in dem Gesichtsfelde, und zwar in allen Ordnungen befindet. Dies läßt sich leicht dadurch erreichen, daß man zuerst die beiden Einstellschrauben hinter dem Gitter einstellt, so daß die Spektren zu beiden Seiten der senkrechten Mittellinie in derselben Höhe im Okular erscheinen, und ferner, daß man die vordere Einstellschraube so einstellt, bis eins von ihnen die richtige Höhe zeigt.

Das Instrument wird, wie folgt, für Photographie auf die richtige Brennweite eingestellt. Die Handhabe *K* wird gedreht, bis sich die gewünschte Region im Gesichtsfelde befindet. Das Gitter wird dann mittels der anderen Handhabe genähert, bis man sieht, daß die Linien in der Mitte des Gesichtsfeldes bei Beobachtung mit einer Lupe sich annähernd richtig im Brennpunkt befinden. Nach der Ablesung bei *K* kann, wenn das Zentralbild in die Mitte des Gesichtsfeldes gebracht ist, die Neigung des Gitters zum einfallenden Lichte gefunden werden, denn die Zahl der Zähne des Schneckenrades ist bekannt. Die Kamera wird dann mittels ihrer Skala auf diesen Neigungswinkel eingestellt, die erforderliche Skalenzahl ist gegeben durch Addieren der Ablesung für Drehung Null zu dem Produkt aus dem Neigungswinkel des Gitters in Bogenteilen und dem Radius der Skala. Die letzte Einstellung des Brennpunktes muß nun durch Photographie bewirkt werden. Eine Serie von etwa $\frac{1}{2}$ Dutzend Photographien wird auf einer einzelnen Platte hergestellt, während indes das Gitter zwischen jeder Aufnahme um etwa 1,27 mm ($\frac{1}{20}$ ") vorgerückt wird, dann liegen die ausgewählten Stellungen zu beiden Seiten des annähernden, beobachteten Brennpunktes. Das

Spektrum, das die Linien in der Mitte des Feldes in bestem Fokus zeigt, gibt die Stellung des Gitterwagens, während aus den Stellungen, in denen sich die Enden der Platte in Fokus befinden, die an der Drehung anzubringende Korrektion ausgerechnet werden kann. Es muß daran erinnert werden, daß der Brennpunkt zweimal so schnell wie das Gitter sich fortbewegt. Wenn δ die Differenz im Fokus zwischen der Mitte und dem Ende der Platte ist, $2a$ ihre Länge und r der Halbmesser der Skala, die die Kameradrehung angibt, so ist die Korrektion, die an der Skalaablesung anzubringen ist $\frac{r \cdot \delta}{a}$.

Die Ablesungen dieser drei Stellungen zusammen mit dem Werte der erhaltenen Wellenlängen werden dann tabellarisch zusammengestellt, und um in Zukunft in dieser Region irgend ein Spektrum zu photographieren, ist es nur nötig, die drei zusammengestellten Ablesungen auf den diesbezüglichen Skalen einzustellen: dann ist das Instrument in Fokus. Eine Serie von auf obigem Wege erhaltenen Fokusplatten wird für die verschiedenen Ordnungen hergestellt, und die Ergebnisse tabellarisch festgelegt. Nach diesen Tabellen kann das Instrument in einigen Sekunden für jede gewünschte Region eingestellt werden. Daher ist das Instrument kaum weniger bequem im Gebrauch, als die Aufstellung nach Rowland, da die für Herstellung der Fokusplatten anzuwendende Arbeit nicht bedeutender ist, als die zur Einstellung der Rowlandschen Anordnung erforderliche.

(Fortsetzung in Heft 5.)

Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie

X. Band.

1911.

Heft 5.

Über eine neue Konkavgitter-Anordnung.

Von

Albert Eagle.

(Übersetzt aus *Astrophys. Journ.* 1910, 120 von Dr. L. Glaser in London.)

Mit 6 Figuren und 1 Tafel.

(Fortsetzung aus Heft 4.)

Vorteile der vorliegenden Anordnung.

In Vergleich mit der Rowlandschen hat die vorliegende Anordnung folgende Vorteile.

1. Der Raum, der von ihr eingenommen wird, ist sehr gering.
2. Ein verdunkelter Raum ist nicht notwendig.
3. Sie ist sehr viel billiger als die Rowlandsche Aufstellung. Wenn sie besonders gut ausgeführt und mit allen erwünschten Zutaten versehen ist, würden die Kosten nur die Hälfte der der letzteren betragen.
4. Spektre zu beiden Seiten von der Normalen können mit gleicher Leichtigkeit gebraucht werden: ein Punkt von gewisser Bedeutung, da es vorkommen kann, daß das beste Spektrum der dritten Ordnung auf der entgegengesetzten Seite von dem besten Spektrum der ersten Ordnung liegt.
5. Alles befindet sich auf derselben Achse, daher ist große Starrheit gewährleistet. Äußere Erschütterungen würden suchen, das Instrument im Ganzen zu bewegen, eher als nur einen Teil, und folglich würden solche Erschütterungen die Definition der Linien nicht beeinflussen.
6. Eine ein wenig verstärkte Dispersion wird erhalten, besonders in den höheren Ordnungen. Aus dem Abschnitt über das Mikrometerokular läßt sich ersehen, daß die Skala des Spektrums in dem Okular

$$\frac{ds}{d\lambda} = R \cdot N \cdot m$$

ist. Wenn dies auf eine Platte projiziert wird, die um den Winkel i geneigt ist, dann ist die Skala:

$$\frac{R \cdot N \cdot m}{\cos i}.$$

Die Skala bei Rowlands Anordnung ist $R \cdot N \cdot m$ durchweg. Keine Steigerung der theoretischen Auflösungskraft ist dadurch erhältlich.

7. Es können höhere Ordnungen erreicht werden, als mit Rowlands Anordnung. Mit Benutzung der vorigen Bezeichnung ist, wenn Licht unter einem Winkel i auffällt, die Wellenlänge des längs der Normalen gebeugten Lichtes

$$\lambda = \frac{\sin i}{N \cdot m},$$

während die Wellenlänge des wieder längs der Einfallslinie zurückgebeugten Lichtes

$$\lambda = 2 \cdot \frac{\sin i}{N \cdot m}$$

ist.

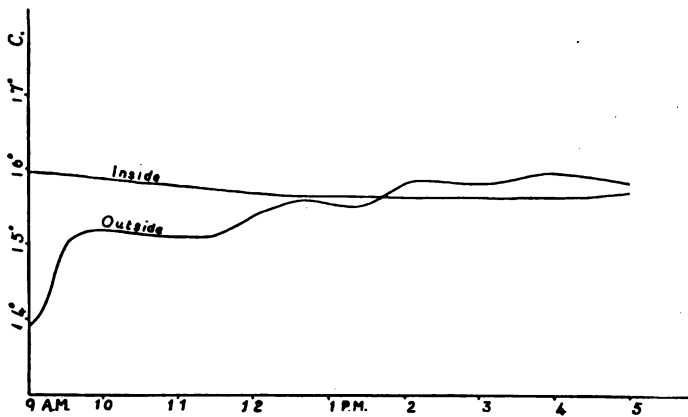
Daher kann dieselbe Wellenlänge in diesem Falle mit einem Einfallswinkel von 30° erreicht werden, wie bei streifendem Eintritt in dem vorigen Fall. Die beschriebene Anordnung ist bis zu einem Einfallswinkel von 40° brauchbar; die Grenze ist nur durch die Länge der Kassette gegeben. Diese würde länger gemacht worden sein, wenn man hätte daran denken können, daß die erhaltenen Spektre hell genug sein würden und sie so irgend welchen Wert besäßen, was sich auch tatsächlich herausstellte.

Die Brauchbarkeit dieser hohen Ordnungen mag man an den Photographien Taf. I sehen. Nr. 1 zeigt den Kopf der wohlbekanntten Cyanbande bei λ 3883, erhalten mit der fünften Ordnung bei einer Belichtung von 40 Minuten.³⁾ Eine absorbierende Lösung von Jod in Schwefelkohlenstoff in einem Glasgefäß wurde vor dem Spalt aufgestellt. Auf dem Originalnegativ sind Linien von nur 0,05 A.-E. Diff. deutlich aufgelöst.

8. Die Stetigkeit der Temperatur ist gesichert — ein Punkt von besonderer Notwendigkeit bei langen Belichtungen. Figur 4 zeigt die Veränderung der Temperatur innerhalb und außerhalb der Kiste während neun Stunden an einem Tage. Die wahre Temperatur innen war vermutlich konstanter als die durch das Thermometer angezeigte, weil dasselbe durch ein Loch in dem Deckel der Kiste eingesteckt war. Tafel V Nr. 3 zeigt einen Teil des Eisenspektrums

in der ersten Ordnung bei einer Belichtung von 40 Sekunden, darunter liegt dasselbe Spektrum, erhalten durch vier Belichtungen von je zehn Sekunden, ausgeführt in Abständen von je einer Stunde; keine besonderen Vorkehrungen waren getroffen, und andere Arbeiten wurden in dem Laboratorium wie gewöhnlich ausgeführt.

Bei einer 28-stündigen Belichtung, welche für die von der Flamme eines Meckebrenners erhaltenen Kohlenwasserstoffbanden gegeben war, wurden Linien von nur $0,15 \text{ \AA.-E. Diff.}$ aufgelöst. Die auflösende Kraft für eine kurze Belichtung würde $0,11 \text{ \AA.-E.}$ für ein Spektrum der ersten Ordnung gewesen sein, woraus berechnet werden kann, daß die Temperatur für $0,5^{\circ} \text{ C}$ während der Belich-



Figur 4.

tung tatsächlich konstant geblieben war, obwohl das Laboratorium nicht geheizt war von 5 Uhr nachmittags bis 7 Uhr morgens, und die dazwischenliegende Nacht kalt war.

9. 4) Die bequeme Anordnung des Spaltes.

Der Beobachter sitzt auf einem Stuhle vor dem Mikrometerokular, und kann mit der linken Hand leicht die Handgriffe verstellen, während seine rechte Hand den Spalt bedienen kann. Bekanntlich ist die Schärfe der Spektrallinien bei Anwendung eines Spektrographen mit Gitterdispersion wesentlich von der Stellung des Spaltes zu den Gitterfurchungen abhängig. Nur wenn die Gitterfurchungen und der Spalt vollkommen parallel zueinander sind, ist die Schärfe der Spektrallinien, besonders in den hohen Ordnungen gewährleistet. In der vorliegenden Anordnung ist es nun ein Leichtes, mittels der Mikrometerschraube den Spalt in dem kurzen Rohre

so einzustellen, daß die höchste Schärfe erreicht, also auch die obige Bedingung erfüllt ist. Ferner läßt sich auch leicht die Breite der Spaltöffnung regulieren, ein Punkt von wesentlicher Bedeutung, z. B. wenn sehr komplexe Spektren aufzulösen sind, was meistens der Fall bei Bandenspektren ist. Die ganze Einstellung des Spaltes ist in sehr kurzer Zeit beendet und läßt sich mit der Einstellung des Gitters bestens verbinden; auch wenn der Einfallswinkel des Lichtes sich ändert, bleibt für den Beobachter Bild und Spalt immer in gleicher Entfernung.

Der Astigmatismus eines Konkavgitters.

Einer der Hauptvorzüge der vorliegenden Anordnung ist die starke Reduktion des Astigmatismus besonders in den höheren Ordnungen, die dadurch viel brillanter wiedergegeben werden. Diese Reduktion ist so augenfällig, daß es wert erscheint, Beweise des Astigmatismus in beiden Fällen anzuführen, besonders, da keine kurzen Beweise gegeben worden sind.

Wir wollen die zu den Teilstrichen in jedem Punkte des Gitters senkrecht stehende Ebene die Haupteinfallsebene für diesen Punkt nennen. Wenn ein um einen Winkel α gegen diese Ebene geneigter Lichtstrahl auf das Gitter fällt, ist es klar, daß, da keine Wegdifferenz zwischen Strahlen, die auf verschiedene Teile desselben Gitterstriches fallen, auftritt, alle gebrochenen Lichtstrahlen ebenfalls um einen Winkel α gegen diese Ebene geneigt sein werden: das bedeutet, sie werden auf einem Konus von halbvertikalem Winkel $\frac{\pi}{2} - \alpha$ liegen. Der anscheinende Winkel β , zwischen dem einfallenden Lichtstrahl und der Hauptebene, steht, wenn in der Richtung des Schnittes dieser Ebene mit der Oberfläche des Gitters betrachtet, in folgender Beziehung zu α :

$$\tan \beta = \frac{\tan \alpha}{\cos i},$$

wo i der auf die Hauptebene projizierte Einfallswinkel ist. Wenn α und β klein sind, haben wir

$$\alpha = \beta \cdot \cos i.$$

Stellen wir uns ein Konkavgitter von dem Halbmesser R vor, angeordnet in Rowlands Art, und betrachten wir einen Lichtstrahl, der von einem Punkt im Zentrum des Spaltes auf die Teilstriche in der Höhe h über ihrer Mitte fällt. Wir mögen diesen

Teil des Gitters als ein Stück eines Plangitters betrachten, das um einen Winkel $\frac{h}{R}$ gegen die Vertikale geneigt ist. In Figur 5 mag SA einen auffallenden Strahl darstellen und PA die Spur der Haupteinfallsebene bei A ; P ist der Mittelpunkt der Krümmung des Gitters. Wir lassen AQ den gebrochenen Strahl sein. Die anscheinende Beugung des einfallenden Strahles gegen die Hauptebene ist:

$$\beta = \frac{AC}{CS'} - \frac{AC}{CP}.$$

Nun ist

$$CS' = GS \cdot \cos i = R \cdot \cos^2 i,$$

wenn i der Einfallswinkel ist. Dann ist:

$$\beta = \frac{h}{R} \left(\frac{1}{\cos^2 i} - 1 \right) = \frac{h}{R} \tan^2 i.$$

α , die wahre Beugung gegen die Hauptebene, ist $\beta \cdot \cos i$. Daher ist

$$\alpha = \frac{h}{R} \cdot \tan i \cdot \sin i.$$

Wenn der gebrochene Strahl senkrecht zur Gitterfläche ist, haben wir

$$\frac{QP}{AP} = \alpha.$$

Dann ist

$$QP = \alpha R = h \cdot \tan i \cdot \sin i.$$

Wenn l die ganze Länge der Gitterteilung ist, so wird ein Punkt auf dem Spalt deshalb in eine Linie von der Länge

$$l \cdot \tan i \cdot \sin i$$

im Spektrum auseinandergezogen.

Betrachten wir nun den Astigmatismus des wieder zurück längs der Einfallslinie gebrochenen Lichtes. Wenn AT der gebrochene Strahl ist, so haben wir

$$\sphericalangle RAT = \sphericalangle SAR = \beta.$$

Dann ist

$$ST = 2\beta \times GS = \frac{2h}{R} \cdot \tan^2 i \cdot R \cdot \cos^2 i = 2h \cdot \sin^2 i.$$

So wird mithin das Bild eines Punktes auf dem Spalt in eine Linie von der Länge

$$2l \cdot \sin^2 i$$

in dem Spektrum auseinandergezogen werden.

Nun ist bei Rowlands Anordnung

$$\sin i = N \cdot m \cdot \lambda,$$

mit den vorherigen Bezeichnungen ist der Astigmatismus daher

$$\frac{N^2 \cdot m^2 \cdot \lambda^2 \cdot l}{\sqrt{1 - N^2 \cdot m^2 \cdot \lambda^2}},$$

während bei der gegenwärtigen Anordnung

$$2 \sin i = N \cdot m \lambda$$

ist, und der Astigmatismus daher

$$\frac{N^2 \cdot m^2 \cdot \lambda^2 \cdot l}{2},$$

was, wie beobachtet, immer weniger als die Hälfte des Wertes bei Rowlands Anordnung ist.

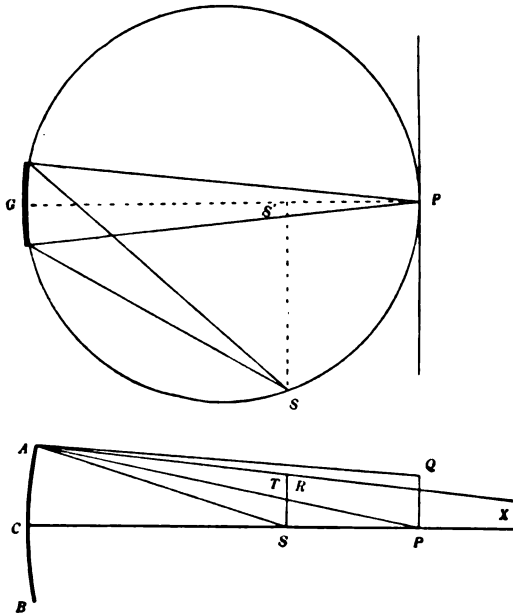
Die folgende Tabelle gibt einen Vergleich der Einfallswinkel und des Astigmatismus für die Wellenlänge λ 5500 in den ersten fünf Ordnungen mit einem Gitter von 15020 Linien auf den Zoll.

Ordnung	Rowlands Anordnung		Gegenwärtige Anordnung	
	Einfallswinkel	Astigmatismus	Einfallswinkel	Astigmatismus
Erste	18° 59'	0,112 l	9° 22'	0,053 l
zweite	40° 35'	0,557 l	18° 59'	0,212 l
dritte	77° 20'	4,34 l	29° 12'	0,476 l
vierte	unmöglich	—	40° 35'	0,876 l
fünfte	unmöglich	—	54° 23'	1,321 l
für $m \lambda = 16,911$	90° 0'	∞	30° 0'	0,5 l

In Hinsicht auf die Tatsache, daß das Konkavgitter manchmal wegen der Verminderung der Helligkeit (verursacht durch den Astigmatismus) verworfen wird, sollte beobachtet werden, daß, solange als die Länge des beleuchteten Spaltes den Astigmatismus übertrifft, die Helligkeit des mittleren Teiles des Spektrums dadurch ganz unbeeinflusst bleibt; aber wenn sie kleiner ist, so ist die Helligkeit direkt proportional der Länge des beleuchteten Spaltes und umgekehrt proportional dem Astigmatismus. Daher ist, wie die Tabelle zeigt, ein bedeutender Gewinn an Helligkeit in den höheren Ordnungen bei der vorliegenden Anordnung im Vergleich mit der Rowlandschen gesichert. Wenn die Bildlinse so ausgeführt ist, daß sie dreifach vergrößert, so ist es im allgemeinen möglich, 10 bis 15 mm des Spaltes so zu beleuchten, daß im Ganzen die beiden

ersten Ordnungen, durch den Astigmatismus unvermindert an Helligkeit, wiedergegeben werden. Die Intensität des einen der Spektren der vierten Ordnung ist so, daß ungefähr bei λ 3800 eine ziemlich stark belichtete Aufnahme des Eisenbogens in drei Minuten erhalten werden kann.

Bekanntlich kann ein stigmatisches Spektrum mit einem Konkavgitter erhalten werden, wenn der Schirm anstatt dicht vor dem Spalt in einiger Entfernung vor ihm aufgestellt wird. Um diese Stellung für die vorliegende Anordnung zu finden, beobachten wir, daß bei Punkt X AT verlängert CP schneidet (Fig. 5).



Figur 5.

Nun ist

$$\sphericalangle TXS = \sphericalangle ASC - \sphericalangle SAX$$

oder

$$\frac{TS}{SX} = \frac{AC}{GS} - \frac{TS}{GS}$$

das bedeutet

$$\begin{aligned} \frac{2h \cdot \sin^2 i}{SX} &= \frac{h}{R \cdot \cos i} (1 - 2 \sin^2 i) \\ \therefore SX &= \frac{2R \cdot \sin^2 i \cdot \cos i}{1 - 2 \sin^2 i} \\ &= 2Ri^2 \end{aligned}$$

annähernd, wenn i klein ist.

Mit dem vorliegenden Gitter kann das Spektrum bei $\lambda 5500$ in der ersten Ordnung stigmatisch gemacht werden, wenn man den Schirm in einer Entfernung von 17 cm (6,7") gegenüber dem Spalt aufstellt. Es ist nicht ratsam, die Methode anzuwenden, wenn der Abstand dies stark überschreitet, wegen des Lichtverlustes. Die Methode ist gelegentlich von Wert, wenn zum Beispiel das Spektrum von verschiedenen Regionen einer Lichtquelle gewünscht wird. Das Bild der Lichtquelle ist dann im Brennpunkt nicht auf dem Spalt, sondern in dem erforderlichen Abstand ihm gegenüber. Die Entfernungen, die notwendig sind, um ein stigmatisches Spektrum zu erhalten, sind annähernd dieselben wie bei der Rowlandschen Anordnung.

In Hinblick auf die ziemlich vorwaltende Ansicht, daß das Konkavgitter in Rowlands Art gebraucht werden muß, um die beste Definition zu erhalten,⁵⁾ mag hervorgehoben werden, daß theoretisch die Definition in dem vorliegenden Fall ein wenig mehr vollkommen ist, als bei Rowland, indes ist in diesen beiden Fällen der Punkt nicht von großer praktischer Bedeutung, da die Wegfehler zu klein sind, um die Definition in besonderer Weise zu beeinflussen. Es kann gezeigt werden,⁶⁾ daß, wenn Licht in einem Winkel θ auf ein Konkavgitter von wahrer Kugelform auffällt, der Wegfehler des Lichtes, das auf die Seiten des Gitters fällt, gegen das, das auf seine Mitte fällt, gleich ist

$$\frac{b^4}{8 R^3} \sin \theta \operatorname{tang} \theta,$$

wo $2b$ die Breite der geteilten Fläche und R der Krümmungsradius ist. Bei der Rowlandschen Aufstellung haben wir keinen Wegfehler beim gebeugten Licht, da es nach dem Mittelpunkt der Krümmung konvergiert, daher stellt der obige Ausdruck den gesamten Wegfehler dar. In dem vorliegenden Falle, wo das Licht längs der Einfallslinie zurückkehrt, wird der Wegfehler zweimal so groß sein, aber wenn dieselbe Spektrumlinie mit dem halben Werte von $\sin \theta$ und daher auch mit dem halben Werte von $\operatorname{tang} \theta$ erhalten wird, so ist ersichtlich, daß der Wegfehler für dieselbe Linie weniger als die Hälfte von dem der Rowlandschen Anordnung beträgt.

Nachteile der vorliegenden Aufstellung.

Gegenüber den vorhergenannten Vorteilen der vorliegenden Aufstellung im Vergleich mit der Rowlandschen sind folgende Nachteile anzuführen.

1. Das Instrument bleibt nicht automatisch im Fokus.

Wenn indes einmal die Serie der Einstellungsplatten aufgenommen worden ist, so ist die Arbeit der Wiedereinstellung des Instrumentes für eine beliebige Region praktisch gleich Null, da wir nur drei bekannte Ablesungen auf den entsprechenden Skalen einzustellen haben. Wenn die Regionen der Fokusplatten sorgfältig gewählt worden sind, so wird selten der Fall eintreten, daß eine Region nicht mit der verlangten zusammenfällt. Sollte der Fall eintreten, so müßte entweder für die in Frage stehende Region eine besondere Fokusplatte aufgenommen oder die Skalaablesungen der verschiedenen Fokusplatten in großem Maßstabe auf Millimeterpapier aufgetragen werden; dann sind die gewünschten Ablesungen aus den Kurven erhältlich. Ein anderer Weg wäre das Aufsuchen der Korrektionsglieder, die an den Stellungen der besten Fokusplatte für die theoretisch erforderliche Region angebracht werden. Diese sind leicht zu erhalten. Wenn i die Neigung der Kamera — es ist dieselbe wie die des Gitters — ist, so beträgt der Abstand zwischen Gitter und Kamera $R \cdot \cos i$, während die Wellenlänge in der Mitte der Platte

$$\lambda = \frac{2 \sin i}{N \cdot m}$$

ist.

Dann wird die Änderung von δi nach i die Wellenlänge in der Mitte der Platte um

$$\delta \lambda = \frac{2 \cdot \cos i \delta i}{Nm}$$

verändern, während die Änderung des Abstandes von Kamera und Gitter notwendigerweise

$$R \cdot \sin i \cdot \delta i$$

beträgt.

Der Winkel i für das Gitter ist leicht erhältlich, da wir die vorher bestimmte Ablesung für den Punkt kennen, wo das zentrale Bild in die Mitte des Gesichtsfeldes reflektiert ist.

Aus dem Wechsel der Wellenlänge, die von der nächsten Standardstellung gefordert wird, läßt sich δi berechnen und daraus

$$R \cdot \sin i \cdot \delta i,$$

die erforderliche Verschiebung des Gitterwagens. Der in der Formel gebrauchte Wert von i sollte genau dem Wert von i für eine Stellung in der Mitte zwischen der gewünschten Region und der der nächsten Fokusplatte entsprechen. In Gebieten, die auf diese Art in den

Brennpunkt gebracht wurden, haben wir dieselbe Vollkommenheit der Definition, wie in den Standardstellungen, uns gesichert.

2. Ein anderer Nachteil der neuen Aufstellung ergibt sich, wenn photographische Platten von minderwertigem Glase verwendet werden, weil das Licht nicht senkrecht zur Platte auffällt. i sei der Einfallswinkel; dann ist klar, daß eine Ortsverschiebung um die Länge h eine dort auftretende Linie um $h \cdot \text{tang } i$ verschieben wird. Solche Verschiebungen werden durch eine unregelmäßige Fehlerkurve entdeckt, wenn die Wellenlängen bestimmt werden. Es ist indes nicht schwierig, Platten zu erhalten, die solche bemerkbaren Fehler nicht besitzen, und bei einem Satz von Platten, die zu beanstanden waren, konnte man deutlich, wenn man schräg über die Oberfläche sah, finden, daß diese unregelmäßig war.

Doch ist dies nicht ein Nachteil, der besonders dem vorliegenden Spektrographen eigen ist, da bei vielen gebräuchlichen Instrumenten die Platte beträchtlich gegen das einfallende Licht geneigt ist, und zwar kommen Winkel von über 60° in manchen Fällen vor.

3. Ein dritter Nachteil ist, daß das Spektrum nicht ganz normal ist. Doch ist das nicht so nachteilig, wie auf den ersten Anschein vermutet werden könnte. Die größte Abweichung zwischen den wahren Wellenlängen und der mittels einer linearen Interpolationsformel berechneten beträgt nur 0,2 A.-E., wenn man ein Gebiet von 7,6 cm ($3''$) im Grün der ersten Ordnung mißt. Solch eine Abweichung gestattet im allgemeinen die Anwendung einer einfachen, linearen Interpolationsformel zwischen zwei Standards und ermöglicht es, eine Fehlerkurve zu konstruieren, die die Differenz zwischen berechneter und wahrer Wellenlänge an intermediären Standardlinien zeigt. Aus dieser Kurve kann die an der unbekanntenen Wellenlänge anzubringende Korrektion entnommen werden. In allen Fällen der Bestimmung genauer Wellenlängen, sogar wenn man die Rowlandsche Anordnung benutzt, sollte solch eine Fehlerkurve konstruiert werden, um zufällige Fehler von Ablesungen an Standardlinien, mit denen die Gleichung ausgerechnet wurde, zu entdecken und zu beseitigen. So weit dann bedeutet die Tatsache daß das Spektrum nicht normal ist, keinen wesentlichen Unterschied.

Wenn es indessen erwünscht ist, eine einheitliche Auswertung über ein weiteres Gebiet zu haben, ist es das beste, eine Formel von dem Typ

$$\lambda = a + b s + c s^2$$

zu benutzen, welche das Spektrum mit derselben Genauigkeit darstellt, wie die lineare Formel in Rowlands Anordnung.

λ_1 , λ_2 und λ_3 seien die Wellenlängen von drei Linien, aus denen es möglich ist, die Konstanten der obigen Gleichung zu bestimmen, und s_1 , s_2 und s_3 seien die Skalaablesungen; die zweite sollte ungefähr in der halben Entfernung zwischen der ersten und der dritten liegen. Die folgende Auflösung ist vielleicht die vorteilhafteste zum Gebrauch:

$$\lambda = \left\{ a - \frac{e}{4} (s_1 - s_3)^2 \right\} + b s + e (s - s_m)^2,$$

wo

$$b = \frac{\lambda_1 - \lambda_3}{s_1 - s_3}, \quad a = \lambda_1 - b s_1,$$

$$e = \frac{\lambda_2 - a - b s_2}{(s_2 - s_1)(s_2 - s_3)}$$

und

$$s_m = \frac{s_1 + s_3}{2}$$

ist.

In dieser Form eignen sich die Konstanten zur logarithmischen Berechnung, während der letzte Ausdruck, der klein ist, sich in dieser Form sehr bequem mit einem Rechenstab auswerten läßt, der im allgemeinen sich als genau genug erweist. Für die Auswertung der ersten zwei Ausdrücke von λ benutze ich gewöhnlich eine Rechenmaschine. Es ist ersichtlich, daß die bei Benutzung obiger Formel extra — da man es nicht mit einem normalen Spektrum zu tun hat — aufzuwendende Arbeit sehr gering ist.

Sogar wenn diese Gleichung gebraucht wird, sollte doch noch eine Fehlerkurve wie vorher mittels zwischenliegender Standards konstruiert werden.

Es mag gezeigt werden, daß, wenn die Platte, auf der das Spektrum photographiert wird, in einem Kreise vom Radius R anstatt in einem vom Durchmesser R gebogen wird, das erhaltene Spektrum so normal ist, wie das mit der Rowlandschen Aufstellung erhaltene. Daher können die, welche ein normales Spektrum als Notwendigkeit erachten, die gegenwärtige Aufstellung nicht aus diesem Grunde verwerfen, da das Spektrum auf einer Platte erhalten werden kann, die weder so stark gebogen werden muß, wie notwendig ist, um in die Fokalkurve zu passen, noch so schnell außer Fokus kommt wie eine flache Platte.

Diese große Abhängigkeit des Dispensionsgesetzes in dem Spektrum von der Form der Platte läßt sich leicht wie folgt zeigen.

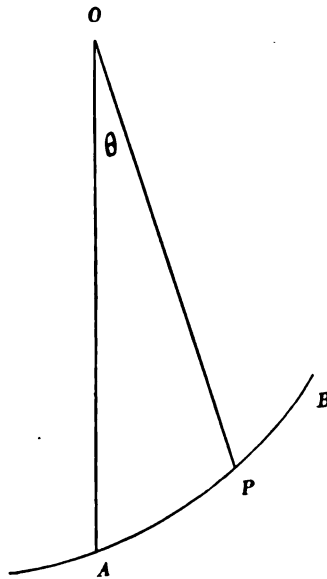
Wir haben

$$\sin i + \sin(i + \Theta) = N \cdot m \lambda,$$

wo $i + \Theta$ der Brechungswinkel ist. Daher ist

$$\begin{aligned} \frac{d\Theta}{d\lambda} &= \frac{N \cdot m}{\cos(i + \Theta)} = \frac{Nm}{\cos i} \{1 + \Theta \operatorname{tang} i\} \\ &= \frac{N \cdot m}{\cos i} \left\{1 + \frac{s}{R} \cdot \operatorname{tang} i\right\} \end{aligned}$$

annähernd, da, wenn die Platte sich sehr nahe dem Fokuskreise an-



Figur 6.

paßt, Θ noch sehr nahe gleich $\frac{s}{R}$ ist, wo s die Entfernung irgend einer Linie von der Mitte der Platte bedeutet; z. B. $s = 0$ entspricht $\Theta = 0$.

Nun ist

$$\frac{ds}{d\lambda} = \frac{ds}{d\Theta} \cdot \frac{d\Theta}{d\lambda}.$$

Die Bestimmung von $\frac{ds}{d\Theta}$ ist eine rein geometrische Aufgabe. APB (Figur 6) möge die photographische Platte darstellen. Es sei

$AP = s$, $OP = r$, und $\sphericalangle POA = \theta$. Die Gleichung von APB , in Polarkoordinaten ausgedrückt, sei

$$r = a + b\theta + c\theta^2.$$

Wir erhalten dann

$$\begin{aligned} \frac{ds}{d\theta} &= \left\{ r^2 + \left(\frac{dr}{d\theta} \right)^2 \right\}^{\frac{1}{2}} \\ &= \left\{ a^2 + b^2 + (2ab + 4bc)\theta \right\}^{\frac{1}{2}}, \end{aligned}$$

annähernd. Schreiben wir für

$$a^2 + b^2 = A$$

und für

$$2ab + 4bc = B$$

dann ist

$$\frac{ds}{d\theta} = A^{\frac{1}{2}} + \frac{B}{2A^{\frac{1}{2}}}\theta,$$

annähernd.

In erster Annäherung erhalten wir daraus

$$s = A^{\frac{1}{2}}\theta.$$

Wenn wir dies einsetzen, und ferner die Werte von A und B dann erhalten wir

$$\frac{ds}{d\theta} = \sqrt{a^2 + b^2} \left\{ 1 + \frac{(ab + 2bc)}{(a^2 + b^2)^{\frac{1}{2}}} \cdot s \right\}.$$

Der Krümmungsradius der Platte bei A läßt sich mittels der üblichen Formel finden zu

$$\rho = \frac{(a^2 + b^2)^{\frac{3}{2}}}{a^2 - 2ac + 2b^2}.$$

Wenn wir dies anwenden, um c zu eliminieren, erhalten wir

$$\frac{ds}{d\theta} = \sqrt{a^2 + b^2} \left\{ 1 - \frac{b}{a} \left(\frac{1}{\rho} - \frac{2}{(a^2 + b^2)^{\frac{1}{2}}} \right) s \right\}.$$

Da die Platte sehr nahe mit der Fokuskurve zusammenfallen muß, mögen wir einsetzen:

$$a = R \cdot \cos i \quad \text{und} \quad \frac{b}{a} = -\tan i.$$

Dann ist

$$\frac{ds}{d\theta} = R \left\{ 1 + s \tan i \left(\frac{1}{\rho} - \frac{2}{R} \right) \right\}.$$

Folglich:

$$\frac{ds}{d\lambda} = \frac{R \cdot N \cdot m}{\cos i} \left\{ 1 + s \operatorname{tang} i \left(\frac{1}{\varrho} - \frac{1}{R} \right) \right\}$$

oder

$$\frac{d\lambda}{ds} = \frac{\cos i}{R \cdot N \cdot m} \left\{ 1 - s \operatorname{tang} i \left(\frac{1}{\varrho} - \frac{1}{R} \right) \right\}$$

entsprechend der Annäherung, mit der wir gearbeitet haben.

Daraus läßt sich ersehen, daß, wenn $\varrho = R$ ist, $\frac{d\lambda}{ds}$ unabhängig von der ersten Potenz von s ist und daher λ in Werten von s durch eine Gleichung von der Form

$$\lambda = a + bs + ds^3,$$

ausgedrückt werden kann, was zeigt, daß das Spektrum bei $s = 0$ normal ist. Wir bemerken ferner, daß der Koeffizient von s in dem Ausdruck für $\frac{d\lambda}{ds}$ gleiche Werte nur von entgegengesetzten Vorzeichen hat, wenn wir $\varrho = \infty$ und $\varrho = \frac{R}{2}$ machen. Das bedeutet: wenn wir Platten benutzen, die sich der Fokuskurve anpassen, wird der Koeffizient von s^2 in der Gleichung

$$\lambda = a + bs + cs^2$$

denselben Wert nur von entgegengesetztem Vorzeichen haben, den er für eine flache Platte hat. Dies wurde experimentell entdeckt, als zuerst gebogene Platten an Stelle der zuvor benutzten flachen angewandt wurden.

In der Rowlandschen Anordnung ist ebenso das Dispersionsgesetz beträchtlich von der Form der Platte beeinflusst. Zum Beispiel wird das Spektrum von dem normalen dreimal so stark abweichen, wenn eine flache Platte angewandt wird, als wenn eine gebogene Platte von passendem Radius gebraucht wird.

Wir haben in diesem Falle:

$$\sin \theta = N \cdot m (\lambda - \lambda_n),$$

wo θ der Einfallswinkel und λ_n die längs der Normalen gebrochene Wellenlänge ist. Für eine gebogene Platte ist $\theta = \frac{s}{R}$, wo s den Abstand irgend einer Linie von dem Mittelpunkt der Platte bedeutet.

Folglich ist

$$Nm(\lambda - \lambda_n) = \sin \frac{s}{R} = \frac{s}{R} - \frac{1}{6} \frac{s^3}{R^3} + \dots$$

Wenn im entgegengesetzten Falle eine flache Platte gebraucht wird, haben wir

$$\frac{s}{R} = \tan \theta$$

und folglich

$$Nm(\lambda - \lambda_n) = \frac{\frac{s}{R}}{\left(1 + \frac{s^2}{R^2}\right)^{\frac{1}{2}}} = \frac{s}{R} - \frac{1}{2} \frac{s^3}{R^3} + \dots$$

was zeigt, daß der Koeffizient von s^3 dreimal so groß ist als in dem vorigen Falle.

Wenn ein Spektrum durch die Gleichung

$$\lambda = a + b s + c s^2 + d s^3$$

dargestellt wird, so kann gezeigt werden, daß die Abweichung gegenüber einer linearen Formel für die Ablesungen s_1 und s_2 ist:

$$\Delta \lambda = \{c + d(s + s_1 + s_2)\}(s - s_1)(s_1 - s_2).$$

Daraus kann berechnet werden, daß, wenn eine 46 cm (18") lange, gebogene Platte mit einem 10 Fuß (305 cm) Konkavgitter in der Rowlandschen Anordnung angewandt wird, bei Gebrauch einer linearen Formel in einem Gebiete nahe einem Ende der Platte sich eine Abweichung von mehr denn 0,01 A.-E. von der wahren Wellenlänge ergeben wird, wenn das gemessene Gebiet 36 mm Länge überschreitet.

Ergebnisse mit einem Konkavgitter in vorliegender Anordnung.

Die Aufmerksamkeit ist bereits auf Tafel V Nr. 1 gerichtet worden, darstellend den Kopf der Cyanbande bei λ 3883, und zwar aufgenommen mit der fünften Ordnung als Illustration des Wertes höherer Ordnung als die, die gewöhnlich bei Rowlands Anordnung erhalten werden können. Tafel V Nr. 2 auf derselben Tafel stellt einen Teil des Eisenspektrums dar, aufgenommen mit dem anderen Spektrum fünfter Ordnung.

Die bei langen Aufnahmen gesicherte auflösende Kraft ist ebenso erwähnt worden, und es mag hier bemerkt werden, daß in dem Falle von vier superponierten, in Zwischenräumen von einer Stunde gemachten Aufnahmen das nahe Doublet, 0,118 A.-E. Differenz bei λ 4240 an den Spitzen der Linien auf dem Negative aufgelöst ist. Dieses Doublet ist stets in dem Spektrum erster Ordnung aufgelöst, abgesehen bei Überbelichtung oder wenn ein

besonders weiter Spalt angewandt wird. Dies ergibt eine tatsächlich auflösende Kraft von 36000, wohingegen die theoretische Reinheit bei der Breite des angewandten Spaltes (0,012 mm) nur 29000 beträgt. Diese Tatsache, daß eine höhere auflösende Kraft erhalten werden kann, als der theoretische Wert durch die gewöhnliche Formel gibt, ist auch durch andere Beobachter festgestellt worden.

In dem Spektrum fünfter Ordnung können Linien von nur 0,05 Å.-E. Differenz aufgelöst werden. Diese ist größer als der theoretische Wert, der ungefähr 0,03 ist; sie scheint durch die Genauigkeit der Gitterfurchungen begrenzt zu sein; 0,05 Å.-E. scheint indes ungefähr so viel zu sein, wie Rowland mit seinen größten Gittern aufzulösen imstande war. Wahrscheinlich ist ferner die Mehrzahl der Spektrallinien nicht einheitlich bis zu einer viel höheren Ordnung als diese.

Die vorliegende Art der Aufstellung und des Gebrauches eines Konkavgitters ist nicht bloß als eine mögliche Alternative der Rowlandschen anzusprechen, sondern vermutlich als die allerzweckmäßigste und passendste Aufstellung für alle Zwecke zu betrachten, da sie sich als fähig erweist, das Konkavgitter dem Gebrauche der allgemeinen Spektroskopie zuzuführen, während nichts von der hohen auflösenden Kraft und der ausgezeichneten Definition geopfert ist, die es so wertvoll für ganz feine Untersuchungen machen. Die vorliegende Anordnung macht einen kompakten Spektrographen möglich, mit dem sich nicht nur in dem sichtbaren Spektrum wie mit einem in Littrows Form aufgestellten Plangitter, sondern in dem gesamten Ultraviolett arbeiten läßt.

Die vorliegende Anordnung würde noch viel vorteilhafter für ein 21 Fuß (640 cm) Gitter sein, als für ein 10 Fuß (305 cm) Gitter.

Die oben beschriebene Aufstellung ist für das spektroskopische Laboratorium des „Imperial College of Science and Technology“ konstruiert worden. Der Autor schuldet Dank Professor Fowler, daß er seine Einwilligung gegeben hat, das Gitter in dieser Art aufzustellen, und ebenso Professor Callendar für die Bereitwilligkeit, mit der er dem Autor erlaubt hat, die Aufstellung unter seiner Leitung in der Werkstatt des College herstellen zu dürfen. Schließlich sagt der Autor Mr. W. Colebrook, dem Leiter der Werkstatt, Dank für die Sorgfalt und Aufmerksamkeit, die er bei der ganzen Arbeit gezeigt hat, und ferner für die wertvollen Ratschläge bei Teilen der Konstruktion, die Schwierigkeiten boten, deren erfolg-

reiche Überwindung wesentlich zu der Vollendung und dem Erfolge des vorliegenden Instrumentes beigetragen haben.

Die Aufstellung kann durch Ad. Hilger Ltd. 75 A. Camden Rd. London NW. bezogen werden.†)

Anmerkungen.

- 1) W. G. Duffield "The Effect of Pressure upon Arc Spectra". Phil. Trans. A. 208. 129. 1908.
- 2) Es findet sich kein Hinweis auf diese Methode der Gitteranordnung in Kaysers Handbuch der Spektroskopie.
- 3) Anmerkung des Übersetzers. Es ist vielleicht interessant, auf den Vergleich dieser Photographie mit dem Rowlandschen Sonnenatlas hinzuweisen. Ein Rowlandsches Gitter von nur 10 Fuß Krümmungsradius gibt mit hohen Ordaungen in manchen Wellenlängengebieten dieselbe Auflösung, wie sie Rowland nur mit seinen allergrößten Gittern hat erzielen können.
- 4) Anmerkung des Übersetzers.
- 5) „Rolands Anordnung vereinigt die Vorzüge einer guten Definition mit denen eines normalen Spektrums.“ Schuster, Optics p. 122.
- 6) Schuster, *ibid.* pp. 121. 122.
- 7) Anmerkung des Übersetzers entnommen dem neuesten Kataloge von Hilger.

Erklärung zu Tafel V.

- Nr. 1. Kopf der Cyanbande bei λ 3883. Fünfte Ordnung.
- Nr. 2. Eisenbogen. Fünfte Ordnung.
- Nr. 3. Eisenbogen. Erste Ordnung. Einfache Aufnahme.
- Nr. 4. Eisenbogen. Erste Ordnung. Vier superponierte Aufnahmen.

Über die ultraviolette Fluoreszenz des Benzols und einiger seiner Derivate.

Von

Ernest Dickson.

Mit 16 Figuren.

Die ultraviolette Fluoreszenz des Benzols ist zuerst von Stark¹⁾ beobachtet worden, der vier nach Rot zu laufende Fluoreszenzbanden erkannte, deren Kanten die Wellenlängen 2720 — 2800 — 2830 — 2920 Å.-E. hatten. In einer späteren, in Gemeinschaft mit R. Meyer²⁾ gemachten Arbeit, wurde Benzol und eine Reihe seiner Derivate untersucht, die Lage der Bandenkanten aber, wegen der geringen Dispersion des angewandten Spektrographen nur durch eine Fluoreszenz-Intensitätskurve dargestellt; außerdem wird eine Tabelle zum Vergleich der Grenzen der Absorption und Fluoreszenz gegeben.

Mit W. Steubing veröffentlicht Stark³⁾ später die graphisch dargestellten Fluoreszenzspektre von 44 Substanzen; er bemerkt in einigen Fällen bei der zur Fluoreszenzerregung nötigen Bestrahlung eine scheinbare Überführung der Substanzen in isomere Verbindungen, und schließt aus dem Vergleich der Fluoreszenz- und Absorptionsspektre von Benzol, Naphtalin und Anthrazen eine Koinzidenz der Absorption mit der Fluoreszenz, wenigstens in dem nach längeren Wellen zu liegenden Teil des Spektrums.

In einer Arbeit von Ley und Engelhardt,⁴⁾ wo 157 Substanzen auf Fluoreszenz untersucht wurden, sind nur Messungen für die Enden der Fluoreszenzstreifen gegeben.

Ley und Gräfe⁵⁾ haben ferner eine Arbeit über Fluoreszenz von Naphtalinverbindungen veröffentlicht, in welcher die Spektre nur graphisch dargestellt sind, obgleich die spektrale Lage der schmalen Fluoreszenzbanden mit erheblicher Genauigkeit festgestellt werden konnte.

Um die Lage der Bandenkanten wenn möglich etwas genauer zu bestimmen, und etwa vorhandene Gesetzmäßigkeiten im Bau der Spektre und zwischen Absorptions- und Fluoreszenzspektren aufzu-

suchen, wurde vorliegende Arbeit auf Anregung des Herrn Geheimrat Kayser unternommen.

Die Untersuchungsmethode war wesentlich die von Stark. Die zu untersuchende Substanz befand sich in verdünnter Lösung in einem Quarzgefäß, wurde von oben mit ultraviolettem Licht bestrahlt, und das horizontal austretende Fluoreszenzlicht mittels eines Quarzspektrographen zerlegt und photographisch festgestellt.

Zur Erregung der Fluoreszenz wurde zuerst eine Quarz-Quecksilber-Bogenlampe von Heraeus benutzt, die sich direkt über dem Gefäß befand. Wegen der Lichtschwäche mußte aber mit breitem Spalt gearbeitet werden, und die Lampe wurde deshalb durch den elektrischen Funken zwischen Zinkpolen ersetzt. Wie Pflüger⁶⁾ gezeigt, besitzt das Zinkspektrum zwischen 2000 und 2100 Å-E. sechs Linien, deren Energien, durch Ausschläge eines Bolometers gemessen, erheblich größer sind, wie die der Aluminiumlinien bei 1860 Å-E., und in der Tat zeigte sich in diesem Falle der Zinkfunke als günstiger.

Die Elektroden bildeten Zinkstäbe von 5 mm Durchmesser; die Funkenstrecke betrug 4—5 mm. Der Strom wurde von einem Transformator geliefert, der von einer Wechselstrommaschine mit 6—8 Ampère bei 100 Volt und 50 Polwechsel pro Sekunde gespeist wurde. Parallel mit dem sekundären Stromkreise wurden drei oder mehr Leydener Flaschen von je 4000 cm Kapazität eingeschaltet, bis Resonanz zwischen primärem und sekundärem Stromkreise stattfand. Das Licht des Funkens wurde von einer kleinen Quarzsammellinse von 4 cm Brennweite auf der Oberfläche der zu untersuchenden Flüssigkeit konzentriert.

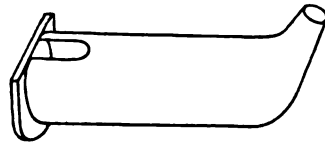
Diese befand sich in einem Gefäß, das aus einem Stück Glasrohr, etwa 4 cm lang und 1,5 cm Durchmesser, bestand. Das hintere Ende wurde, der bequemen Reinigung wegen, nicht ganz zugeschmolzen sondern bogenförmig nach oben ausgezogen; das vordere, nachdem mit dem Gebläse eine kleine U-förmige Öffnung oben in der Rohrwand gemacht worden war, eben geschliffen und durch eine mit Wasserglas und Asbest angekittete Quarzplatte geschlossen (Figur 1).

Das Gefäß wurde horizontal dicht vor den Kollimatorspalt gestellt und immer zur gleichen Höhe mit Flüssigkeit gefüllt. Das Strahlenbündel von der Quarzlinse fiel durch die U-Öffnung senkrecht auf die Oberfläche der Flüssigkeit dicht hinter dem Quarzfenster.

Diese Einrichtung gestattete eine Belichtungszeit bis zu vier Stunden ohne Störungen des Fluoreszenzspektrums durch Reflexe des Funkenlichtes im Gebiete zwischen 2500 und 3500 A.-E. anzuwenden, indem darin nur fünf Zinklinien erschienen.

Sämtliche Stoffe wurden in absolutem Alkohol oder Äther des Handels gelöst, die ohne besondere Reinigung benutzt wurden. Die Fluoreszenz und das reflektierte Zinkspektrum erschienen immer etwas schwächer bei ätherischen Lösungen, was wohl auf absorbierende Verunreinigungen des Äthers zurückzuführen ist. Der benutzte Alkohol zeigte keine merkbare Absorption in Schichten bis zu 4 cm.

Von festen Stoffen und von Benzol selbst wurden 0,1 g in 20 ccm gelöst, und die Lösung bis zu einer Konzentration von 0,5 oder 0,4 g pro Liter nach Belieben verdünnt. Flüssige Verbindungen wurden mittels einer Tropfenpipette in Lösungen von



Figur 1.

0,5 ccm pro Liter hergestellt. Naphtalin, Phenanthren, Anthrazen waren von Kahlbaum, Anthranol von Knoll, die übrigen Substanzen von Merck im reinsten Zustand bezogen, in dem sie zu haben waren. Ortho- und Metaxylol von Kahlbaum ergaben dieselben Spektren wie die von Merck, und das „Benzol puriss.“ des Handels lieferte dasselbe Spektrum wie das thiophenfrei kristallisierbare Produkt von Merck.

Als Spektrograph diente zuerst der neue Quarzspektrograph von Hilger, der aber, nach einigen Aufnahmen vom Benzol, durch den weniger dispergierenden etwas lichtstärkeren großen Steinheil'schen Apparat ersetzt wurde. Die Kassette wurde mit einem Rahmen für gekrümmte Platten versehen. Extra dünne Lumière violett Etikettplatten wurden benutzt, und mit „Agfa“ Rodinal entwickelt.

Zur Messung der Bandenkanten wurde eine Kurve zwischen 2500 und 4700 A.-E. durch 20 Zinklinien gezeichnet, deren Wellenlängen aus Exner und Hascheks Tabellen genommen wurden. Auf jeder Fluoreszenzaufnahme ließen sich die Linien 2502, 2558

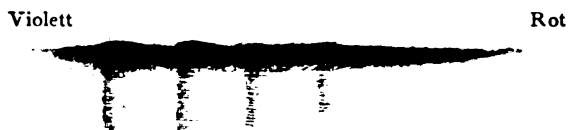
und 3282·5, 3303, 3345 A.-E. oder für mehr nach Rot zu liegende Banden die letztgenannten und 4680 und 4727·5 A.-E. messen. Diese wurden als Standardlinien genommen. Wegen der Unschärfe und Schwäche der Bandenkanten mußten sie zuerst durch Nadelstriche angedeutet werden, welche dann, samt den Standardlinien auf der Teilmaschine des Instituts gemessen wurden, und die Lage der Kanten durch Interpolation auf der Kurve abgelesen. Bei den schärfsten Banden konnte man dadurch eine Übereinstimmung verschiedener Platten auf ± 1 A.-E. erreichen, bei verschwommenen oder schwachen Banden dagegen kamen Unterschiede bis ± 15 , zuweilen bis 30 A.-E. vor.

Bei der Messung zeigte sich, daß infolge Lockerung der Kassettenscharniere nicht alle Platten gleich gekrümmt gewesen waren. Um die dadurch entstehende Änderung des Abstandes der Standardlinien auszugleichen, wurde angenommen, daß die kleine scheinbare Verschiebung der Linien und Banden proportional der Entfernung vom Mittelpunkt der Platte sei. Da nun die Linie 2502 A.-E. fast genau mitten auf den Platten lag, wurde sie immer gleich Null gesetzt, die Lage der anderen Standardlinien durch Addieren oder Subtrahieren kleiner Zahlen auf die Werte gebracht, die sie auf der Wellenlängenkurve besaßen, und die entsprechenden Zahlen für die zwischenliegenden Punkte graphisch bestimmt und zu den Messungen addiert.

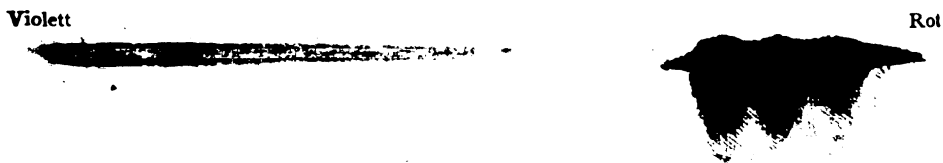
Um Gesetzmäßigkeiten in der Lage der Bandenkanten nachzusehen, und, wenn möglich, die Beziehung zwischen Fluoreszenz und Absorption etwas näher kennen zu lernen, wurden dann Kurven mit der Schwingungszahl der Banden als Ordinaten und den Nummern der Banden von Violett aus gezählt als Abszissen gezeichnet. Die Angaben über Absorptionsspektren wurden verschiedenen Verfassern entnommen. Es wurden auch für Orientierungszwecke ganz rohe Absorptionenaufnahmen mit dem Zinkfunken gemacht, wobei dieselben Lösungen benutzt wurden, die auf Fluoreszenz untersucht worden waren. Da es sich nicht um genaue Messungen handelte, diente folgende Einrichtung als einfachstes Gefäß für veränderliche Schichtdicke.

Ein etwa 4,5 cm langes Glasrohr von 1,5 cm Durchmesser wurde unten durch eine Quarzplatte verschlossen und an der Seite in Halbzentimeter geteilt. Darin befand sich die zu untersuchende Flüssigkeit in beliebiger Höhe, und auf das obere Ende des Gefäßes wurde eine Quarzlinse von kurzer Brennweite gelegt. Das Licht

des Zinkfunkens wurde von der Linse in der Flüssigkeit konzentriert, trat nach unten durch die Quarzplatte heraus, und wurde mittels eines an der Oberfläche vernickelten Spiegels direkt auf den Spalt des Spektrographen geworfen. Dieses Verfahren gab mit 10 Sekunden Expositionszeit ganz brauchbare Aufnahmen. Der Nickelspiegel übte keine merkbare selektive Absorption aus. Eine etwaige Wirkung der über der Lösung sich befindenden Dämpfe kam hier nicht in Betracht. Eine 4 cm starke Schicht des reinen Alkohols ließ alle Strahlen bis 2265 Å.-E. durch.



Figur 2. Benzol.



Figur 3. Triphenylmethan.

Aussehen der Photographien.

Da die Fluoreszenz durch Absorption des erregenden Lichtes verursacht wird, tritt sie am kräftigsten in den oberen Schichten der Flüssigkeit auf. Das erregende Licht wird beim weiteren Eindringen in die Flüssigkeit immer mehr absorbiert, und die Fluoreszenz dementsprechend geschwächt. Die Tiefe, bis zu der die Fluoreszenz in der Flüssigkeit verfolgt werden kann, ist also ein Maß einerseits der Absorption, andererseits der Stärke der Fluoreszenz der untersuchten Substanzen. Man würde dann erwarten, das Fluoreszenzspektrum als einen mehr oder weniger tiefen Streifen zu bekommen, der in den unteren Schichten mit abnehmender Intensität vorkommen und allmählich verschwinden sollte.

Auf meinen Aufnahmen kommen die Banden in zwei verschiedenen Formen vor. Bei der einen erscheint die Fluoreszenz als ein schmaler dunkler Streifen von 2—3 mm Höhe, der nach unten ziemlich scharf abgegrenzt ist. [Vgl. die beiden ersten Banden des Benzols und den kurzwelligen Streifen des Triphenylmethans in Figur 2 und 3].

Andere Banden zeigen oben auch einen starken Streifen; sie setzen sich aber darunter tiefer in der Flüssigkeit fort, entweder als scharfkantige, nach Rot zu abgeschattete Banden, wie beim Benzol, oder als keilförmige nach beiden Seiten abgeschattete Banden, wie bei den langwelligen Banden von Triphenylmethan.

Obleich im letzteren Falle es nicht klar ist, ob die Kanten der Banden nach Violett oder nach Rot zu liegen, sind immer die nach Violett zu liegenden Enden sämtlicher Banden von mir gemessen worden. Die beigegeführten Zeichnungen (Seite 170) zeigen die Spektren von Benzol und Triphenylmethan, aus denen der Unterschied der Bandenarten ersichtlich ist. Die Figuren sind zweimal vergrößert, und die Banden deutlicher gezeigt wie auf den Originalaufnahmen.

Ergebnisse der Versuche.

Benzol. Das Fluoreszenzspektrum besteht aus sechs ziemlich scharfen Banden, deren Kanten in folgender Tabelle gegeben sind. Die dritte Spalte gibt die Mittelabweichungen einzelner Messungen von den gegebenen Mittelwerten der Wellenlängen.

Wellenlänge λ	Schwingungs- zahl $\frac{1}{\lambda}$	Mittel Abweichung
2599	3348	$\pm .5$
2635	3795	± 1
2679	3733	± 1
2754	3631	± 1
2827	3537	$\pm .8$
2910	3436	± 1.6

Die Konzentration betrug 0,4 g pro Liter. Es wurden auch Aufnahmen in Lösungen von 1,0, 1,25 und 1,67 g pro Liter gemacht, wobei keine merkbare Verschiebung der Banden wahrgenommen werden konnte.

Filmaufnahmen, die bei weiterem Spalt mit dem Hilgerschen Spektrographen und der Quecksilberlampe als Lichtquelle gemacht

aber nicht gemessen worden waren, zeigten, wenn aufeinander gelegt, keine Verschiebung der Kanten bei Konzentrationen bis 5 g pro Liter. Schon bei einer Konzentration von 0,2 g pro Liter war die Fluoreszenz so geschwächt, daß sie nur bei fast dreifacher Expositionszeit zum Vorschein kam.

Bei einigen vergeblichen Versuchen den Benzoldampf zur Fluoreszenz zu bringen, zeigte das Benzol in unverdünnter Form zwei sehr verschwommene Banden bei etwa 2770 und 2915 Å.-E. In diesen Versuchen wurde die Öffnung des Gefäßes mit einer zweiten Quarzplatte dicht verschlossen, und das Ganze mit einem dünnen Gummischlauch mehrmals umwunden, durch den heißes Wasser oder Wasserdampf zur Erwärmung getrieben werden konnte. Ein miteingewickeltetes Thermometer zeigte die Temperatur. In das Gefäß wurde etwas reines Benzol gebracht. Unter Temperaturen bis 70°C wurde bei über 2 $\frac{1}{2}$ Stunden Exposition keine Spur von Dampf-Fluoreszenz beobachtet, nur zeigte die reine Flüssigkeit die erwähnten zwei Banden.

In Äther wurde die erste Bande nicht festgestellt, wahrscheinlich wegen ungenügender Belichtungszeit und Absorption des Lösungsmittels, da das ganze Spektrum schwächer erschien wie in Alkohol. Die übrigen Banden zeigten keine Verschiebung.

Die beiden ersten Banden des Benzol-Fluoreszenzspektrums zeichnen sich vor den übrigen dadurch aus, daß sie erheblich schwächer sind, nur wenig tief in die Flüssigkeit eindringen, und in einer Tiefe von ungefähr 1,5 mm sich ziemlich scharf abgrenzen. Dieser schmale Streifen scheint mit konstanter Tiefe bis zu einer Wellenlänge von etwa 3300 Å.-E. zu laufen. Die vier anderen Banden setzen sich darunter mit scharfen Kanten weiter in der Lösung fort, und sind noch deutlich zu erkennen in einer Tiefe von über 6 mm, wo sie den Boden des Gefäßes erreichen.

Es ist nicht ganz klar, ob der schmale stärkere Streifen bei den längeren Banden eine Fortsetzung der beiden ersten darstellt, oder ob die Erscheinung auf Absorption des erregenden Lichtes in den oberen Schichten beruht. Die letztere Vermutung würde aber ein allmähliches Verschwinden der Fluoreszenz nach unten verursachen, während der Streifen immer ziemlich scharf nach unten begrenzt ist. Auch ist die Erscheinung schwerlich durch eine bloß optische Wirkung des Meniskus der Flüssigkeit zu erklären, da, wie später gezeigt wird, relativ starke tiefe Banden vorkommen, die einen ganz allmählichen Intensitätszuwachs in den oberen Schichten

zeigen, und wo der starke Streifen nicht vorhanden zu sein scheint. Jedoch ergibt sich für Benzol bei Aufnahmen in Äther, wo die ersten Banden äußerst schwach sind, daß die vier längeren Banden scharf abgeschnitten erscheinen und in der Tiefe kaum wahrnehmbar sind.

Über das Absorptionsspektrum vom Benzol in alkoholischer Lösung, liegen die Messungen von Hartley und Baly und Collie⁷⁾ vor. Die Schwingungszahlen der sieben nach Violett liegenden Bandenkanten, die von Ley⁸⁾ wiedergegeben und von Grebe⁹⁾ zum Vergleich mit den Dampfbanden benutzt wurden, sind

4292
4201
4117
4024
3936
3848
3730.

Die Absorptionskurve von Baly und Collie¹⁰⁾ zeigt aber ganz andere Werte, nämlich für die Kanten die Schwingungszahlen

4270
4160
4050
3940
3890
3800
3740.

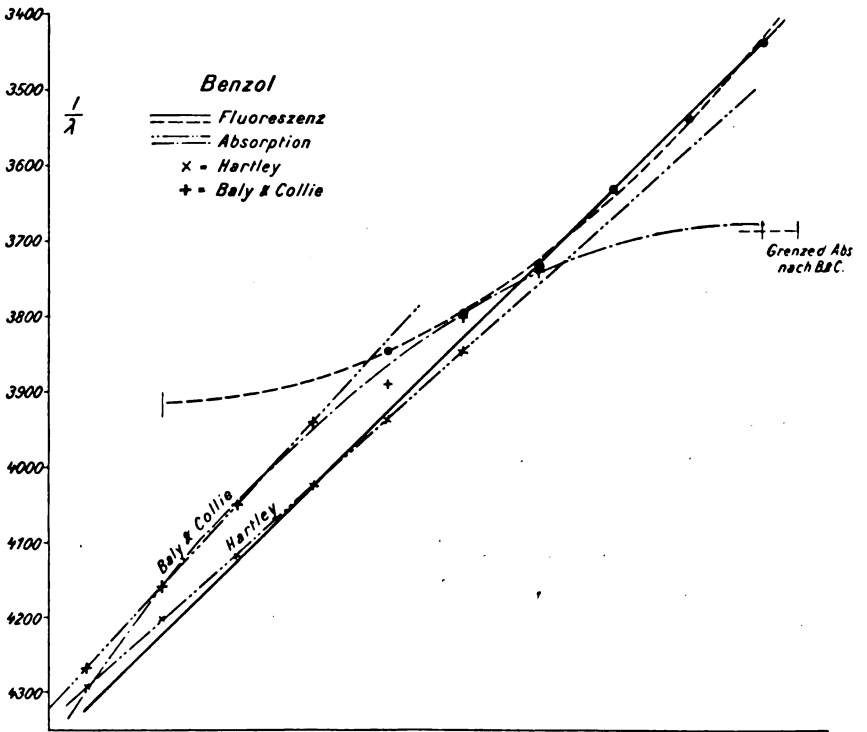
Ich bekam bei meinen rohen Absorptionsmessungen die Banden

4202
4115
4032
3945
3848

die also denen von Hartley entsprechen.

Wenn wir nun Fluoreszenz und Absorption auf derselben Kurve zeichnen, so fällt die Fluoreszenzbande $\frac{1}{\lambda}$ 3733 ungefähr zusammen mit der ersten Absorptionsbande. Die Fluoreszenzbande 3795 kommt mit der 3800 Absorptionsbande von Baly und Collie zusammen; die dritte Fluoreszenzbande 3848 würde mit der zweiten Absorptionsbande der Hartleyschen Reihe übereinstimmen.

Ein weiterer Zusammenhang zwischen Absorption und Fluoreszenz ist nicht merkbar.



Figur 4.

Die Hartleyschen Banden, mit Ausnahme der ersten, liegen auf der geraden Linie

$$\frac{1}{\lambda} = 4289 - 88.3 n$$

wie in folgender Tabelle gezeigt.

n	$\frac{1}{\lambda}$ Berechnet	$\frac{1}{\lambda}$ Beobachtet	Fehler
0	4289	4292	+3
1	4201	4201	0
2	4112	4117	+5
3	4024	4024	0
4	3936	3936	0
5	3848	3848	0

Die vier letzten Banden von Baly und Collie liegen ohne Fehler auf der Linie

$$\frac{1}{\lambda} = 4270 - 110 n$$

und die entsprechenden vier letzten Fluoreszenzbanden können durch die Formel

$$\frac{1}{\lambda} = 3732 - 98.5 n$$

dargestellt werden mit Fehlern + 1, - 3, + 2, 0.

Alle sechs Fluoreszenzbanden können nur annähernd durch eine einzige Formel ausgedrückt werden; die Methode der kleinsten Quadrate ergibt

$$\frac{1}{\lambda} = 3915 - 75.92 n^2$$

für die Werte $n = 3-8$ mit folgenden Resultaten:

n	$\frac{1}{\lambda}$ Berechnet	$\frac{1}{\lambda}$ Beobachtet	Fehler
3	3847	3848	+ 1
4	3793	3795	+ 2
5	3725	3733	+ 8
6	3642	3631	- 11
7	3543	3537	- 6
8	3429	3436	+ 7

Dieselbe Kurve, von 3673 aus gerechnet, und mit + statt - Vorzeichen des zweiten Gliedes ergibt für die Absorptionsbanden von Baly und Collie folgende Werte:

$$\frac{1}{\lambda} = 3673 + 75.92 n^2.$$

n	$\frac{1}{\lambda}$ Berechnet	$\frac{1}{\lambda}$ Beobachtet	Fehler
3	3742	3740	- 2
4	3794	3800	+ 6
5	3863	3890	+ 27
6	3950	3940	- 10
7	4045	4050	+ 5
8	4159	4160	+ 1
9	4297	4270	- 27

Die Banden 3890 und 4270 fallen also aus der Reihe, sonst scheinen Fluoreszenz- und Absorptionskurven wenigstens ähnlich zu laufen, und in entgegengesetzter Richtung. Aus dieser Absorptionskurve würde folgen, daß der kleinste Wert der Schwingungszahl der

selektiven Absorption 3673 sein sollte. Baly und Collie finden durch eine 5 m-Schicht einer 0,001 Normallösung den Wert 3685.

Toluol zeigte ein ganz ähnliches Fluoreszenzspektrum, nur treten die tiefgehenden Banden mehr verschwommen vor, und sind in dem stärkeren oberen Streifen kaum erkennbar. Die Werte für die Kanten sind:

Wellenlänge	Schwingungszahl	Mittel Abweichung
2622	3814	± 8
2646	3779	± 4
2676	3737	± 1
2740	3650	± 6
2809	3561	± 3
2886	3465	± 5

Da weder Stark noch Ley und Engelhardt bei den alkyl-substituierten Benzolen einzelne Fluoreszenzbanden feststellen konnten, fragt es sich, ob die Erscheinung hier nicht auf Verunreinigungen des Toluols beruht. Meine Absorptionmessungen zeigten in der Tat wesentliche Unterschiede von dem von Pauer¹¹⁾ für Toluol in 0,05 Normallösung gegebenen Spektrum, das aus den drei Banden $\frac{1}{\lambda}$ 3824, 3788, 3731 besteht. Ich fand Banden bei 3942, 3848, 3731 und Spuren von Absorption bei 4115 und 4073. Es kann also vielleicht Benzol als Verunreinigung anwesend gewesen sein. Auf Fluoreszenzaufnahmen von Benzol und Toluol aber, die etwas stärker im Falle des Benzols beleuchtet worden waren, erscheinen trotzdem die tiefen Banden bei Toluol stärker wie beim Benzol, so daß man die Banden nicht als von Benzol in geringer Konzentration herkommend betrachten kann.

In einer noch nicht veröffentlichten Arbeit hat Cremer in hiesigem Institut das Absorptionsspektrum von Toluol mit einer kontinuierlichen Lichtquelle untersucht. Er findet ein ganz regelmäßig gebautes Spektrum, das aus zahlreichen Banden besteht. Diese gruppieren sich in sieben Serien, deren Hauptkanten die Werte haben:

Wellenlänge	Schwingungszahl
2550	3922
2564	3900
2582	3873
2598	3849
2613	3827
2645	3781
2680	3731

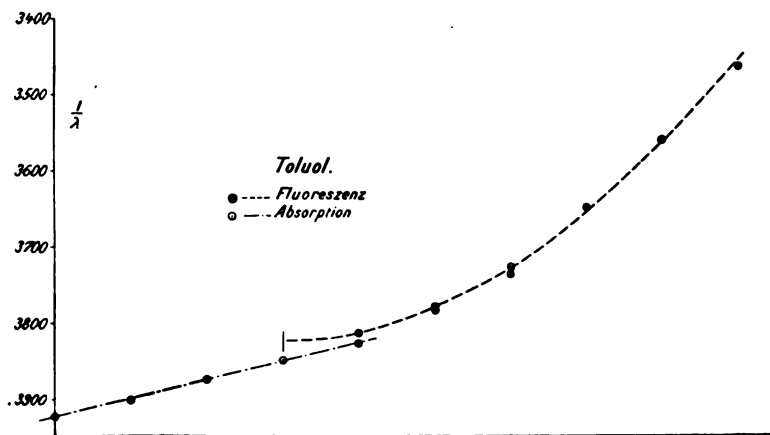
Was das Verhältnis der Fluoreszenz- und Absorptionsspektren betrifft, fallen die Banden

3731

3781

3827

annähernd mit Fluoreszenzbanden zusammen.



Figur 5.

Die drei Fluoreszenzbanden 3737, 3650, 3561 scheinen auf der geraden Linie

$$\frac{1}{\lambda} = 3737 - 88 n$$

zu liegen.

Wenn wir alle Banden durch eine einzige Formel auszudrücken suchen, ergibt sich als beste

$$\frac{1}{\lambda} = 3821 - 100 \cdot 9 n^2$$

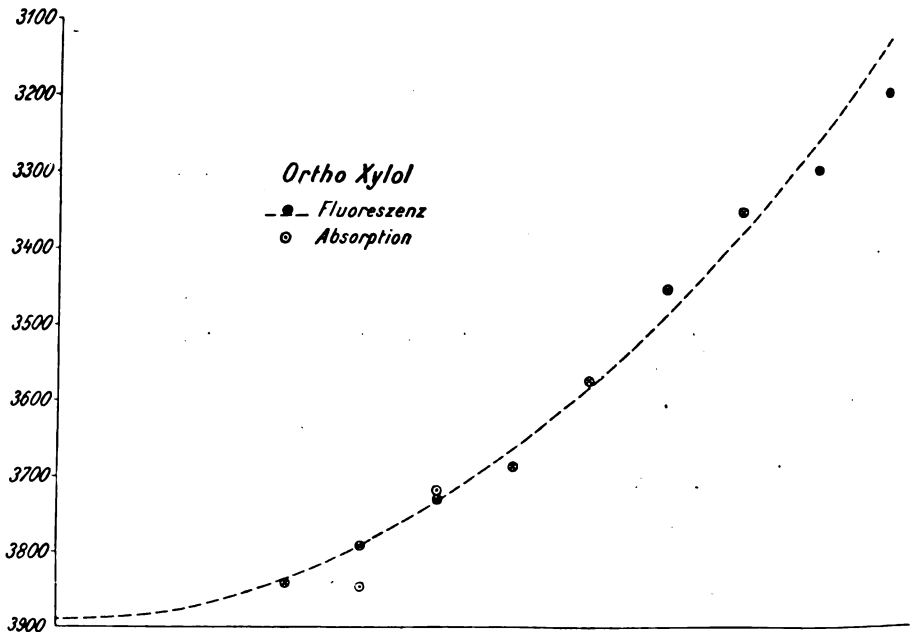
wie unten gezeigt.

n	$\frac{1}{\lambda}$ Berechnet	$\frac{1}{\lambda}$ Beobachtet	Fehler
1	3811	3814	+ 3
2	3781	3779	- 2
3	3731	3737	+ 6
4	3660	3650	- 10
5	3569	3561	- 8
6	3458	3465	+ 7

Orthoxylol zeigt neun Fluoreszenzbanden, von denen die letzte unsicher ist. Die Zahlen sind:

Wellenlänge	Schwingungszahl	Mittel Abweichung
2603	3842	
2636	3794	±2
2680	3731	±7
2713	3686	±9
2798	3574	±1
2896	3453	±2
2986	3349	±4
3038	3292	±3
3135	3190	±5

Von $\frac{1}{\lambda}$ 3686 an treten die Banden als tiefgehende vor, und die Bande 3453 ist besonders kräftig. Die Banden 3349 und 3292 sind auch stark, während bei Benzol und Toluol das Intensitätsmaximum



Figur 6.

in den drei ersten tiefen Banden liegt, so daß hier eine Verschiebung der Intensität nach Rot offenbar eingetreten ist.

Für die Absorption von Orthoxylol in alkoholischer Lösung gibt Grebe¹²⁾ die zwei Banden $\frac{1}{\lambda}$ 3722 und 3846. Meine Lösung zeigte Banden bei 3842, 3939, 4032. Die beiden letzten stammen vielleicht von Benzol.

Die beiden Absorptionsbanden fallen annähernd mit der ersten und dritten Fluoreszenzbande zusammen.

Die Fluoreszenzbanden liegen ziemlich unregelmäßig. Die beste Kurve ist

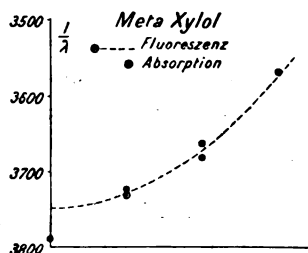
$$\frac{1}{\lambda} = 3892 - 63 \cdot 74 n^2$$

die ergibt:

n	$\frac{1}{\lambda}$ Berechnet	$\frac{1}{\lambda}$ Beobachtet	Fehler
3	3835	3842	+ 7
4	3791	3794	+ 3
5	3733	3731	- 2
6	3663	3686	+ 23
7	3580	3574	- 6
8	3485	3453	- 32
9	3376	3349	- 27
10	3255	3292	+ 37

Metaxylol liefert drei Fluoreszenzbanden, deren Wellenlängen die Werte haben:

Wellenlänge	Schwingungszahl	Mittel Abweichung
2685	3724	± 3
2715	3683	± 2
2802	3569	



Figur 7.

Die letzte Bande ist unsicher. Die erste zeigt sich als schmaler Streifen, die beiden anderen sind viel stärker, und dringen tiefer in die Lösung ein.

Für die Absorption von Metaxylole gibt Pauer¹³⁾ drei Banden bei $\frac{1}{\lambda}$ 3788, 3731, 3663. Ich bekam die Werte 3821, 3724, 3676. Die beiden letzten Absorptionsbanden koinzidieren also ungefähr mit den beiden ersten Fluoreszenzbanden. Die beste Kurve für die Fluoreszenz ist

$$\frac{1}{\lambda} = 3749 - 194 n^2 \text{ für } n = 1, 2, 3.$$

Paraxylole besitzt vier Fluoreszenzbanden.

Wellenlänge	Schwingungszahl	Mittel Abweichung
2681	3730	± 1
2739	3651	± 1
2801	3570	± 1
2865	3490	0

(Fortsetzung folgt in Heft 6.)

Referate.

Bücherbesprechungen.

R. Luther. Photographie als Lehr- und Forschungsgegenstand. 24 S. (Enzyklopädie der Photographie, Heft 66.) Halle 1909, W. Knapp. M. 1,—.

In geistvoller Weise behandelt die vorliegende Schrift, welche die vom Verf. bei Übernahme der Professur für wissenschaftliche Photographie an der Technischen Hochschule in Dresden gehaltene Antrittsvorlesung wiedergibt, die Frage: Inwieweit sind die Leistungen der Photographie mit denen des Auges vergleichbar? Sind sie ihnen überlegen oder unterlegen? Die Bedeutung des objektiven photographischen Bildes, der Momentaufnahme, der Kinematographie, der Registrierverfahren, der Schwärzungsgesetze, der spektralen Empfindlichkeit der Platte u. a. werden mit großer Klarheit und unter reicher Anregung für die weitere Forschung dargelegt.

Karl Schaum.

Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie

X. Band.

• 1911.

Heft 6.

Über die ultraviolette Fluoreszenz des Benzols und einiger seiner Derivate.

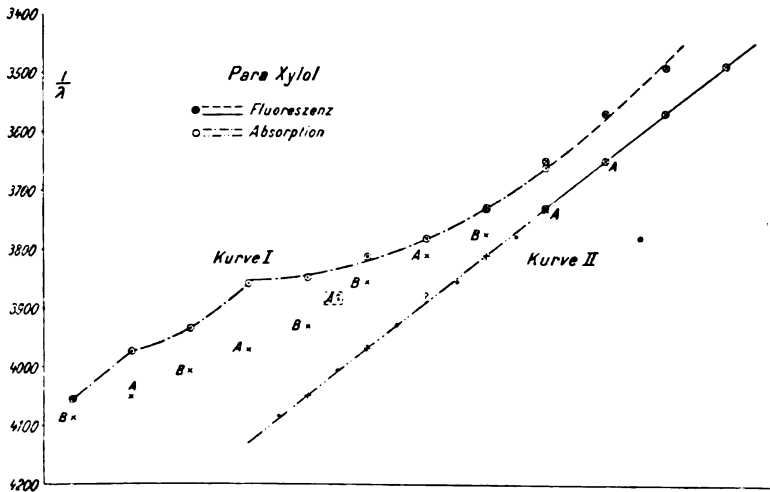
Von

Ernest Dickson.

Mit 16 Figuren.

(Fortsetzung aus Heft 5.)

Der obere Streifen auf den Fluoreszenzaufnahmen, der bis jetzt immer stark vorhanden gewesen ist, ist hier nur schwach entwickelt; dagegen treten die tiefen Banden mit etwas verstärkter Intensität



Figur 8.

vor, so daß auf einigen Platten die Grenze zwischen beiden kaum zu bemerken ist. Die erste Bande ist erheblich schwächer wie die anderen.

Über die Absorption von Paraxylol sind sehr sorgfältige Messungen, sowohl für Dampf wie für alkoholische Lösungen, von

Mies¹⁴⁾ gemacht worden. Die neun von Mies für eine $\frac{1}{60}\%$ alkoholische Lösung gegebenen Banden sind auf Kurve I der Figur 8 gezeichnet. Sie liegen ziemlich unregelmäßig; bei der fünften scheint eine neue Bandenserie zu beginnen, an welche die vier Fluoreszenzbanden sich anknüpfen lassen, wobei die beiden ersten Fluoreszenzbanden mit den letzten Absorptionsbanden zusammenfallen.

Wegen der geringen Schichtdicke, die ich anwenden konnte, war es unmöglich mit der benutzten Lösung die Absorption nachzuweisen. Keine meiner Aufnahmen zeigte Bandenabsorption.

Mies hat aber für das Absorptionsspektrum des Dampfes die Banden in zwei Serien geteilt, eine Hauptserie A, und eine auch stark vorhandene Nebenserie B. Er vergleicht nun diese Banden mit denen einer $\frac{1}{2}\%$ alkoholischen Lösung, und zergliedert die letztere in folgender Weise:

Schwingungszahl	Serie
3659	A
3734	A
3776	B
3810	A
3856	B
3931	B
3969	A
4006	B
4049	A
4085	B

Wenn wir nun annehmen, daß zwischen den beiden Banden 3856 und 3931 der B-Serie eine A-Bande fehlt, so entspricht die A-Serie einer geraden Linie, wobei freilich die beiden letzten Absorptionsbanden eine Abweichung nach Violett zeigen. Die Kurve wird aber sehr genau durch die vier Fluoreszenzbanden fortgesetzt, und Absorption und Fluoreszenz lassen sich sehr wohl durch die Formel

$$\frac{1}{\lambda} = 4049.6 - 79.87 n$$

ausdrücken, wie in folgender Tabelle ersichtlich.

n	$\frac{1}{\lambda}$ Berechnet	$\frac{1}{\lambda}$ Beobachtet f. Absorption	$\frac{1}{\lambda}$ Beobachtet f. Fluoreszenz	Fehler
0	4050	4049		-1
1	3970	3969		-1
2	3889			
3	3809	3810		+1
4	3730	3734	3730	+4 0
5	3650	3659	3651	+9 +1
6	3570		3570	0
7	3490		3490	0

Die B-Serie der Absorptionsbanden liegt auf der Kurve

$$\frac{1}{\lambda} = 4084 - 76.8 n.$$

Die Banden stehen also etwas näher, wie bei der A-Serie, und liegen mitten zwischen den A-Banden.

Bei dem Vergleich der Fluoreszenzspektre der drei Xylole scheint es möglich, daß die folgenden Banden als identisch zu betrachten sind.

λ		
Orthoxylol	Metaxylol	Paraxylol
2680	2685	2681
2713	2715	2739
2798	2802	2801

Mit Ausnahme des Wertes 2739 für Paraxylol, fallen die Abweichungen innerhalb der Grenzen des Experimentalfehlers. Da, wie später gezeigt wird, Mesitylen zwei Banden bei λ 2712 und 2747 besitzt, ist es doch möglich, daß die Paraxylolbande der letzteren entspricht, und daß die 2712 entsprechende Bande fehlt. Dies scheint auch der Fall zu sein bei Benzol und Toluol, wo die entsprechenden Banden die Werte 2679, 2754 respektive 2676, 2740 haben.

Mesitylen hat vier Fluoreszenzbanden von den Wellenlängen:

Wellenlänge	Schwingungszahl	Mittel Abweichung
2698	3706	± 6
2712	3687	± 4
2747	3640	± 3
2786	3589	± 2

Hier fehlt die tiefe Fortsetzung des Fluoreszenzstreifens fast vollständig, und die Fluoreszenz scheint beschränkt auf die oberen Schichten der Lösung.

Für die Absorption geben Hartley und Huntingdon¹⁵⁾ drei Banden $\frac{1}{\lambda}$ 3650, 3774, 3891. Ich bekam für diese Lösung die Banden 3679, 3736, 3786.

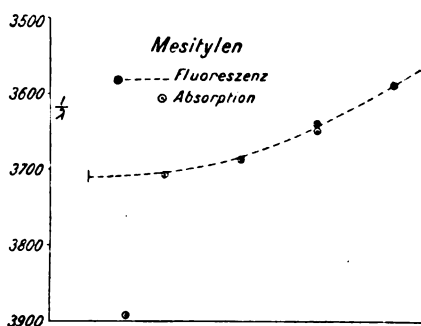
Die Absorptionsbande 3650 scheint mit der Fluoreszenzbande 3640 zusammenzufallen.

Die Fluoreszenzbanden lassen sich am besten durch die Formel

$$\frac{1}{\lambda} = 3715 - 7.96 n^2$$

ausdrücken, die folgende Zahlen ergibt:

n	$\frac{1}{\lambda}$ Berechnet	$\frac{1}{\lambda}$ Beobachtet	Fehler
1	3707	3706	-1
2	3683	3687	+4
3	3643	3640	-3
4	3588	3589	+1



Figur 9.

Diphenyl liefert acht Banden mit den Wellenlängen:

Wellenlänge	Schwingungszahl	Mittel Abweichung
2864	3492	± 7
2893	3457	± 4
2921	3424	± 4
2966	3373	± 3
3022	3309	± 4
3113	3212	± 10
3186	3139	± 11
3321	3011	± 5

Der Fluoreszenzstreifen nimmt in Breite bis zur dritten Bande zu, läuft dann konstant weiter; aber obgleich die größte Intensität schon bei $\lambda = 3000$ erreicht zu sein scheint, kommt die tiefere Fortsetzung erst bei der Bande 3113 vor, zwar nicht scharf, sondern als unten weniger nach Violett reichende Bande.

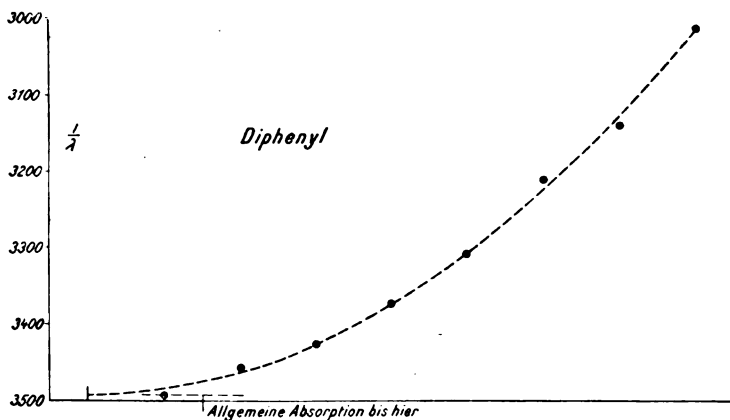
Die Absorption ist nach Baly und Tuck¹⁰⁾ nur allgemein, und reichte bei meinen Aufnahmen bis λ 2860.

Die Fluoreszenzbanden liegen auf der Kurve

$$\frac{1}{\lambda} = 3492 - 74 \cdot 91 n^2$$

wie unten gezeigt.

n	$\frac{1}{\lambda}$ Berechnet	$\frac{1}{\lambda}$ Beobachtet	Fehler
1	3485	3492	+ 7
2	3462	3457	- 5
3	3425	3424	- 1
4	3372	3373	+ 1
5	3305	3309	+ 4
6	3222	3212	- 10
7	3125	3139	+ 14
8	3013	3011	- 2



Figur 10.

Bei Diphenylmethan kommt ein starker Fluoreszenzstreifen bei λ 2684 vor, in dem vier Banden sich erkennen lassen, deren Wellenlängen sind:

Wellenlänge	Schwingungszahl	Mittel Abweichung
2650	3774	± 7
2684	3726	± 2
2742	3671	± 3
2815	3552	± 1

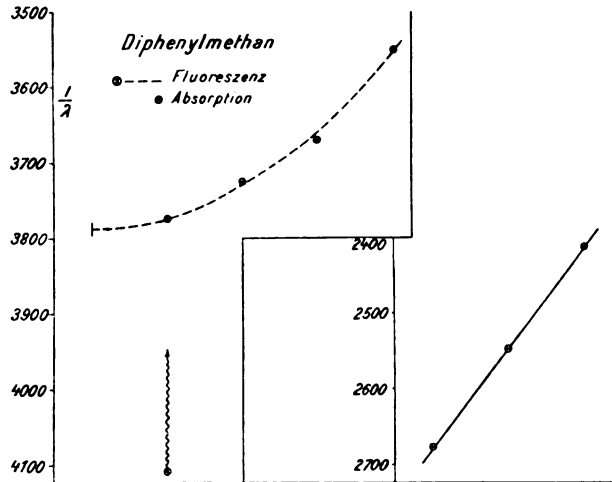
Der Streifen dringt nur schwach in die Flüssigkeit ein, und verschwindet bei der Wellenlänge 3600. Dagegen treten bei λ 3736,

3924, 4144 drei kräftige tiefgehende Banden auf, die in den oberen Schichten keinen kontinuierlichen Streifen zeigen.

Wellenlänge	Schwingungszahl	Mittel Abweichung
3736	2677	± 4
3924	2548	± 5
4144	2413	± 7

Ein ähnliches Spektrum ist von Stark beobachtet worden, der den kurzwelligen Streifen als einzige Bande angab, die er bis zum Eintritt der tiefen Banden verfolgen konnte, deren er aber vier gemessen hat.

Die Absorption des Diphenylmethans ist von Baker¹⁷⁾ untersucht worden, der mit einem sorgfältig gereinigten Präparat eine



Figur 11.

einzigste breite Bande zwischen $\frac{1}{\lambda}$ 4110 und 3710 bekam. Meine Lösung zeigte drei Banden $\frac{1}{\lambda}$ 4067, 3818, 3720. Wenn diese von Verunreinigungen herrühren, muß es sich um andere Substanzen handeln wie bei Baker, da er mit unreinem Diphenylmethan weiter nach Rot zu liegende Banden bekam, die er mit Anthrazenbanden verglich. Von Absorption in jenem Gebiete war bei mir nichts merkbar.

Die beiden Fluoreszenzgebiete lassen sich nicht in einer einzigen Kurve vereinigen. Für den kurzwelligen Streifen bekommen wir,

$$\frac{1}{\lambda} = 3789 - 144.7 n^2,$$

woraus folgt:

n	$\frac{1}{\lambda}$ Berechnet	$\frac{1}{\lambda}$ Beobachtet	Fehler
1	3775	3774	- 1
2	3731	3726	- 5
3	3659	3671	+ 12
4	3558	3552	- 6

Die drei Banden	$\frac{1}{\lambda}$	Differenz
	3774	
	3726	58
	3671	55

passen aber besser zu einer geraden Linie.

Die drei langwelligen Banden liegen auf der geraden Linie

$$\frac{1}{\lambda} = 2678 - 132 n$$

mit Fehlern von - 1, + 2, - 1.

Triphenylmethan lieferte gleichweise zwei Fluoreszenz-Spektralgebiete. Hier aber erscheint der kurzwellige Streifen schwächer wie bei der Diphenylverbindung, und obgleich er in einigen Aufnahmen stärker war wie der Benzolstreifen, zeigte er keine Fortsetzung in die Tiefe. Die tiefen langwelligen Banden, welche bei Diphenylmethan getrennt erschienen, sind jetzt durch einen äußerst starken kontinuierlichen Streifen verbunden. Die Bande λ 3717, die den Kopf des neuen Streifens bildet, ist wieder schmal, ziemlich stark und ohne tiefere Fortsetzung. Die Wellenlängen der Banden sind:

Wellenlänge	Schwingungszahl	Mittel Abweichung
2688	3720	± 4
2704	3698	± 4
2757	3627	± 2
2832	3531	± 3
Langwelliges Gebiet		
3717	2690	± 17
3823	2616	± 12
4032	2480	± 7
4258	2348	± 6

Stark gibt ein ähnliches Spektrum; er konnte aber fünf Banden in dem kurzwelligen Streifen unterscheiden, und seine Figur zeigt auch fünf voneinander getrennte langwellige Banden.

Meine Absorptionsaufnahmen zeigten vier Banden mit den Schwingungszahlen

3049
2936
2840
2662

Ähnliche Banden wurden auch von Baker¹⁸⁾ gefunden, der aber mit einem synthetischen, sehr sorgfältig gereinigten Präparat fast dasselbe Spektrum bekam wie für Diphenylmethan; d. h. eine einzige Bande zwischen $\frac{1}{\lambda}$ 4110 und 3710.

Baker führt wieder den Vergleich der unbekanntenen Banden mit verschobenen Anthrazenbanden ein; es ist aber merkwürdig, daß die Verschiebung, wenn solche vorhanden ist, imstande ist, die Kanten dieser Banden fast mit den Enden der entsprechenden Anthrazenbanden zusammenzubringen, wie folgende Vergleichstabelle zeigt:

$\frac{1}{\lambda}$	
Kanten hier	Anthrazen. Ende der Banden
3049	3077
2936	2933
2840	2793
2662	2667

Wäre Anthrazen als Verunreinigung vorhanden, das heißt in verhältnismäßig kleiner Konzentration, so wäre nach Stark und Meyer eine Verschiebung der Fluoreszenzbanden nach Violett zu erwarten. Die Fluoreszenzbanden des reinen Anthrazens aber liegen etwa 60 Å.-E. mehr nach Violett wie die hier vorhandenen.

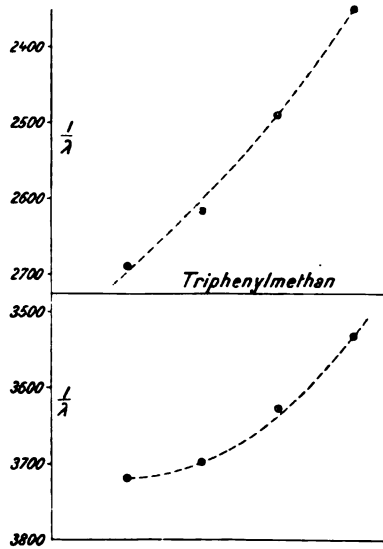
Die Banden des kurzwelligen Streifens ergeben sich aus der Formel

$$\frac{1}{\lambda} = 3718 - 210 \cdot 5 n^2$$

n	$\frac{1}{\lambda}$ Berechnet	$\frac{1}{\lambda}$ Beobachtet	Fehler
0	3718	3720	+2
1	3697	3698	+1
2	3636	3627	-9
3	3528	3531	+3

Von den langwelligen Banden geben die drei letzten fast gleiche Differenzen

2616	Differenz
2480	136
2348	132



Figur 12.

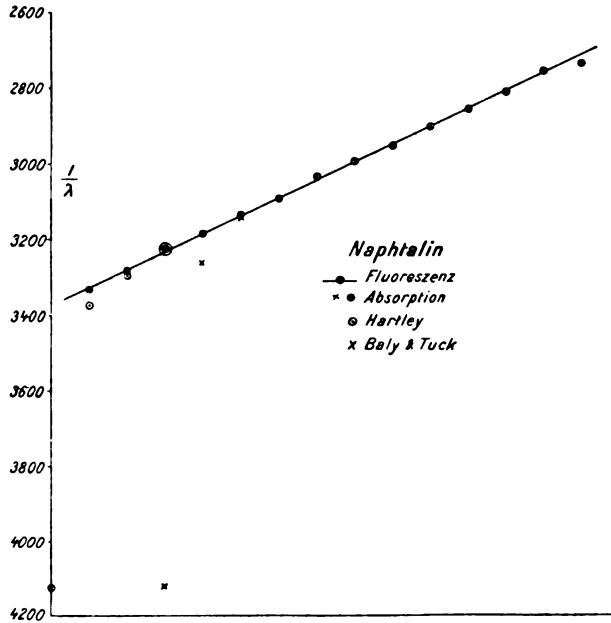
Das Naphtalinspektrum besteht aus vierzehn sehr regelmäßigen schmalen Banden. Unterhalb der oberen Schichten ist die Fluoreszenz nur schwach sichtbar.

Wellenlänge	Mittel Abweichung	Schw. Zahl beobachtet	Schw. Zahl berechnet	Fehler
3000		3333	3326	+ 7.
3046	± 3	3283	3279	+ 4
3098	± 6	3228	3232	- 4
3142	± 3	3183	3185	- 2
3190	± 1	3135	3138	- 3
3235	± 1	3091	3090	+ 1
3292	± 3	3036	3043	- 7
3340	± 3	2994	2996	- 2
3386	± 2	2953	2949	+ 4
3447	± 3	2901	2902	- 1
3498	± 3	2859	2855	+ 4
3558	± 2	2811	2808	+ 3
3627	± 3	2757	2761	- 4
3654		2737	2714	+ 23

Die Banden entsprechen der geraden Linie

$$\frac{1}{\lambda} = 3326 - 47 \cdot 12 n$$

mit Ausnahme der beiden letzten, die übrigens als zweifelhaft zu bezeichnen sind. n nimmt die Werte 0 bis 11 an.



Figur 13.

Als Absorptionsspektrum gab Hartley die vier Banden

$$\begin{array}{l} \frac{1}{\lambda} \quad 3228 \\ \quad \quad 3297 \\ \quad \quad 3378 \\ \quad \quad 4125. \end{array}$$

$$\text{Baly und Tuck fanden } \begin{array}{l} \frac{1}{\lambda} \quad 3125 \\ \quad \quad 3220 \\ \quad \quad 3700 \end{array}$$

deren Kanten sich bei

$$\begin{array}{l} 3140 \\ 3260 \\ 4120 \end{array}$$

befinden.

Ley und Gräfe fanden die beiden letzten; sie hatten aber wegen ungenügender Schichtdicke die erste Bande nicht beobachten können. Meine Lösung zeigte Banden bei

$$\frac{1}{\lambda} \begin{array}{l} 3120 \\ 3190 \\ 3229 \\ 3329 \\ 3346. \end{array}$$

Ein Vergleich zwischen den Absorptions- und Fluoreszenzkurven scheint unmöglich. Vier der von mir beobachteten Absorptionsbanden würden annähernd mit Fluoreszenzbanden übereinstimmen.

Das Phenanthrenspektrum besteht aus siebzehn Banden und sieht ziemlich kompliziert aus. Die Lage der Kanten ist:

Wellenlänge	Schwingungszahl	Mittel Abweichung
2971	3366	± 8
2995	3339	± 6
3065	3263	± 2
3154	3171	± 3
3231	3095	± 3
3302	3028	± 4
3382	2957	± 4
3439	2908	± 2
3494	2862	± 4
3545	2821	± 5
3614	2767	± 3
3733	2679	± 5
3797	2634	± 9
3926	2547	± 6
3992	2505	± 3
4134	2419	± 5
4229	2365	

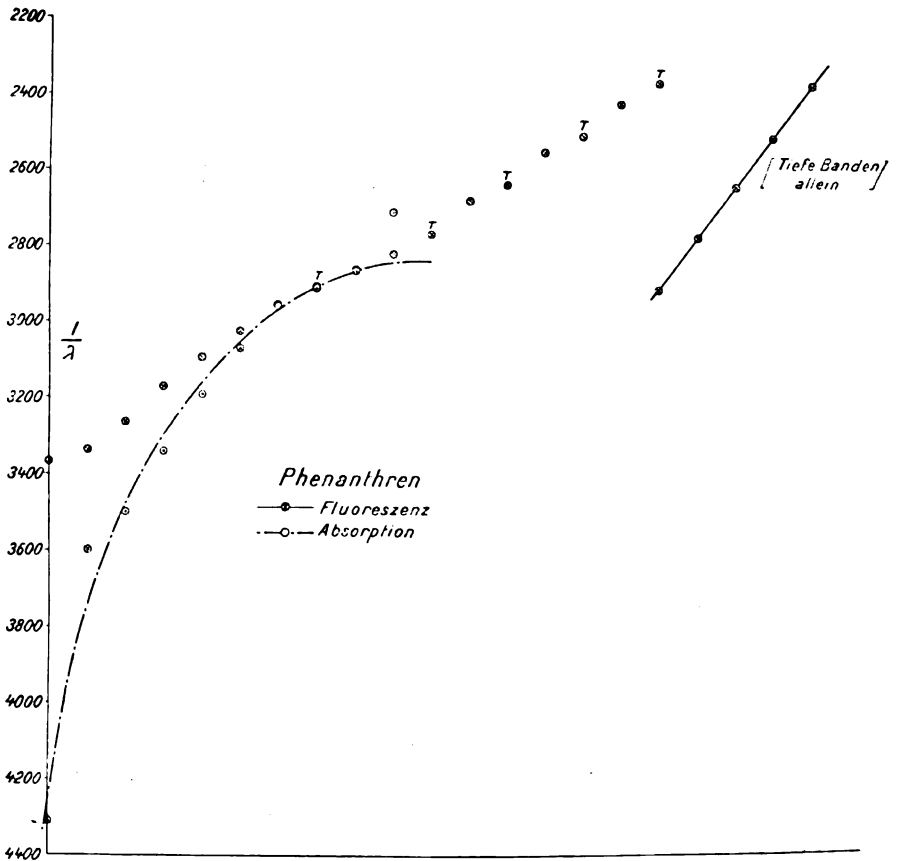
Die drei letzteren sind unsicher.

Bis λ 3382 läuft ein starker Streifen, der sich nur schwach nach unten fortsetzt. Die Banden von 3439 an aber zeigen sich unterhalb des Streifens als stark nach unten laufende Banden, von denen 3439 und 3614 schmal und scharf erscheinen. Die Banden 3797, 3992 und 4229 kommen auf zwei Aufnahmen auch als sehr schmale Streifen vor, die etwas oberhalb der Oberfläche der Flüssigkeit liegen, und vielleicht durch Verdunstung der Lösung am Quarzfenster zu erklären sind. Die Banden 3733 und 3926 sind deutlich als tiefe Banden zu erkennen, die anderen tiefen Banden sind nur schwach angedeutet.

Eine allgemein gültige Formel für die Fluoreszenzbanden läßt sich nicht finden. Wenn wir aber die stark vortretenden tiefen Banden aussondern, zeigen sie eine Durchschnittsdifferenz von 141 r. Å.-E., wie unten gezeigt.

	Differenz
2908	
2767	141
2634	133
2505	129
2345	160

Ferner lassen sich die drei Banden $\frac{1}{\lambda}$ 2679, 2547, 2419 mit drei Anthrazen Banden 2697, 2566 und 2439 vergleichen.



Figur 14.

Stark und Steubing haben auch bei Phenanthren Banden bekommen, die sie dem Anthrazen zuschreiben. Sie vermuten eine Überführung des Phenanthrens in die isomere Verbindung.

Für die Absorption hat Hartley¹⁹⁾ sieben Banden gegeben. Bei großer Verdünnung zwei mit Schwingungszahlen 2320 und 2950; bei größeren Konzentrationen fünf Banden zwischen 3250 und 3750.

Baly und Tuck²⁰⁾ haben zehn Banden gemessen, deren Kanten bei folgenden Schwingungszahlen liegen:

$\frac{1}{\lambda}$	
2710	3190
2860	3340
2910	3500
2960	3600
3070	4310.

Ich habe nur die vier Banden 3186, 3110, 2970, 2906 festgestellt.

Die Absorptionskurve, wie aus der Figur ersichtlich, läuft etwas unregelmäßig, obgleich sie von einem Kopf in der Nähe von $\frac{1}{\lambda}$ 2840 auszugehen scheint.

Es läßt sich aber nicht entscheiden, ob die Fluoreszenz- und Absorptionskurven zusammenfallen wie in der Zeichnung angenommen, oder ob die Koinzidenz bei den kürzeren Fluoreszenzbanden stattfindet.

Das Fluoreszenzspektrum von Anthrazen besteht aus fünf außerordentlich kräftigen Banden, deren Kanten bei folgenden Wellenlängen liegen:

Wellenlänge	Schwingungszahl	Mittel Abweichung
3658	2734	± 10
3762	2658	± 11
3897	2566	± 12
4115	2430	± 13
4354	2297	± 9

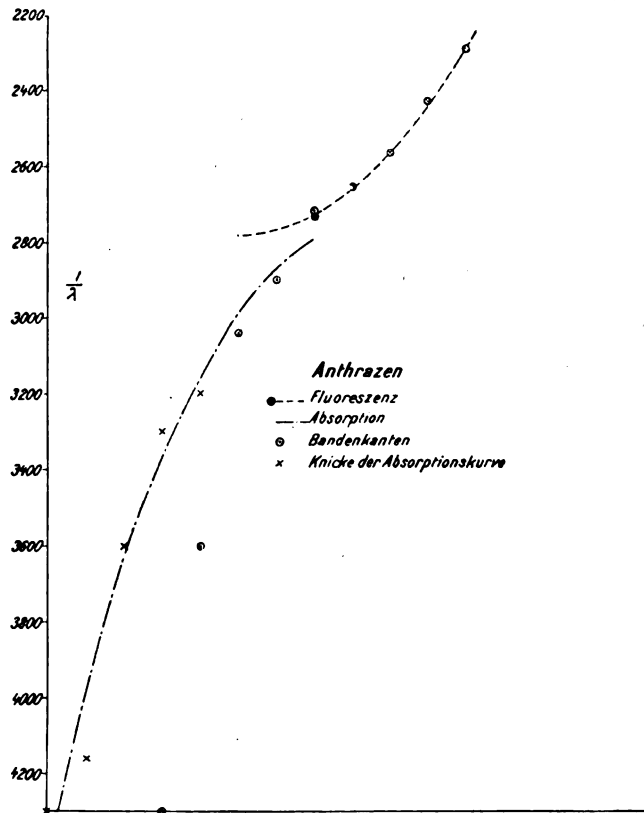
Die erste Bande erscheint als horizontaler schmaler Streifen, die vier letzteren Banden dringen mit rasch abnehmender Intensität als keilförmige Vertiefungen in die Flüssigkeit ein.

Für die Fluoreszenzkurve ergibt die Formel

$$\frac{1}{\lambda} = 2784 - 13.72 n^2$$

folgende Resultate.

n	$\frac{1}{\lambda}$ Berechnet	$\frac{1}{\lambda}$ Beobachtet	Fehler
2	2729	2734	+ 5
3	2661	2658	- 3
4	2565	2566	+ 1
5	2441	2430	- 11
6	2291	2297	+ 6



Figur 15.

Nach den Absorptionsangaben von Baly und Tuck besteht das Spektrum aus fünf Banden, deren Kanten bei den Schwingungszahlen

4300
3600
3040
2900
2730 liegen.

Die von ihnen gegebene Absorptionskurve zeigt auch Knicke bei

$$\frac{1}{\lambda} 4160, 3300, 3200.$$

Meine Messungen gaben Banden bei

$$\frac{1}{\lambda} 3135 \\ 2988 \\ 2868 \\ 2722.$$

Das Verhältnis der Absorption zur Fluoreszenz ist nicht zu ersehen. Die letzte Absorptionsbande fällt aber mit der ersten Fluoreszenzbande zusammen.

Wenn man nebst den eigentlichen Banden auch die Knicke der Absorptionskurve darstellt, läßt sich eine rohe Ähnlichkeit mit der Absorptionskurve von Phenanthren ersehen.

Für Anthranol habe ich vierzehn Banden messen können. Die fünf ersten Banden bilden einen spitzförmigen relativ schwachen Streifen, der nachher viel stärker und von konstanter Breite erscheint, und die tiefgehenden Banden deutlich zu erkennen gibt.

Die Lage der Banden ist unten angegeben.

Wellenlänge	Schwingungszahl	Mittel Abweichung
2731	3662	± 2
2781	3596	± 4
2829	3535	± 2
2882	3470	± 4
2939	3403	± 3
2990	3344	± 2
3063	3265	± 4
3119	3206	± 4
3190	3135	± 3
3441	2906	± 3
3617	2765	± 0
3735	2677	± 1
3930	2545	± 2
4139	2416	

Die ersten fünf Banden liegen auf der geraden Linie

$$\frac{1}{\lambda} = 3662 - 644 \cdot 2 n,$$

die ergibt

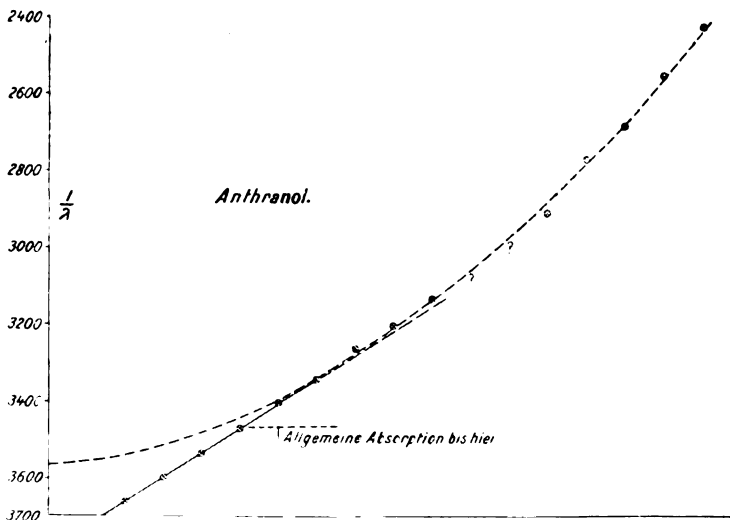
n	$\frac{1}{\lambda}$ Berechnet	$\frac{1}{\lambda}$ Beobachtet	Fehler
0	3662	3662	0
1	3597	3596	-1
2	3533	3535	+2
3	3468	3470	+2
4	3404	3403	-1

Von der sechsten Bande an, die den Anfang der tiefgehenden Banden bildet, läuft die Kurve krumm, und wenn wir annehmen, daß zwei Banden durch die drei Zinklinien um λ 3300 möglicherweise gedeckt sind, um die Lücke λ 3190—3441 auszufüllen, können wir die übrigen Banden durch

$$\frac{1}{\lambda} = 3562 - 35 \cdot 02 n^2$$

mit folgenden Resultaten formulieren.

n	$\frac{1}{\lambda}$ Berechnet	$\frac{1}{\lambda}$ Beobachtet	Fehler
8	3338	3344	+ 6
9	3278	3265	- 13
10	3212	3206	- 6
11	3138	3135	- 3
12	[3058]		
13	[2971]		
14	2876	2906	+ 30
15	2774	2765	- 9
16	2666	2677	+ 11
17	2550	2545	- 5
18	2427	2416	- 11



Figur 16.

Angaben über das Absorptionsspektrum habe ich nicht finden können. Ich bekam nur allgemeine Absorption bis $\frac{1}{\lambda}$ 3442.

Die übrigen von mir untersuchten Substanzen sind in der nachstehenden Tabelle gegeben. Außer bei den Naphtolen bestehen die Spektren aus einer einzelnen Fluoreszenzbande, deren Kantenwellenlänge gegeben ist.

Substanz	Wellenlänge
Anilin	3048
Chininsulfat	3355
Chinolin	3840
Diphenylamin	3158
Hydrochinon	3032
Phenol	2776
α -Naphtol	3185
	3250
	3379
β -Naphtol	3274
	3348
α -Naphtylamin	3553
β -Naphtylamin	3579
Naphtylamin (Kahlbaum)	3574

Der Phenolstreifen zeigt eine schwache aber tiefgehende Fortsetzung nach unten. Bei Anilin dagegen hört die Fluoreszenz in einer Tiefe von ungefähr 3 mm auf. α -Naphtol liefert starke sehr tiefe Banden bei 3250 und 3379; bei β -Naphtol dringt die Fluoreszenz bei 3348 nur wenig über 3 mm in die Lösung ein, und nimmt nach Rot ziemlich schnell an Tiefe ab. Chininsulfat in Wasser und in Alkohol zeigt bei einer Konzentration von 0,5 g pro Liter einen dunklen Streifen mit tiefgehender Fortsetzung. In Lösungen von 0,05 g pro Liter aber ist der Streifen vollständig verschwunden, obgleich die tiefgehende Bande ebenso deutlich zu erkennen ist wie vorher.

Chinolin besitzt nach Stark eine Fluoreszenzbande bei 3200, die eine Diskontinuität bei 3846 zeigt, und weiter mit erhöhter Intensität läuft. Ley und Engelhardt konnten nur den langwelligen Teil der Bande beobachten, und aus einer von ihnen als rein äußerlich anerkannten Analogie mit dem Verhalten von Ortho-Methoxybenzoesäure + Natriumäthylat — [wo der Knick der Fluoreszenzkurve darauf zurückzuführen ist, daß die Fluoreszenzbanden der freien Säure und des Salzes sich übereinander lagern] — einer

Verunreinigung die weitere Ausdehnung der Chinolinfluoreszenzbande zuschreiben.

Mit der hier benutzten Versuchsanordnung war es schwer, die Fluoreszenz zu beobachten, wegen der zahlreichen Zinklinien, die gerade in diesem Teil des Spektrums auftreten. Mit 50 Minuten Exposition wurde eine Aufnahme gemacht, die eine Bande bei 3840 zu erkennen gibt, weiter nach Violett war niemals etwas sichtbar, obgleich die Lage da günstiger war.

Nach den vorhergehenden Resultaten scheint es zweifelhaft, ob die Beobachtung von Stark und Steubing, daß die einzelnen Fluoreszenzbanden zu einem breiten kontinuierlichen Fluoreszenzstreifen zusammenfließen, wenn bei Benzol für Wasserstoff ein anderes Element oder eine Atomgruppe substituiert wird, für die Alkylgruppen gilt. Es muß zugegeben werden, daß der kontinuierliche Streifen, der bei Benzol schon vorhanden ist, in den alkylsubstituierten Verbindungen erheblich verstärkt erscheint, doch zeigen die letzteren einzelne Banden, die weder durch Stärke noch Spektrallage von Benzol als Verunreinigung stammen können.

Die folgende Vergleichstabelle zeigt die Lage der Banden für die fünf von mir untersuchten Alkylderivate.

Wellenlänge.

Benzol	Toluol	Orthoxytol	Metaxytol	Paraxytol	Mesitylen
2599	2622	2603			
2635	2646	2636			
2679	2676	2680	2685	2681	2698
2754	2740	2713	2715	2739	2712
2827	2809	2798	2802	2801	2747
2910	2886	2896		2865	2786
		2986			2863
		3038			2972
		3135			

Während die beiden ersten Banden zuerst beim Substituieren nach Rot verschoben werden und dann verschwinden, bleibt die Benzolbande bei 2679 ziemlich konstant. Wenn wir annehmen dürfen, daß bei Meta- und Paraxytol und Mesitylen die Banden um 2680 der Benzolbande 2679 entsprechen und nicht durch Verschiebung der Benzolbande 2599 entstanden sind, so zeigt sich, daß die Banden unterhalb 2679 beim Alkylsubstituieren nach Violett verschoben werden.

Was das Verhältnis zwischen Absorption und Fluoreszenz betrifft, so zeigt Paraxylol, daß die Fluoreszenzbanden die direkte Fortsetzung einer bestimmten Serie von Absorptionsbanden bilden können. In mehreren Fällen scheint eine Überlagerung der letzten Absorptionsbanden mit den ersten Fluoreszenzbanden einzutreten.

Vereinigt man die Fluoreszenzbanden durch eine Formel, so ist dieselbe in manchen Fällen die Gleichung einer geraden Linie; d. h. die Banden haben gleiche Schwingungsdifferenz. Dabei wird durch die Formel entweder das ganze Spektrum umfaßt, wie bei Naphthalin, oder nur das langwellige Gebiet, wie bei Benzol. Für einige Substanzen sind die Banden am besten durch eine Deslandresche Formel des Typus

$$\frac{1}{\lambda} = A - B n^2$$

zusammenzufassen.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. Dr. H. Kayser für das Interesse, mit dem er den Fortgang vorliegender Arbeit begleitet und seine lebenswürdige Unterstützung, meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Herrn Prof. Dr. Pflüger schulde ich auch großen Dank.

Literatur.

- 1) Stark, Phys. Zeitschr. **8**. 81. 1907.
- 2) Stark und Meyer, Phys. Zeitschr. **8**. 250. 1907.
- 3) Stark und Steubing, Phys. Zeitschr. **9**. 481. 1908.
- 4) Ley und Engelhardt, Zeitschr. f. phys. Chemie. **74**. I. 1910.
- 5) Ley und Gräfe, Zeitschr. f. wiss. Phot. **8**. 294. 1910.
- 6) Pflüger, Ann. d. Physik. **13**. 900. 1904.
- 7) Baly and Collie, Journ. of the Chem. Soc. **87**. 1332.
- 8) Ley, Farbe und Konstitution. 77. 1911.
- 9) Grebe, Zeitschr. f. wiss. Phot. **3**. 376. 1905.
- 10) Vgl. Léy and Engelhardt, loc. cit.
- 11) Pauer, Wied. Ann. **61**. 363. 1897.
- 12) Grebe, Diss. Bonn. über Abs. d. Dämpfe des Benzols und Derivate in Ultraviolett. Vgl. Zeitschr. f. wiss. Phot. **3**. 376. 1905.
- 13) Pauer, loc. cit.
- 14) Mies, Zeitschr. f. wiss. Phot. **7**. 357. 1909.
- 15) Vgl. Kayser, Hdb. d. Spek. III. 528. — Hartley and Huntingdon, Phil. Trans. 170. **1**. 257. 1879.
- 16) Baly and Tuck, Journ. of the Chem. Soc. **93**. 1902. 1908.
- 17) Baker, Journ. of the Chem. Soc. **91**. 1490. 1907.
- 18) Baker, loc. cit.
- 19) Vgl. Kayser, Hdb. d. Spek. III. 547. — Hartley, Journ. Chem. Soc. **39**. 135. 1881.
- 20) Baly and Tuck, loc. cit.

Über die Dispersion und die Ausmessung von Konkavgitterspektrogrammen.

Von

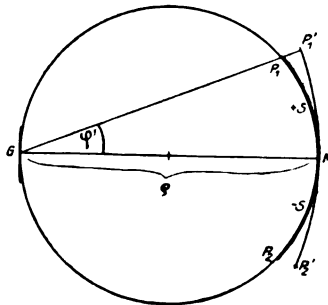
F. Goos.

Mit 5 Figuren.

Die Ermittlung von Normalen dritter Ordnung des Eisenpektrums im internationalen System, die ich gegenwärtig mit Hilfe eines Rowlandschen Plangitters vornehme, zeigen teilweise systematische Abweichungen gegen die vor kurzem veröffentlichten Konkavgittermessungen von Kayser,¹⁾ die vermuten lassen, daß bei der Aufnahme von Konkavgitterspektrogrammen die Bedingungen, die die Theorie zur Erreichung eines möglichst konstanten Maßstabes in der Abbildung erfordert, in der Praxis nicht mit hinreichender Genauigkeit zu erfüllen sind.

Diese Vermutung möchte ich in folgendem näher begründen.

Stellt man das Konkavgitter in der Rowlandschen Manier auf und bezeichnet den Krümmungsradius des Gitters G mit ρ (Figur 1), die Wellenlänge in der Mitte der photographischen



Figur 1.

Platte, die mit dem Mittelpunkt M der Kugelfläche des Gitters zusammenfällt, mit λ_0 , die Bogenlänge des Spektrums von diesem Mittelpunkt ab gerechnet bis zur Wellenlänge λ (in P_1) mit s , die

Ordnung des Spektrums mit m , und die Gitterkonstante mit e , so lautet die Dispersionsgleichung:

$$\sin \frac{s}{\rho} \cdot e = m \cdot (\lambda - \lambda_0).^2$$

Die Differentiation ergibt:

$$\frac{ds}{d\lambda} = m \cdot \frac{\rho}{e} \cdot \sec \frac{s}{\rho}.$$

$\frac{ds}{d\lambda}$ bezeichnet den Maßstab des Spektrums; er ist am kleinsten für $s = 0$, und wächst nach beiden Seiten proportional zu $\sec \varphi'$, wo $\varphi' = \frac{s}{\rho}$ der zum Bogen s gehörige Peripheriewinkel ist. Um $s = 0$, d. h. um M herum ist also auch der Maßstab möglichst konstant. Die photographische Platte wird in die Kurve $P_1 M P_2$ gekrümmt, sie ist dann überall im Fokus, die Dispersion bleibt aber, wie Foley³⁾ zuerst gezeigt hat, dieselbe, wenn sie nur halb so stark, nämlich in die Kurve $P_1' M P_2'$ gekrümmt wird. Die Kayserschen Platten sind teilweise mit dieser Krümmung (Krümmungsradius = ρ) aufgenommen worden, um die Gefahr des Zerbrechens zu verringern; sie sind daher an den Enden nicht ganz im Fokus. Die Unschärfe ist aber so gering, daß sie kaum wahrnehmbar ist.

Den Betrag des Fehlers, den man begeht, wenn man das Spektrum über eine bestimmte Länge als normal betrachtet, ersieht man am einfachsten graphisch aus einer Korrektionskurve. Sie ergibt sich ohne weiteres aus der Bemerkung, daß der Maßstab der Abbildung proportional zu $\sec \varphi'$ vom Krümmungsmittelpunkt aus nach beiden Seiten zu wächst.

Sie sei hier wiedergegeben für das große Kaysersche Konkavgitter, wo im Spektrum erster Ordnung 1 A.-E. = 0,5 mm ist.

Für dieses Gitter ist $\rho = 650$ cm, $e = 1,27 \times 10^{-4}$ cm; s wächst von der Mitte der Platte aus nach beiden Seiten bis zu 25 cm.

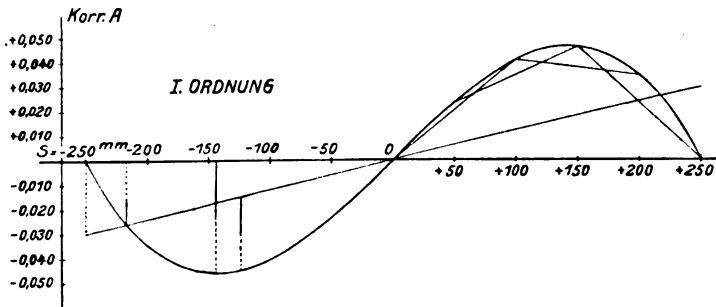
Figur 2 gibt für die ganze Länge der Platte ($s = -250$ mm bis $s = +250$ mm) die Korrekturen in A.-E., die an die durch lineare Interpolation zwischen den Endpunkten der Platte ermittelten Werte angebracht werden müssen, um richtige Wellenlängen zu erhalten. Dabei ist angenommen, daß die Wellenlängen mit der mm-Teilung der Platte wachsen. Die Korrekturen erreichen ihr Maximum bei $s = \pm 144$, wo sie $\pm 0,046$ A. betragen. Sie werden aber bedeutend kleiner, wenn man nicht zwischen

den Endpunkten, sondern zwischen den Punkten $s = \pm 217$ interpoliert, sie wachsen dann an den Stellen $s = \pm 250$ und $s = \pm 124$ bis $\pm 0,030$ A. an, wie es auch die Formel von Tchebicheff⁴⁾

$$\text{Korrektion} = \frac{e \cdot s^3}{24 \cdot m \cdot q^3}$$

ergibt. Aus dieser Gleichung ersieht man auch, daß in der zweiten Ordnung die Korrekturen nur die Hälfte, in der dritten Ordnung nur $\frac{1}{3}$ von denen in der ersten Ordnung betragen.

Die Kayserschen Messungen im Fe-Spektrum sind nun so gemacht worden, daß im Spektrum zweiter und dritter Ordnung Stücke zwischen je drei oder mehr benachbarten Normalen ge-



Figur 2.

messen wurden, so daß dieselben Linien aus verschiedenen Normalen bestimmt und der Mittelwert genommen werden konnte. Es sind also durchschnittlich Stücke von nur etwa 100 mm auf einer Platte gemessen, damit die Fehler, die durch lineare Interpolation zwischen den Enden dieser Strecken entstehen, nicht zu groß würden.

Folgende Tabelle gibt für die zweite und dritte Ordnung an, bis zu welchen Beträgen diese Fehler, die man ohne weiteres —

Tabelle 1.

$s(\text{mm})$	II. Ordnung	III. Ordnung
von ± 150 bis ± 250	A. 0,006	A. 0,004
„ ± 100 „ ± 200	0,004	0,003
„ ± 50 „ ± 150	0,003	0,002
„ 0 „ ± 100	0,001 ₅	0,001
„ ± 50 „ ± 50	> 0,001	> 0,001

durch Einzeichnen der Sehnen — aus Figur 2 ablesen kann, anwachsen können.

Da Kayser die Enden der Platten nicht mit mißt, so dürften die Werte, die innerhalb eines Stückes von 100 mm durch Interpolation zwischen verschiedenen Normalen erhalten werden, in der zweiten Ordnung kaum mehr als 0,003 Å. voneinander abweichen.

Da diese Abweichungen aber öfter das drei- bis vierfache betragen haben, so nimmt Kayser an, daß die Normalen zweiter Ordnung selbst noch fehlerhaft sind. Jede Linie ist mindestens auf zwei verschiedenen Platten gemessen worden, und da dieselbe Linie bald auf der linken, bald auf der rechten Seite der Platte liegen wird, so dürften im Mittel die systematischen Fehler der Wellenlängen 0,001 Å. bis 0,002 Å. nicht überschreiten.

Da nun die Wellenlängen, die ich mit einem guten Rowland'schen Plangitter (Dispersion: 1 Å.-E. = 0,4 mm) als Mittel der Werte von 6—8 verschiedenen Platten, unter jedesmaliger Berücksichtigung der Dispersionskurve aus den Beobachtungen selbst, erhalten habe, stellenweise systematische Abweichungen bis zu 0,007 Å. gegen die Kayserschen Messungen zeigen, so liegt der Gedanke nahe, daß die tatsächliche Korrektionskurve für das Konkavgitter wesentlich von der theoretischen abweicht, und daß es bedenklich ist, selbst innerhalb enger Grenzen ohne Anbringung von Korrekturen linear zu interpolieren.

Zur Untersuchung dieser Frage war Herr Geheimrat Kayser so freundlich, mir einige seiner Spektrogramme zur Verfügung zu stellen, die ich über größere Strecken — etwa 8—12 Normalen 2. Ordnung umfassend — hinweg gemessen habe, um durch Anschluß an diese Normalen die wirklichen Korrektionskurven zu ermitteln.

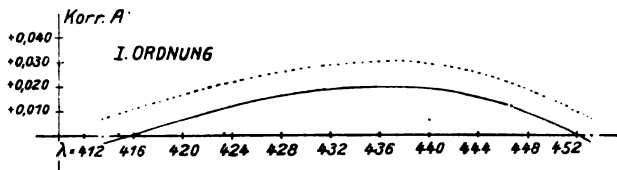
Da meine Meßschraube nur 10 cm Länge hat, so mußten die Messungen stückweise auf halb und halb sich überdeckenden Strecken gemacht, und dann zusammengesetzt werden, was auch durch geeignete Meßmarken gut gelungen ist. Jede Linie ist achtmal eingestellt, je viermal in zwei verschiedenen Lagen der Platte (größere Wellenlängen rechts und links), mit Rechts- und Linksdrehung der Schraube.

So lieferte z. B. die Messung einer Strecke von 200 mm (von $s = +12$ bis $s = +212$ mm) im Spektrum erster Ordnung, bei linearer Interpolation zwischen den Endpunkten dieser Strecke, folgende Darstellung der internationalen Normalen.

Tabelle 2.

Gemessene Werte	I. N.	Differenz	Abweich. v. der Kurve
4134,685	,685	0,000	+0,003
4147,676	,677	+ 1	+ 2
4191,431	,441	+ 10	+ 5
4233,614	,615	+ 1	- 10
4282,389	,408	+ 19	+ 3
4315,070	,089	+ 19	0
4352,723	,741	+ 18	- 1
4375,919	,934	+ 15	- 5
4427,294	,314	+ 20	+ 3
4466,544	,556	+ 12	0
4494,569	,572	+ 3	- 3
4531,155	,155	0	+ 3
			d. A. $\pm 0,0032$

Die erste Spalte gibt die Messungen, die zweite die Werte für die internationalen Normalen (wobei ich die Interferenzmessungen von Fabry und Buisson von $\lambda = 4134$ bis $\lambda = 4233$ auch als Normalen bezeichne); die dritte die Differenzen, und die vierte die Abweichungen von der diese Differenzen ausgleichenden Korrekturkurve (siehe Fig. 3).



Figur 3.

Die durchschnittliche Abweichung beträgt $\pm 0,0032$ Å., die zum größten Teil Meß- und Plattenfehlern, zum kleineren Teil Fehlern der Normalen zuzuschreiben sein wird. (Die gestrichelte Kurve wird später erklärt werden.)

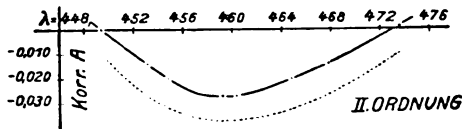
Die Korrekturen wachsen von $-0,003$ Å. bis zu $+0,020$ Å., also um $0,023$ Å., während sie nach der theoretischen Korrekturkurve (die betreffende Sehne ist in Figur 2 nicht eingezeichnet) im Maximum sogar $0,026$ Å. sein sollten; die wirkliche Kurve ist also etwas „günstiger“.

Die Messungen auf einer weiteren Platte im Spektrum zweiter Ordnung ergaben folgendes Resultat:

Tabelle 3.

Gemessene Werte	I. N.	Differenz	Abweich. v. der Kurve
4494,572	,572	0,000	0,000
4531,169	,155	- 14	0
4547,873	,853	- 20	0
4592,685	,658	- 27	0
4602,974	,947	- 27	0
4647,459	,439	- 20	0
4678,869	,855	- 14	0
4691,421	,417	- 4	+ 6
4707,300	,288	- 12	- 5
4736,785	,786	+ 1	0

Die gemessene Strecke war 245 mm lang, von $s = -229$ bis $s = +16$ mm [die Linie 4678,855 I. A. (Interferenzmessung von Fabry und Buisson) ist als Normale mitgenommen worden]. Die Kurve (siehe Figur 4) läßt sich sehr glatt durch alle beobachteten Differenzen hindurchlegen; nur die beiden vorletzten Linien weichen



Figur 4.

stärker ab. Die Korrekturen wachsen bis zu $-0,027$ A. an, während sie in diesem Bereich theoretisch nur $-0,019$ A. werden dürften. Für diese Platte wird also selbst auf der kurzen Strecke von 100 mm, von $s = -172$ bis $s = -72$ mm, die lineare Interpolation einen „Fehler“ von 0,007 A. ergeben; mit anderen Worten: aus den Normalen 4548 und 4647 berechnen sich durch lineare Interpolation die dazwischen liegenden Normalen zu 4592,665 und 4602,954, während die richtigen Werte 4592,658 I. A. und 4602,947 I. A. sind.

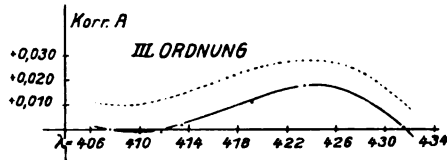
Weiter habe ich ein Spektrum dritter Ordnung, über eine Strecke von 361 mm (von $s = -160$ bis $s = +201$ mm) gemessen. (siehe Tabelle 4).

Die Korrekturen wachsen bis zu $+0,018$ A. an, d. h. bis zu dem doppelten Werte, den sie theoretisch haben dürften, nämlich $+0,009$ A. Auch müßte die Form der Kurve (siehe Figur 5) eine andere sein, sie müßte zu Anfang stärker negativ werden und die x -Achse erst etwa bei $\lambda = 4156$ schneiden.

Tabelle 4.

Gemessene Werte	I. N.	Differenz	Abweich. v. der Kurve
4076,641	,641	0,000	0,000
4118,553	,552	- 1	- 1
4134,683	,685	+ 2	0
4147,670	,677	+ 7	+ 2
4191,430	,441	+ 11	- 1
4233,597	,615	+ 18	0
4282,395	,408	+ 13	0
4315,088	,089	+ 1	0

Es fragt sich nun, woher es kommt, daß die Praxis mit der Theorie scheinbar nicht übereinstimmt. Die Bedingung für die „theoretische“ Korrektionskurve (Figur 2) war, daß für die Mitte der photographischen Platte auch $s = 0$ war, d. h. der Abbildungsmaß-



Figur 5.

stab hier sein Minimum und seine größte Konstanz erreicht. Das ist nun wahrscheinlich bei den gemessenen Platten nicht streng der Fall gewesen. Man kann nämlich dadurch, daß man die Werte s von einer anderen Stelle der Platte ab rechnet, die praktisch ermittelten Korrektionskurven mit der von der Theorie geforderten in gute Übereinstimmung bringen, und zwar ist in dem gemessenen

Spektrum 1. Ordnung eine Nullpunktänderung von -18 mm,

„ 2. „ „ „ „ „ -45 „
 „ 3. „ „ „ „ „ $+40$ „

nötig, um dies zu erreichen.

In Figur 3, 4 und 5 sind die unter diesen Annahmen konstruierten theoretischen Kurven gestrichelt eingezeichnet, und zwar in den Ordinaten um $0,010$ A. gegen die aus den Messungen ermittelten Kurven verschoben, damit sie mit diesen nicht zu sehr zusammenfließen. Die gute Übereinstimmung von Theorie und Praxis ist jetzt sofort in die Augen fallend.

Daß das Minimum des Abbildungsmaßstabes nicht genau in die Mitte der Platte fällt, ist auch nicht weiter verwunderlich, wenn man bedenkt, wie verhältnismäßig kompliziert es ist, ein großes Konkavgitter für alle Wellenlängen und für alle Ordnungen justiert zu erhalten.

Zum Schluß seien nun noch in Tabelle 5 für 21 Fe-Linien in dem Gebiet von $\lambda = 4191$ bis $\lambda = 4315$ die Wellenlängen zusammengestellt und zwar unter „K“ die Kayzerschen Werte, unter „G“ meine mit dem Plangitter erhaltenen Werte und unter „K_G“ die Werte, die ich aus den Kayzerschen Spektrogrammen, nach Anbringung der aus den Messungen selbst abgeleiteten Korrekturen, bestimmt habe; sie sind aus den Messungen im Spektrum erster Ordnung und im Spektrum dritter Ordnung unter Annahme der Gewichte 1 und 3 gemittelt worden. Unter I. N. stehen die internationalen Normalen; D₁ gibt die Differenz G—K; D₂ die Differenz G—K_G.

Tabelle 5.

K	G	K _G	I. N.	D ₁	D ₂
I. A.					
4191,441	,442	,440	,441	+0,001	+0,002
4198,307	,304	,311		— 3	— 7
4199,099	,102	,102		+ 3	0
4202,030	,041	,032		+ 11	+ 9
4210,357	,361	,362		+ 4	— 1
4216,185	,188	,189		+ 3	— 1
4219,365	,368	,367		+ 3	+ 1
4222,220	,225	,227		+ 5	— 2
4227,440	,452	,446		+ 12	+ 6
4233,610	,614	,617	,615	+ 1	— 3
4247,437	,441	,443		+ 4	— 2
4250,129	,135	,134		+ 6	+ 1
4250,789	,798	,793		+ 9	+ 5
4254,334	,342	,336		+ 8	+ 6
4260,484	,491	,490		+ 7	+ 1
4267,828	,829	,828		+ 1	+ 1
4271,163	,167	,168		+ 4	— 1
4282,404	,408	,408	,408	+ 1	0
4294,124	,130	,129		+ 6	+ 1
4299,243	,247	,250		+ 4	— 3
4315,089	,089	,089	,089	0	0
				+0,099	+0,033
				—0,003	—0,020
			d. A.		±0,0025

Wie man sieht, zeigen die Kayzerschen Messungen starke systematische Differenzen gegen meine Plangittermessungen; die

Summe der positiven Abweichungen beträgt $+0,099$ A., die der negativen $-0,003$ A. Das liegt zum großen Teil daran, daß auch die beiden Normalen 4233 und 4282 bei Kayser um $0,004$ A. von den internationalen Werten verschieden sind.

Die Differenzen $D_2 = G - K_G$ dagegen zeigen dies Verhalten nicht: die Summe der positiven Abweichungen ist hier $+0,033$ A., die der negativen $-0,020$ A., die durchschnittliche Abweichung $\pm 0,0025$ A. Der Überschuß an positiven Werten ist wohl nur zufällig, und hauptsächlich hervorgerufen durch die Linie 4202, die bei G, sei es durch Meßfehler, sei es durch andere Art der Abbildung beim Plangitter falsch ermittelt ist. Überhaupt sind wohl die größeren Werte D_2 durch Fehler der Werte G hervorgerufen, während die K_G , aus den Differenzen $K - K_G$ zu schließen, gut sind.

Das Resultat dieser Untersuchung ist daher folgendes:

Es ist bedenklich, bei Konkavgitterspektrogrammen, selbst innerhalb enger Intervalle, linear ohne Anbringung von Korrekturen zu interpolieren, da man nicht im voraus weiß, in welchem Bereich der Platte die Konstanz des Maßstabes ausreichend ist. Es ist daher zu empfehlen, mit Hilfe einer langen Meßschraube größere Strecken, etwa über 8—10 Normalen hinweg, einheitlich durchzumessen, da es nur dann möglich ist, Korrekturen zu ermitteln und eine einwandfreie Ausgleichung der Normalen selbst zu erhalten.

Anmerkungen.

- 1) *Astrophysical Journal*, **XXXII**. 217 ff. 1910 und *Zeitschr. f. wiss. Phot.* **IX**. 173 ff. 1911.
- 2) Kayser, *Handbuch d. Spektroskopie I*. 464 ff.
- 3) *Physical Review* **5**. 133. 1897.
- 4) Kayser, *Handbuch d. Spektroskopie I*. 466.

Hamburg, Physikalisches Staatslaboratorium,
August 1911.

(Eingegangen am 19. August 1911.)

Zur Theorie der Farbenempfindlichkeit II.

Von

Chr. Winther.

(Aus dem chemischen Universitätslaboratorium zu Kopenhagen.)

Vor einiger Zeit habe ich in dieser Zeitschrift¹⁾ eine Auffassung von dem Mechanismus bei den photochemischen Oxydations-Reduktionsvorgängen veröffentlicht. Gelegentliche Besprechungen dieser Frage mit verschiedenen Kollegen haben mir gezeigt, daß der eigentliche Sinn und der Umfang meiner Theorie nicht überall richtig aufgefaßt worden ist. Die betreffenden Mißverständnisse sind nun in einer eben erschienenen, sehr interessanten Abhandlung von F. Weigert²⁾ so deutlich an den Tag getreten, daß mir dadurch ein willkommener Anlaß zur Richtigstellung gegeben worden ist.

Wie es aus meiner oben zitierten Abhandlung zur Genüge hervorgeht, ist es nicht meine Absicht gewesen, eine allgemeine Theorie der photochemischen Prozesse zu geben. Die ganze Abhandlung, mit Ausnahme der letzten Seite, handelt von photochemischen Oxydations-Reduktionsprozessen und nur von diesen. Was ich in meiner Theorie behaupte, ist, daß wenn ein photochemischer Vorgang ein Oxydations-Reduktionsprozeß ist, dann der oxydable Stoff der eigentlich lichtempfindliche Bestandteil ist. Das ist aber nicht ganz dasselbe, als ob ich, wie Herr Weigert schreibt, „bei jeder katalytischen photochemischen Reaktion die Oxydation eines lichtempfindlichen Reduktionsmittels für den zuerst stattfindenden chemischen Vorgang“ halte. Daß es eine ganze Menge von katalytischen, photochemischen Reaktionen gibt, welche keine Oxydations-Reduktionsprozesse sind, ist ja doch wohlbekannt. Von diesen Reaktionen sagt aber meine Theorie an sich gar nichts aus, also auch nicht von dem von Weigert gegen mich ins Feld geführten Fall der Spaltung des Phosgens (wenn sie wirklich kein Oxydations-Reduktionsvorgang ist, was erst untersucht werden muß; siehe weiter unten).

Dagegen habe ich auf der letzten Seite meiner Abhandlung die Frage berührt, daß sämtliche photochemische Prozesse vielleicht durch eine Abspaltung von Elektronen primär bewirkt werden. Das ist aber gar nicht meine Theorie; diese Auffassung ist vor mir

sehr oft diskutiert und zudem als detaillierte Theorie (von J. Stark) dargestellt worden. Meine Theorie der photochemischen Oxydations-Reduktionsvorgänge ist nur ein weiter ausgearbeiteter Spezialfall dieser allgemeinen Auffassung, beansprucht aber gar keine „Allgemeingültigkeit“, die also auch nicht von Weigert „schlagend entkräftet“ werden kann.

So viel über den Umfang meiner Theorie. Was nun den Inhalt betrifft, so scheint über die Bedeutung der Worte „Oxydation“ und „Oxydationsprodukt“ einige Unklarheit zu herrschen. In den dualistischen Zeiten von Berzelius konnte man noch mit vollem Rechte diese Worte als Synonyme für „Sauerstoffaufnahme“ und „sauerstoffreicheres Produkt“ benutzen. Als man nun aber nicht mehr von Sauerstoffsalzen spricht, trotzdem aber der Übergang von Ferrochlorid in Ferrichlorid als eine Oxydation bezeichnet, haben diese Werte bekanntlich andere Bedeutungen gewonnen. Das Ferriion darf man als ein Oxydationsprodukt des Ferroions, das Permanganation als ein Oxydationsprodukt des Manganations auffassen. Es handelt sich überall einfach um den Verlust eines oder mehrerer negativer Elektronen. Einen Stoff, der unter den gegebenen Bedingungen (Bestrahlung mit ultraviolettem Lichte ausgenommen) leicht ein Elektron verliert, nennt man von jeher ein Reduktionsmittel.

Ich sehe nicht ein, weshalb man die genannten Bezeichnungen nur für den speziellen Fall der elektrolytischen Ionen reservieren sollte. Wenn ein Atom Rubidium ein Elektron abgibt und dadurch in das entsprechende Ion übergeht, so ist es prinzipiell ganz gleichgültig, ob dies durch Lösen in Wasser oder durch Belichten in Vakuum geschieht. In beiden Fällen entsteht ein Oxydationsprodukt des Metalls, nämlich das Rubidiumion.

In diesem Sinne, der aus der ganzen Entwicklung hervorgeht, habe ich in meiner Abhandlung über Oxydation und Oxydationsprodukte von Stoffen wie Chromsäure und Chlor gesprochen. Dies ist aber, wie ich gefunden habe, mehrfach mißverstanden worden. F. Weigert schreibt darüber: „So nimmt er auch bei der von mir untersuchten Zersetzung des Ozons durch sichtbares Licht bei Gegenwart von Chlor primär die Bildung einer Chlorsauerstoffverbindung an, die sekundär unter Spaltung in Chlor und Sauerstoff zerfällt.“ Davon steht aber in meiner Abhandlung kein Wort.

Zudem möchte ich das Phosgen im obigen Sinne ein Reduktionsmittel nennen, weil es durch Belichtung zersetzt wird, also

primär ein Elektron verlieren muß. Ob die danach stattfindende Spaltung ein Oxydations-Reduktionsvorgang ist oder nicht, hängt einzig und allein davon ab, ob das freiwerdende Elektron frei bleibt oder nicht. In letzterem Falle liegt die Sache ganz wie bei der Fehlingschen Lösung, indem das aus dem einen Teil des Molekels (wahrscheinlich dem Chlorrest) freiwerdende Elektron an den andern Teil des Molekels (also wahrscheinlich an den Kohlenoxydrest) angelagert wird. Durch diese Auffassung würde auch die merkwürdige Unabhängigkeit des Gleichgewichtes von der Belichtung, die Weigert³⁾ gefunden hat, verständlich werden, indem es dann sowohl bei der Spaltung, wie bei der Bildung des Phosgens dasselbe Atom, das Chlor, wäre, das durch das Licht primär verändert wurde.

Zum Schluß einige Worte über die Beziehungen zwischen der Theorie von der primären Elektronenabscheidung und der geistreichen Theorie der Reaktionskerne, die von Weigert⁴⁾ herrührt. Diese beiden Theorien schließen einander gar nicht aus; im Gegenteil, sie vervollständigen einander und sind sozusagen „in Serie“ zu stellen. Die Reaktionskerne sind einfach als die nächsten, sekundären Produkte aufzufassen, welche nach und infolge der Elektronenabspaltung entstehen. Wenn also z. B. Chlorknallgas belichtet wird, spielen sich die folgenden drei Vorgänge ab: 1. Das Chlor verliert durch die Einwirkung des Lichtes ein Elektron, wird also gespalten oder oxydiert. 2. Die Bruchstücke oder einige derselben lagern sich zu Reaktionskernen zusammen. 3. An diesen Reaktionskernen findet dann die chemische Reaktion statt, die direkt beobachtet wird. Der erste Teilvorgang läßt sich durch lichtelektrische Messungen, der zweite in vielen Fällen durch ultramikroskopische Beobachtungen untersuchen, und die ganze Auffassung hält sich somit innerhalb der Grenzen des experimentell kontrollierbaren.

Literatur.

- 1) Zeitschr. f. wiss. Phot. **9**. 229. 1911.
- 2) Zeitschr. f. wiss. Phot. **10**. 1. 1911. Siehe die Fußnote auf S. 11.
- 3) Ann. d. Physik (4) **24**. 55. 1907.
- 4) Ann. d. Physik (4) **24**. 243. 1907.

Kopenhagen, August 1911.

(Eingegangen am 29. August 1911.)

Aufruf

zur Begründung eines Photographischen Archivs.

Die Redaktion der „Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie“ beabsichtigt die Einrichtung eines Photographischen Archivs von wissenschaftlichen Aufnahmen, dessen Sammlungen jedem Fachgenossen für Lehr- und Forschungszwecke zugänglich gemacht werden sollen. Wir glauben dadurch eine zweckmäßige Institution zu schaffen, da ohne Frage viele der täglich gewonnenen photographischen Dokumente ihre wissenschaftliche Aufgabe nicht in vollem Maße erfüllen können, weil sie oft an schwer zugänglicher Stelle veröffentlicht werden, wobei sie noch vielfach unter den Mängeln der Reproduktionsverfahren erheblich leiden, oder weil sie der hohen Kosten wegen häufig überhaupt keine graphische Wiedergabe finden können.

Das Archiv soll auch die Aufgabe erfüllen, wichtige Aufnahmen in Form einer dauerhaften Reproduktion der Nachwelt aufzubewahren, ein Ziel, das deshalb besonders wichtig erscheint, da nach dem Ableben des Forschers die Originalaufnahmen bzw. direkte Kopien oft verloren gehen. Daß die Sammlung auch noch in anderer Weise, z. B. durch Ausstellungen, nützlich wirken kann, soll nicht weiter ausgeführt werden.

Selbstverständlich werden die Rechte des Autors am Bilde unter allen Umständen gewahrt.

Unsere Sammlung soll sich zunächst vorwiegend auf die Gebiete der sämtlichen Naturwissenschaften und der Medizin, sowie auf methodisch interessante Aufnahmen juristischer, philologischer und historischer Natur erstrecken.

Wir richten an alle Fachgenossen die dringende Bitte, uns durch Zusendung von Diapositiven oder von Kopien (auf glänzendem Papier) unter Beifügung von Sonderabzügen resp. Literaturzitate unterstützen zu wollen. Bevor ein Katalog gedruckt wird, werden wir an dieser Stelle die eingegangenen Aufnahmen registrieren.

Karl Schaum.

VIII. Internationaler Kongreß für angewandte Chemie.

Washington und New York,

am 4.—13. September 1912.

Anmeldungen von Vorträgen für die Sitzungen der Sektion IX „Photochemie“ nimmt der Vorsitzende der entsprechenden deutschen Fachgruppe, Professor Karl Schaum, Leipzig, Naunhoferstraße 22, entgegen.

Für die Redaktion verantwortlich: Prof. K. Schaum in Leipzig-Marienhöhe.

Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie

X. Band.

1911.

Heft 7.

Über selektive Absorption und Emission.

Von

Karl Schaum und Heinrich Wüstenfeld.¹⁾

Mit 23 Figuren in 2 Tafeln.

Wenn man bedenkt, daß das Kirchhoffsche Gesetz das Fundament eines der wichtigsten Gebiete der Physik bildet, so will es scheinen, als ob die Zahl der Untersuchungen zur exakten quantitativen Prüfung der Beziehung $E_{\lambda} = A_{\lambda} S_{\lambda}$ eine noch relativ kleine sei. Es ist dies wohl darauf zurückzuführen, daß man nur wenige für die verhältnismäßig bequeme optische Untersuchung geeignete Körper kannte und dementsprechend vorwiegend auf die viel schwierigeren bolometrischen bzw. thermoelektrischen Messungen angewiesen war, deren sich F. Paschen²⁾, J. P. Bouman³⁾, H. Rubens u. E. Aschkinass und H. Rosenthal⁴⁾ zur quantitativen Prüfung des Kirchhoffschen Gesetzes bedienten. Von optischen Versuchen wären im wesentlichen nur die negativ ausgefallenen Studien G. B. Rizzos⁵⁾ und die speziell die Polarisationsverhältnisse behandelnde Arbeit A. Pflügers⁶⁾ zu nennen.

Es schien also nützlich, zunächst durch qualitative Prüfung geeignete Substanzen mit stark selektiver Emission im sichtbaren Gebiet ausfindig zu machen. Inwieweit diese Körper sich für quantitative Messungen verwerten lassen, hängt vornehmlich davon ab, ob sie Schichten von brauchbarer Oberflächenbeschaffenheit zu liefern imstande sind. Unsere Studie hatte noch ein weiteres Ziel: K. Schaum⁷⁾ hat darauf hingewiesen, daß die Farbe der ersten, die Zapfen erregenden Glüherscheinung nicht unbedingt Rot sein müsse, daß vielmehr ein Stoff von geeignetem selektivem Absorptionsvermögen zuerst etwa grünlühend oder dergl. werden könne. Es ist uns auch in der Tat gelungen, derartige Stoffe ausfindig zu machen.

Ferner war es wünschenswert, die selektive Absorption der fraglichen Körper mit besonderer Berücksichtigung des noch sehr umstrittenen Temperatureinflusses unter- und oberhalb des Glühzustandes näher kennen zu lernen.

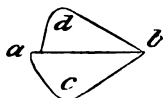
Die Untersuchungsmethoden.

Wie aus dem Gesagten hervorgeht, kam es uns vornehmlich darauf an, eine Übersicht über die spektrale Emission selektiv absorbierender Körper über ein großes Temperaturintervall hin zu bekommen und ihre Emission mit der eines (nahezu) schwarzen Körpers bequem vergleichen zu können. Da uns die Prüfung möglichst zahlreicher Stoffe wertvoll erschien, kam die quantitative spektrophotometrische Methode wie sie z. B. von E. L. Nichols und B. W. Snow⁸⁾, von W. Nernst und E. Bose⁹⁾ u. a. angewendet wurde, vorläufig nicht in Betracht. Auch das Orientierungsverfahren von F. Kurlbaum und Günther Schulze¹⁰⁾, war uns zu zeitraubend, da es das selektive und das schwarze Spektrum immer nur bei einer bestimmten Temperatur auf einmal zu übersehen gestattet. Wir haben deshalb unter Anlehnung an den bekannten Bezold'schen Demonstrationsversuch über die Entwicklung des Spektrums mit der Temperatur¹¹⁾ folgendes Verfahren ausgearbeitet, welches eine vergleichende Übersicht über die spektrale Emission des zu untersuchenden Körpers vom Beginn des Glühens an bis zu hohen Temperaturen liefert.

Aus einem 0,03 mm dicken Platinblech wurde ein ungefähr 30 mm langer Streifen herausgeschnitten, der in der Mitte die Breite von 1 mm hatte, nach den beiden Enden zu sich aber allmählich gleichmäßig verbreiterte. Eine Seite dieses Blechstreifens wurde auf der einen Hälfte mit der zu untersuchenden Substanz, auf der andern Hälfte mit Eisenoxyd als Vergleichssubstanz, die dem schwarzen Körper nahe kommt, bestrichen, so daß beide Substanzen sich an der schmalsten Stelle des Streifens berührten. Das Auftragen der Substanzen geschieht am bequemsten und sichersten in der Weise, daß sie in destilliertem Wasser oder einer sonstigen geeigneten Flüssigkeit zu einem dünnflüssigen Schlamm zerrieben und dann mit einem kleinen Pinsel aufgestrichen werden. Durch vorsichtiges, langsames Erwärmen über einer Bunsenflamme wird das Wasser verdampft. Bei einiger Sorgfalt und Übung erhält man auf diese Weise sehr gleichmäßige Überzüge, die in den meisten Fällen auch gut haften bleiben.

Das so präparierte Blech wurde in senkrechter Richtung zwischen zwei Metallklemmen gespannt, von denen die untere frei herabhing und in einen Quecksilbernapf tauchte, damit beim Erhitzen der Streifen stets gespannt blieb. Das Erhitzen geschah elektrisch mittels einiger Akkumulatoren. In der Mitte erreichte der Platinstreifen infolge des kleineren Querschnittes und größeren Widerstandes die höchste Temperatur, nach den beiden Enden zu nahm sie allmählich ab („Glühgefälle-Streifen“).

Okulare Beobachtung der Spektren. Mittels einer Linse wurde von dem glühenden Platinstreifen ein Bild auf den Spalt eines Spektroskopes entworfen. Wenn man ein solches Bild durch das Fernrohr des Spektroskopes betrachtet, so sieht man ähnlich wie bei dem v. Bezold'schen Versuche eine Erscheinung von etwa der Gestalt, wie die nachstehende Figur sie veranschaulicht.



Bei a ist das rote Ende des Spektrums, bei b das violette. Die Verbindungslinie von a und b entspricht der Stelle, an der Eisenoxyd und die zu untersuchende Substanz aneinander grenzen. Dies ist die schmalste Stelle des Platinstreifens mit der höchsten Temperatur.

Man kann wohl unbedenklich annehmen, daß hier an der Grenze beide Substanzen dieselbe Temperatur haben. Denn Temperaturdifferenzen müßten sofort durch Leitung ausgeglichen werden; ein Temperatursprung ist nicht anzunehmen. Wenn die zu untersuchende Substanz ein sehr geringes Wärmeemissionsvermögen hat, so wird sie infolgedessen auf eine höhere Temperatur gelangen als Eisenoxyd mit seinem großen Wärmeausstrahlungsvermögen. Der Temperatúrausgleich an der Grenze bewirkt dann, daß dort die Temperatur des Eisenoxys erhöht, sein Spektrum also nach beiden Seiten verbreitert wird, die Temperatur der zu untersuchenden Substanz aber erniedrigt, ihr Spektrum also verschmälert wird. Gewöhnlich haben jedoch an der schmalsten Stelle beide Emissionsspektren die größte Intensität und Ausdehnung.

Die Fläche abc der Figur enthält das vom Eisenoxyd, die Fläche abd das von der zu prüfenden Substanz bei verschiedenen Temperaturen ausgestrahlte Licht. Je mehr man sich von der Linie ab nach c oder d hin entfernt, um so schmäler und lichtschwächer

wird das Spektrum entsprechend der Abnahme der Temperatur, und zwar verkürzt es sich vom violetten Ende her schneller als vom roten. Die Spitzen *c* und *d* entsprechen den den physiologischen Schwellenwert zuerst übersteigenden Strahlen.

Die Untersuchungsmethode mit dem „Glühgefälle-Streifen“ ist auch besonders gut dazu geeignet, um die Reflexionsspektren fester undurchsichtiger Körper bei verschiedenen Temperaturen zu untersuchen und dadurch einen Überblick über die Abhängigkeit des Absorptionsvermögens solcher Körper von der Temperatur zu bekommen.¹²⁾

Für die Beleuchtung der zu untersuchenden Substanzen verwendeten wir Auerlicht.

Über den Glühstrumpf wurde ein Messingzylinder gesetzt, der in der mittleren Höhe des Strumpfes ein seitliches Ansatzrohr von etwa 35 mm Durchmesser hatte. Auf dieses Ansatzrohr wurde eine Blechkappe mit einer 2 mm breiten und 20 mm langen Öffnung gesetzt. Diese von dem Glühstrumpf beleuchtete Öffnung wurde mittels einer Linse auf einen mit den Substanzen bestrichenen Platinstreifen von der oben beschriebenen Form projiziert, so daß beide Substanzen auf dem Platinblech hell beleuchtet waren. Die beleuchteten Substanzen wurden dann wieder mit einer Linse auf den Spalt des Spektrographen projiziert.

Photographische Untersuchung der Spektren. Um von subjektiven Täuschungen und Zufälligkeiten frei zu sein und um die Resultate in einfacher Weise festlegen zu können, wurden die Spektren, eventuell unter Auswechslung des Streifens, photographiert. Zu den Aufnahmen im sichtbaren Spektrum wurden meist Platten benutzt, die von Wratten & Wainwright in London-Croydon bezogen waren. Ihre Empfindlichkeit erstreckt sich durch das ganze sichtbare Spektrum hindurch; die vorhandenen Minima wurden bei der Beurteilung der Photogramme natürlich berücksichtigt. Für einige Aufnahmen wurden grünempfindliche Perutzplatten verwendet. Zur Orientierung im sichtbaren Spektrum wurden die Linien des Heliumspektrums benutzt, die durch das ganze Spektrum von oben nach unten mit hineinphotographiert wurden.

Um die Untersuchung der Emissionsspektren auch in das ultrarote Gebiet hinein ausdehnen zu können, bedienten wir uns der phosphorographischen Methode. Als phosphoreszierende Substanz wurde Sidotblende genommen. Der Schirm wurde etwa $\frac{1}{2}$ Minute am Tageslicht durch ein blaues Glas hindurch erregt, dann

die erforderliche Zeit dem zu untersuchenden Spektrum ausgesetzt und hierauf mit einer photographischen, gelbempfindlichen Platte von Perutz in München direkt in Berührung gebracht. Die Platte ergab dann ein Positiv des ultraroten Spektrums. Zur Orientierung dienten mir hier die Linien des Kaliumbogenspektrums. Die Wellenlängen dafür sind der Arbeit von A. Bergmann¹⁾ entnommen. Eine Bogenlampe wurde unmittelbar hinter dem Platinstreifen aufgehängt; die positive Kohle nach unten genommen; der Docht der Kohle ausgebohrt, und die Ausbohrung mit Kaliumchlorid vollgepreßt, aus dem zuvor durch Erhitzen das Wasser ausgetrieben war. Der Lichtbogen wurde dann auf den Spalt projiziert, der so weit abgeblendet war, daß nur Licht vom Flammenbogen in das Kollimatorrohr eindringen konnte, dagegen kein Licht von den Kohlen. Das Kaliumspektrum konnte hierbei in das zu untersuchende Spektrum nicht mit hineinphotographiert werden, weil einesteils die Bogenlampe sehr unruhig brannte, andernteils so scharfe Linien wie im sichtbaren Spektrum bei der direkten Photographie mit unserer Optik nicht zu erhalten sind, so daß das zu prüfende Spektrum zu sehr entstellt worden wäre. Es wurde daher das Vergleichsspektrum senkrecht darunter in das zweite Feld der Kassette aufgenommen.

Die scharfe Einstellung für ultrarote Strahlen geschah empirisch. Das Objektiv der Kamera war in einem Schneckengang beweglich. An diesem wurde für die Einstellung, bei der die Linien des Kaliumspektrums am schärfsten erhalten wurden, eine Marke angebracht.

Für die photographische Untersuchung der Reflexionsspektren wurden bei der oben (S. 216) beschriebenen Versuchsanordnung hintereinander bei gleicher Expositionszeit drei Aufnahmen gemacht:

1. Zuerst wurde das Reflexionsspektrum bei gewöhnlicher Temperatur photographiert.

2. Sodann wurde das Platinblech erhitzt, wobei infolge der geringeren Breite in der Mitte wieder die höchsten Temperaturen auftraten, während nach den Enden zu die Temperatur immer mehr sank. Gewöhnlich wurde die Mitte des Streifens bis zur Rotglut erhitzt und dann das Reflexionsspektrum photographiert.

3. Da das zweite Spektrum durch die Eigenstrahlung verstärkt war, wurde die Auerlampe ausgelöscht und das Emissionsspektrum allein photographiert, um eine Vorstellung von der Stärke desselben zu erhalten.

Auf diese Weise bekommt man über die Stellen selektiver Absorption einen genauen Überblick; besonders erhält man auch Kenntnisse von der Änderung des Absorptionsspektrums einer Substanz mit der Erhöhung der Temperatur.

Fehlerquellen. Ist der Überzug nicht gleichmäßig, sondern körnig, so geben die weniger heiß werdenden Körner Veranlassung zu staublinienartigen störenden Streifen. Ist der Überzug nicht völlig zusammenhängend, so mischt sich der zu untersuchenden Strahlung die Emission des Platins bei. Diese Störung tritt bei manchen Substanzen nach längerer Erhitzung auf, auch wenn der Überzug mit größter Sorgfalt hergestellt wurde; wahrscheinlich verliert er in diesen Fällen durch Zerstäubung die kontinuierliche Beschaffenheit. Einwandfreie Resultate kann man bei derartigen Substanzen nur mit ganz frischen Überzügen erhalten. Bei okularer Beurteilung, auch noch beim Photographieren unter Verwendung einer möglichst lichtstarken Anordnung ist die Zerstäubung meist ohne sonderlichen Einfluß. Es leuchtet aber ein, daß sie z. B. bei spektrophotometrischen Messungen die Resultate erheblich fälschen muß; gewisse auffallende Beobachtungen von Nichols und Snow sowie von J. Hofmann (siehe unten S. 220 und 225) sind vielleicht auf derartige Störungen zurückzuführen.

Die Versuchsergebnisse.

1. Zinkoxyd.

Absorption. Die bei gewöhnlicher Temperatur weiße Farbe gelbt bei Temperatursteigerung in ein lebhaftes Gelb über. In Figur 1 zeigt *a* das Reflexionsspektrum des Zinkoxyds bei gewöhnlicher Temperatur, in dem alle Farben etwa gleich stark vertreten sind; *d* entspricht dem Reflexionsspektrum des Eisenoxyds. In *b* sieht man das Reflexionsspektrum des Zinkoxyds bei erhitztem, in der Mitte bereits glühenden Streifen. Der in *b* zugleich mit enthaltene Betrag der Eigenemission ist aus *c* zu entnehmen. *b* zeigt, daß bei der erhöhten Temperatur violette Licht vom Zinkoxyd nicht mehr, blaues und grünes Licht in viel geringerem Maße als bei gewöhnlicher Temperatur reflektiert werden. Daß mit Temperaturzunahme das Reflexionsvermögen von Violett nach Rot hin allmählich abnimmt, geht besonders deutlich aus Figur 2 hervor, in der *a* das Reflexionsspektrum bei gewöhnlicher Temperatur, *b* dasselbe bei erhitztem, aber noch nicht glühendem Streifen dar-

stellt. Durch die schräge Begrenzung an der rechten Seite von *b* kommt das bei Temperaturerhöhung von Violett nach Rot immer weiter fortschreitende Abnehmen des Reflexionsvermögens deutlich zum Ausdruck.

Die Farbe des Zinkoxyds würde schließlich in Rot übergehen, was wegen der dann bereits auftretenden Eigenstrahlung nicht erkannt werden kann. Der roten Farbe entspricht, wie wir gleich sehen werden, auch die Emission des Zinkoxyds.

Emission. Das sichtbare Emissionsspektrum ist durch Figur 3 charakterisiert. *a* entspricht dem Emissionsspektrum des Eisenoxyds, *b* demjenigen des Zinkoxyds. Hier kann man auch die oben erwähnte, auf geringerer Wärmeausstrahlung des Zinkoxyds beruhende Erscheinung beobachten, daß das Emissionsspektrum des Zinkoxyds nicht an der schmalsten Stelle des Platinstreifens seine größte Ausdehnung hat, sondern in einer kleinen Entfernung davon. In Figur 3 liegt diese Stelle etwa $\frac{1}{4}$ mm oberhalb der Grenze zwischen *a* und *b*. Dort ist das Spektrum des Zinkoxyds nach beiden Enden hin am weitesten ausgedehnt. Im übrigen fällt in der Figur 3 bei γ sofort ins Auge, daß das Zinkoxyd im roten Teile des Spektrums viel weniger emittiert als Eisenoxyd. Das Emissionsspektrum des letzteren reicht bei entsprechenden Temperaturen immer weiter nach dem roten Ende hinaus. An der Grenze ergibt sich ein Unterschied von etwa 30–40 $\mu\mu$. Eisenoxyd hat dort bis etwa 750 $\mu\mu$ auf die Platte eingewirkt. Die Wirkung des Zinkoxyds hört dagegen schon bei 710–720 $\mu\mu$ auf. Im kurzwelligen Teile des Spektrums ist die Strahlung des Zinkoxyds der des Eisenoxyds vollkommen gleich, ein Beweis dafür, daß das Fehlen roten Lichtes im Emissionsspektrum des Zinkoxyds nicht durch niedrigere Temperatur dieser Substanz veranlaßt sein kann.

Wenn man mit dem Auge das erste Auftreten und allmähliche Anwachsen der Strahlung beobachtet, so nimmt man zuerst rotes Licht beim Eisenoxyd wahr. Wenn dies stärker geworden ist, zeigt auch Zinkoxyd ein schwaches rötliches Licht, welches bald in immer noch schwaches Grüngelb übergeht. Bei immer weiterem Anwachsen der Temperatur erhält man schließlich ein bläulichgrünes Weiß, das gegen das Weiß des Eisenoxyds ganz erheblich absticht.

Man kann die „Blaugrün-Glut“ des Zinkoxyds leicht demonstrieren, wenn man auf einem Platinblech einen Zinkoxydfleck neben Eisenoxyd mittels des Gebläses stark erhitzt.

Das ultrarote Emissionsspektrum bis ca. 1,5 μ zeigt Figur 4.

Im unteren Felde u befindet sich ein Vergleichsspektrum; a ist die gelbe Natriumlinie; bei β liegen die beiden starken Kaliumlinien von 766 und 770 $\mu\mu$; bei γ zwei etwa $\frac{1}{2}$ mm voneinander entfernte Kaliumlinien, die den Wellenlängen 1,167 und 1,241 μ entsprechen. In dem oberen Felde o entspricht a dem ultraroten Emissionsspektrum des Eisenoxyds, b demjenigen des Zinkoxyds. Die viel schwächere Einwirkung des Zinkoxyds fällt sofort ins Auge. Bis zu dem Minimum der Phosphoreszenzauslöschung bei 1,1 μ ist vom Zinkoxyd fast gar keine Wirkung zu sehen. Erst bei den langwelligeren auf die Sidotblende wirkenden Strahlen hat es bei sehr hohen Temperaturen Auslöschungen hervorgerufen, aber nicht in dem Maße wie Eisenoxyd von derselben Temperatur.

Die Emission des Zinkoxyds bei verschiedenen Temperaturen und für verschiedene Wellenlängen haben bereits Nichols und Snow ⁹⁾ mit Hilfe eines Polarisationspektralphotometers bestimmt. Als Vergleichssubstanz nehmen sie blankes Platin, dessen Strahlung bis zu 700° durch das ganze Spektrum hindurch geringer ist als die des Zinkoxyds, bei weiterer Temperatursteigerung aber immer mehr, besonders im kurzwelligen Spektralgebiete hinter ihr zurückbleibt.

Im Laufe ihrer Untersuchungen bemerkten sie, daß sich keine übereinstimmenden Resultate ergaben, sondern daß die Emission des Zinkoxyds mit der Zeit veränderlich sei. Bei genauer Beobachtung fanden sie, daß dieselbe abnehme, und zwar im Rot weniger schnell als im Blau, ferner um so stärker, je höher die Temperatur sei. Sie schreiben darüber: „We think it evident from these experiments that in zinc oxide one has to do with a material which, in addition to the ordinary incandescence due to temperature is highly luminescent above 880°. The phenomenon is of the class, which Becquerel and other of the earlier students of the subject have discribed as „phosphorescence by heat“.

Um dieses Abklingen der Strahlung des Zinkoxyds kennen zu lernen, photographierten wir dreimal hintereinander das Spektrum des gleichen mit Zinkoxyd und Eisenoxyd frisch überstrichenen, glühenden Streifens. Alle drei Male war die Expositionszeit genau 4 Minuten. Zwischen den einzelnen Belichtungen ließen wir jedesmal 10 Minuten verstreichen, während der Streifen beständig weiter glühte. Alle drei Aufnahmen wurden auf derselben Platte gemacht, so daß die Entwicklung bei allen dieselbe war. Es ergab sich allerdings, daß die Strahlung teilweise abgenommen hatte während des Glühens, wahrscheinlich aber nur aus dem Grunde, weil bei den

hohen Temperaturen Zinkoxyd zerstäubt und äußerst kleine Partien des Platins frei geworden waren. Besonders stark war die Abnahme im Blau; im Rot aber zeigte sich schließlich sogar eine Zunahme. Dies beruhte offenbar darauf, daß die Emission des Zinkoxyds durch die des stellenweise entblößten Platins verunreinigt, im Rot etwas verstärkt, im Blau dagegen abgeschwächt war. Die noch zu besprechende dauernde Farbänderung des Zinkoxyds kann mit der hier beschriebenen Erscheinung nicht im Zusammenhang stehen. Ähnliche Beobachtungen machten wir auch an Ceroyd.

Als Eigentümlichkeit des Zinkoxyds sei noch erwähnt, daß es nach anhaltendem starken Glühen eine gelbe Farbe beibehält und beim Erkalten nicht wieder weiß wird, wie es sonst der Fall ist. Die Ursache dieser dauernden Änderung haben wir noch nicht näher untersucht.

2. Uranoxyd

Absorption. Die Untersuchung von Uranoxyd war insofern besonders interessant, als in seinem Reflexionsspektrum Figur 5a zwei Absorptionsstreifen deutlich hervortreten. Ein scharfer Streifen, der in der Figur mit α bezeichnet ist, liegt zwischen 545 und 535 $\mu\mu$, ein weniger deutlicher, der mit β bezeichnet ist, zwischen 530 und 518 $\mu\mu$. Uranoxyd ist bei gewöhnlicher Temperatur orangefarbig. Es absorbiert die kurzwelligen Lichtstrahlen, und zwar beginnt die Absorption in der Umgebung der beiden erwähnten Streifen. Mit steigender Temperatur findet, wie man sieht, auch hier Fortschreiten der Absorption nach Rot hin statt; denn aus dem Reflexionsspektrum b bei erhöhter Temperatur ist, wenn man es mit a vergleicht und sich die aus c zu entnehmende Eigenstrahlung fortdenkt, zu ersehen, daß nur noch langwellige, besonders rote Lichtstrahlen reflektiert werden. Mit dem Auge bemerkt man bei dieser Substanz einen Farbenübergang von Orange in Hellrot kurz vor Auftreten der sichtbaren Eigenstrahlung.

Die Absorptionsbänder, die in a zu sehen sind, werden bei höheren Temperaturen undeutlich und verschwinden schließlich ganz; in b sind sie nicht mehr vorhanden, was hier dadurch erklärt werden könnte, daß auch in ihrer Umgebung das Absorptionsvermögen immer größer wird.

Emission. Da beim Auftreten der Eigenstrahlung noch starkes Reflexionsvermögen im Rot vorhanden ist, so ist dort auch die Emission des Uranoxyds gering. In Figur 6 entspricht a dem

Eisenoxyd, *b* dem Uranoxyd. Auch hier ist das Emissionsspektrum des Eisenoxyds bei entsprechenden Temperaturen immer weiter nach dem roten Ende hin ausgedehnt; an der Grenzlinie reicht es bis $720 \mu\mu$, während das des Uranoxyds sich dort nur bis etwa $710 \mu\mu$ erstreckt. Die Temperatur konnte beim Uranoxyd nicht so weit wie beim Zinkoxyd gesteigert werden, da bei Temperaturen oberhalb der Gelbglut das Uranoxyd vom Platin abblättert. Bei den höchsten zulässigen Temperaturen neigt die Farbe des unzerlegten Eigenlichtes dieser Substanz dem Grüngelb zu. Bis ins Ultrarot hinein ließ sich hier die Emission nicht verfolgen, da hierzu größere Strahlungsintensität erforderlich ist.

3. Thoroxyd.

Absorption. In Figur 7 ist *a* das durch ganze sichtbare Gebiet sich erstreckende Reflektionsspektrum bei gewöhnlicher Temperatur. Charakteristisch ist, daß das Thoroxyd seine weiße Farbe bei Temperaturerhöhung hartnäckig beibehält. In *b* sehen wir oben, wo noch keine Eigenemission vorhanden ist, daß bei erhöhter Temperatur das Reflexionsvermögen nicht geringer geworden ist als in *a*, daß also das Absorptionsvermögen nicht zugenommen hat. Dies ist zu beachten, da die Auermasse, die zu 98% aus Thoroxyd besteht und ebenfalls rein weiße Farbe hat, eine starke Zunahme der Absorption zeigt (siehe unten). Ein Schwarzwerden des Thoroxyds läßt sich also vor dem Auftreten der Eigenstrahlung nicht bemerken.

Emission. Dem entspricht auch seine Emission, Figur 7*c*. Sie ist durch das ganze sichtbare Spektrum hindurch sehr gering, viel schwächer als die des Eisenoxyds, Figur 7*d* von gleicher Temperatur. Dies läßt sich an der Grenze zwischen *c* und *d* erkennen, wo beide Substanzen gleiche Temperatur haben. Infolge geringerer Wärmeausstrahlung nimmt auch Thoroxyd eine höhere Temperatur an. Bei hohen Temperaturen hat die Farbe des ausgestrahlten Lichtes einen Stich ins Blaue. Dies deutet darauf hin, daß die Emission langwelligen Lichtes etwas mehr zurückbleibt, was auch aus der Photographie hervorgeht. Man muß also auch hier annehmen, daß bei sehr hohen Temperaturen ein Schwarzwerden der Substanz im kurzwelligen Spektralgebiete eintritt.

Im Ultrarot ist bis zu hohen Temperaturen die Strahlung sehr gering. Bei der Betrachtung der Figur 8, wo *a* der ultraroten Emission des Eisenoxyds, *b* derjenigen des Thoroxyds entspricht, ist wieder zu berücksichtigen, daß Thoroxyd infolge seiner geringen

Wärmestrahlung eine viel höhere Temperatur annimmt, als Eisenoxyd. Es ist daher zu bedenken, daß in einiger Entfernung von der Grenze, wo die Strahlung des Thoroxyds immerhin etwas größer ist, eine beträchtlich höhere Temperatur geherrscht hat, als an der Grenze selbst, wo der Unterschied zwischen der ultraroten Strahlung des Eisenoxyds und des Thoroxyds bei derselben Temperatur ganz beträchtlich ist.

4. Ceroxyd.

Absorption. Ceroxyd hat besonders im kurzwelligen Spektralgebiete ein sehr geringes Reflexionsvermögen. Etwas größer, aber immerhin noch schwach, ist es für längere Lichtwellen. In Figur 9 gibt *a* das Reflexionsspektrum von Ceroxyd bei gewöhnlicher Temperatur wieder. Die mattgelbliche Farbe der Substanz geht beim Erhitzen in lebhafteres Gelb über. Aus dem Reflexionsspektrum *b* bei erhöhter Temperatur, von dem die Eigenstrahlung, deren Betrag durch *c* angegeben wird, zu subtrahieren ist, geht hervor, daß diese Farbänderung darauf beruht, daß die grünen und blauen Lichtstrahlen, die in *a* noch wirksam waren, nicht mehr reflektiert werden. Die Absorption schreitet auch bei dieser Substanz mit Erhöhung der Temperatur von kürzeren zu längeren Lichtwellen fort.

Emission. Entsprechend seinem größeren Absorptionsvermögen für sichtbare Strahlung hat Ceroxyd auch ein viel größeres Lichtemissionsvermögen als Thoroxyd. In Figur 10 stellt *a* das Emissionsspektrum von Eisenoxyd, *b* das von Ceroxyd dar. Beide Emissionsspektren sind durchweg einander gleich. Nur im äußersten Rot strahlt Ceroxyd, entsprechend seiner gelben Farbe (die sich schließlich in Rot umwandeln wird) etwas schwächer. Daher macht das unzerlegte Licht auf das Auge ebenfalls einen etwas farbigen Eindruck; es ist auch bei höheren Temperaturen noch dem Grün zugeneigt.

Die ultrarote Strahlung ist beim Ceroxyd sehr gering. In Figur 11 entspricht *a* der ultraroten Emission des Eisenoxyds, die beträchtlich stärker ist, als die in *b* dargestellte des Ceroxyds.

Verhalten des Ceroxyds in der Bunsenflamme. Ch. Féry¹⁴⁾ hat die höchst auffällige Beobachtung gemacht, daß die Gesamtstrahlung des Ceroxyds bei gleicher Temperatur in dem Oxydationsraum kleiner ist, als in dem Reduktionskegel, daß aber für die Lichtstrahlung das umgekehrte gilt. Féry zieht Betrachtungen über die von Killing, Bunte, Luggin u. a. nachgewiesene und

viel diskutierte katalytische Wirkung der Oxyde zur Erklärung des Phänomens heran. Wenn auch durch die älteren, oben zitierten Arbeiten sowie durch unsere unten beschriebenen Versuche bewiesen ist, daß die Emission des Auerstrumpfes mit der etwaigen katalytischen Beschleunigung der Verbrennung nichts zu tun hat, so wäre doch noch die Möglichkeit in Betracht zu ziehen, daß beim reinen Ceroxyd die Verhältnisse anders liegen. Allerdings sollte nach den Berechnungen von F. Haber¹⁶⁾ die Katalyse kaum etwas zur Erhöhung der Temperatur des Oxyds beitragen können. Es handelt sich wohl um recht komplizierte Verhältnisse (vielleicht um chemische Veränderungen des Ceroxyds), wie auch folgender von uns angestellter Versuch erkennen läßt.

Quer durch den unteren Teil der Bunsenflamme wurde ein Platinstreifen gespannt. Ein wenig darüber (oder darunter) befand sich in derselben Ebene ein gleicher, mit Ceroxyd bestrichener Streifen. Den Anblick, den beide dann bieten, zeigt Figur 12. Der freie Platinstreifen *a* ist in der Reduktionsflamme ganz dunkel. Dagegen hat das auf dem Streifen *b* sich befindende Ceroxyd in ihr seine größte Leuchtkraft. Im Mantel der Flamme leuchtet es schwächer als Platin. Es kommt dort nicht über die Rotglut hinaus. Nach einem Versuche von Féry hat das Ceroxyd in der Reduktionsflamme auch eine höhere Temperatur als im Mantel.

Wir haben es hier offenbar mit zwei unerklärten Erscheinungen zu tun. Einmal damit, daß in dem Mantel der Flamme die Temperatur des Ceroxyds herabgesetzt wird, ferner damit, daß in der Reduktionsflamme die Temperatur desselben erhöht wird. Denn bei der unter gewöhnlichen Umständen geringen Wärmestrahlung dieser Substanz und ihrem an sich großen Lichtstrahlungsvermögen wäre in dem Mantel der Flamme auch eine größere Leuchtkraft zu erwarten. Nur im äußersten Rande der Flamme strahlt das Oxyd wieder stärker.

5. Auermasse.

Die Auerstrumpfmasse wurde aus verbrauchten, zerfallenen Glühstrümpfen gewonnen. Aus den Strumpfskeletten wurden nur ganz reine Teile (ohne Firmenaufdruck) ausgesucht.

Absorption. Die rein weiße Farbe der Auermasse geht schon vor dem Auftreten der Lichtstrahlung in Gelb über.

In Figur 13 zeigt *a* das Reflexionsspektrum der Auermasse bei gewöhnlicher Temperatur; es erstreckt sich durch das ganze sicht-

bare Spektrum hindurch; b stellt das Reflexionsspektrum bei höherer Temperatur dar. Wenn man sich hier die Eigenstrahlung, die in c noch einmal dargestellt wird, fortdenkt, so sieht man, daß kurzwelliges Licht nicht mehr reflektiert wird. Wir haben hier wieder die Erscheinung, daß das Absorptionsvermögen bei Temperatursteigerung sich von kürzeren Wellen auf längere ausdehnt. Die Auermasse nähert sich bei Temperatursteigerung für Strahlen des sichtbaren Spektrums in bezug auf ihr Absorptionsvermögen also dem schwarzen Körper, muß ihm demnach auch in der Emission der sichtbaren Lichtstrahlen immer näher kommen.

Emission. Bei der Temperatur des in der Bunsenflamme erhitzten Glühstrumpfes ist die Schwarzheit noch nicht gleichmäßig über das ganze Spektrum hin eingetreten. Die noch vorhandene selektive Reflexion für langwellige Strahlen erklärt die grünliche Farbe des Auerlichtes. In Figur 14 ist a das Emissionsspektrum des Eisenoxyds, b dasjenige der Auermasse. Bei der Aufnahme wurde die Stromstärke so reguliert, daß der Platinstreifen an seiner heißesten Stelle bis nahe an den Schmelzpunkt 1775° erhitzt war. H. Rubens¹⁶⁾ gibt die Temperatur des Auerstrumpfes zu 1527° C an. Von anderen wird sie allerdings höher angenommen. Nach der Schätzung von Rubens würde das Platinblech sicher die Temperatur des Auerstrumpfes erreicht haben, da diese noch etwa 250° niedriger läge als der Schmelzpunkt des Platins. Die Strahlung der Auermasse an der heißesten Stelle war der des Glühstrumpfes vollkommen ähnlich. Hierbei kann keine katalytische Wirkung des Ceroxyds in Betracht kommen, und dieser Versuch zeigt in Übereinstimmung mit den Befunden von Le Chatelier und O. Boudouard, W. Nernst und E. Bose etc. und im Gegensatz zu den Versuchen J. Hofmanns, daß man die Auerstrumpfmasse nur auf irgend eine Weise auf die erforderliche hohe Temperatur zu bringen braucht, damit sie in ihrem charakteristischen hellen Lichte erstrahlt.

Die Armut der strahlenden Auermasse an rotem Licht zeigt sich in Figur 14 besonders wieder an der Grenzlinie zwischen Eisenoxyd und Auermasse. Das Emissionsspektrum des Eisenoxyds ist dort etwa $20-30 \mu\mu$ weiter nach Rot hinausgeschoben, etwa bis $740 \mu\mu$. Sehr deutlich zeigt sich auch hier die schon beim Zinkoxyd beobachtete Erscheinung, die darauf hindeutet, daß die Wärmestrahlung der Auermasse sehr gering sein muß. Die höchste Temperatur wird auch bei dieser Substanz nicht unmittelbar an der schmalsten Stelle des Platinbleches erreicht, sondern etwas oberhalb

derselben, wo die Wärme nicht mehr durch Leitung an das niedriger temperierte Eisenoxyd abgegeben wird. Die Auermasse gelangt unter sonst gleichen Bedingungen auf höhere Temperatur als Eisenoxyd, weil ihre Strahlung im Ultrarot äußerst gering ist. Dies ist die Grundbedingung für die Ökonomie des Auerlichtes, die durch die Arbeiten von Rubens experimentell quantitativ bewiesen wurde.

Auch phosphorographisch konnten wir dies für das ultrarote Gebiet bestätigen. In Figur 15 entspricht *a* der ultraroten Strahlung des Eisenoxyds, *b* derjenigen der Auermasse.

6. Neodymoxyd und Erblumoxyd.

Wir fanden, daß nach starkem Glühen, etwa bis zur Gelbglut, das Neodymoxyd ein anderes Reflexionsspektrum annahm und beibehielt. Seine Farbe ging dabei von Schwarzviolett in Grau über.

Bei der chemischen Untersuchung von Neodymoxyd glaubt A. Waegner¹⁷⁾ ein Oxyd gefunden zu haben, dem er die Formel Nd_4O_7 zuschreibt gegenüber dem Oxyd Nd_2O_3 . Für beide gibt er die Lage der Absorptionslinien für das Spektralgebiet an, in dem sie die größte Verschiedenheit zeigen.

H. Becquerel¹⁸⁾ gibt verschiedene Spektren für das Oxyd an, welches durch Fällung mit Ammoniak aus dem Subnitrat gewonnen ist, aber einmal bei 100°, das andere Mal durch Erhitzen in Wasserstoff getrocknet wurde.

Unsere Versuchsanordnung bot unvergleichlich günstig die Gelegenheit, die Abhängigkeit der Beschaffenheit des Spektrums von dem Grad der vorhergegangenen Erhitzung festzustellen. In diesem Falle wurde nicht das prismatische, sondern das durch ein Reflexionsgitter erzeugte Spektrum benutzt, um größere Dispersion im Rot zu bekommen. (Kleiner Plangitterapparat von Steinheil; Exposition: 3—4 Stunden.) In Figur 16 entspricht der oberste Teil dem Reflexionsspektrum des nicht gegluhten, der unterste demjenigen des bis zur Gelbglut erhitzt gewesenen Oxyds.

In der Tabelle 1 sind die Wellenlängen der einzelnen Absorptionslinien nach unseren Messungen, nach Bestimmungen von H. Becquerel sowie nach den Untersuchungen von A. Waegner an Nd_2O_3 bzw. Nd_4O_7 nebeneinander gestellt.

Wie man sieht, weichen die Spektren der sechs Präparate erheblich voneinander ab; ob die Differenzen auf verschiedenen Oxydationszuständen, auf Verunreinigungen oder auf anderen Ursachen beruhen, kann erst nach eingehenderen Versuchen entschieden

Tabelle I. Reflexionsspektrum des Neodymoxyds.

Schaum-Wüstenfeld Neodymoxyd		H. Becquerel		A. Waegner	
nicht geglüht	stark geglüht	bei 100° getrocknet	in H ₂ erhitzt	Nd ₂ O ₃	Nd ₄ O ₇
?	644	644,2	—	—	—
?	642	642,5	—	—	—
?	639	—	—	639,1	—
?	634	634,5	—	—	—
?	632	632,0	—	632,6	—
629	629	629,5	—	629,1	—
626	—	626,8	—	—	—
—	—	—	—	(623,0)	623
618	618	—	—	618,7	616,5
614	614	—	613,0	614,4	—
609	609	—	609,0	609,4	(609,4)
606	606	606,0	605,0	606,7	—
—	605	—	—	—	—
—	603	—	602,0	—	—
601	—	—	—	601,0	601,8
—	600	—	600,4	—	—
—	596	596,3	596,7	596,4	596,3
595,5	—	—	595,9	—	—
—	590	590,5	—	590,3	591,6
589	589	—	—	—	—
587	587	—	587,2	587,7	—
—	—	—	584,1	583,8	—
581	581	—	581,7	(581,3)	582,2
579	—	579,2	—	—	581,3
576	—	575,6	—	—	578,9
—	551	—	—	—	(574,9)
—	548	—	—	—	—
—	545	—	—	—	—
541—42	541	—	—	—	—
—	539	—	—	—	—
538	538	—	—	—	—
537	—	—	—	—	—
536	536	—	—	—	—
532	532	—	—	—	—
520	520	—	—	—	—
519	519	—	—	—	—
517	517	—	—	—	—
516	516	—	—	—	—
?	480	—	—	—	—
?	476	—	—	—	—
?	473	—	—	—	—
440	440	—	—	—	—
438	438	—	—	—	—

werden. Besonders bemerkenswert für die Auffassung der Verschiedenheit im spektralen Verhalten zwischen kaltem und geglühtem Oxyd scheint uns die Tatsache, daß die Verschiebung der Linien 601 und 595,5 nach 600 bzw. 596 nicht sprungweise, son-

dern allmählich erfolgt, was die Photogramme ohne weiteres erkennen lassen, aber außerdem noch von uns durch besondere Messungen festgestellt wurde.

Auch Erbiumoxyd zeigte beim Glühen eine dauernde Änderung der Farbe, die von Hellgelblich in Grau übergang. Aber eine Änderung der Absorptionslinien war dabei nicht festzustellen. Die Linien im kurzwelligen Spektralgebiete von $472 \mu\mu$ an konnten bei Benutzung des Gitterapparates trotz vierstündiger Belichtungszeit nicht auf die Platte gebracht werden. Sie sind Photographien des prismatischen Spektrums entnommen. Die Wellenlängen, die durch Ausmessen der Platten für Erbiumoxyd erhalten wurden, finden sich in der Tabelle 2. Hinzugefügt sind die inzwischen von K. A. Hofmann und G. Bugge¹⁹⁾ ermittelten Wellenlängen. Die Linien sind zum größten Teil äußerst schwach.

Emission. Bei der Prüfung der qualitativen Seite des Kirchhoffschen Satzes an diesen, ohne Frage außerordentlich geeigneten Substanzen ist fast immer der Fehler gemacht worden, daß man das Reflexionsspektrum des kalten Oxydes mit dem Emissionsspektrum verglich, ohne Gewißheit zu haben, daß die Beschaffenheit des Absorptionsspektrums von der Temperatur unab-

Tabelle 2. Reflexionsspektrum des Erbiumoxyds.

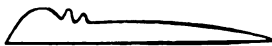
Schaum und Wüstenfeld	Hofmann-Bugge	Schaum und Wüstenfeld	Hofmann-Bugge
685	—	—	563,8
683	683,9	—	561,6
679	680,0	—	559,5
678	676,3	540	549,4
673	672,4	—	538,9
671	—	537	537,4
669	668,6	535	535,7
665	665,0	533	532,8
662	661,7	—	529,8
658	658,4	528	528,2
—	656,0	526	526,8
653	654,2	525	525,4
—	652,4	524	523,9
—	652,2	522	522,4
—	650,1	520	520,6
648	648,1	519	519,6
642	—	—	491,5
		—	489,5
		472	—
		467	—
		—	462,5
		460	—
		459	—
		448—446	446,5

hängig ist. Unsere Methode gibt Auskunft darüber, was für allmähliche Veränderungen im Absorptionsspektrum der Oxyde mit Temperatursteigerung vor sich gehen, und läßt erkennen, daß den Emissionsbändern, die beim Glühen auftreten, Absorptionsstreifen entsprechen, wie schon J. A. Anderson²⁰⁾ fand.

Die Figuren 17 und 18 enthalten die Reflexionsspektren von Neodymoxyd und Erbiumoxyd bei höheren Temperaturen und zeigen, daß die Absorptionslinien bei Temperaturerhöhung immer undeutlicher und verschwommener werden, daß sie ineinander fließen, wenn sie nahe zusammenliegen, und daß sie teilweise, besonders die schwächeren und vereinzelt liegenden, sich gegen ihre Umgebung schließlich gar nicht mehr abheben. Dies wird wohl dadurch bedingt, daß in ihrer Umgebung das Absorptionsvermögen bei Temperatursteigerung stärker zunimmt, als an den Stellen der Absorptionsstreifen selber.

Dieser Erscheinung, daß bis zu Temperaturen, bei denen Eigenlicht auftreten kann, die meisten Absorptionsstreifen ganz undeutlich geworden sind, nur einige sich noch erhalten haben und ineinander geflossen sind, wie beim Erbiumoxyd die Linien von 540—533 $\mu\mu$ und von 528—519 $\mu\mu$, entspricht auch das Emissionsspektrum.

Wie bei allen andern festen Körpern tritt auch bei diesen Oxyden ein kontinuierliches Spektrum auf. An den Stellen aber, wo sich Absorptionsstreifen befanden, die beim Beginn des Glühens noch aus ihrer Umgebung hervortraten, sind auch jetzt aus ihrer Umgebung hervortretende hellere Emissionsbanden vorhanden. Diese Emissionsbanden sind auf den Photographien 17c und 18c nur schwer zu erkennen; deutlich sind sie bei Beobachtung des Negativs mit einer Lupe zu sehen. Daß sie genau an solchen Stellen liegen, an denen bei Eintritt des Glühens noch Absorptionsstreifen vorhanden sind, konnten wir durch Beobachtung mit dem Fernrohr des Spektroskopes feststellen. Infolge des Temperaturgefälles auf dem Platinblech ragen nämlich die Emissionsbanden als Spitzen oben aus dem kontinuierlichen Spektrum heraus in der durch die nachstehende Figur angedeuteten Weise:



Wenn dann das Oxyd zugleich mit Auerlicht beleuchtet wurde, so ließ sich genau erkennen, wie die Emissionsstreifen gerade in die Absorptionsstreifen des Reflexionsspektrums hineinragten, die an den kälteren Partien des Oxydes noch hervortraten.

Diese Methode scheint uns zur qualitativen Prüfung des Kirchhoffschen Gesetzes sowie zur Demonstration des Parallelismus von Absorption und Emission ganz besonders geeignet.

7. Thénards Blau.

Reflexion. Thénards Blau, ein Kobalt-Aluminiumoxyd, zeigt im reflektierten Lichte drei charakteristische Absorptionsstreifen, wie man auch am Kobaltglase drei derartige Streifen beobachten kann. Um beide Spektren nebeneinander zu haben, bestrichen wir einen Platinstreifen zur Hälfte mit Thénards Blau; die andere Hälfte blieb frei, so daß sie metallisch reflektierte. Dann wurde der ganze Streifen beleuchtet. Vor diejenige Spalzhälfte des Spektroskopes, auf die die blanke Hälfte des Platins projiziert wurde, wurde ein Kobaltglas gestellt. Auf diese Weise kamen das Reflexionsspektrum von Thénards Blau und das Absorptionsspektrum des Kobaltglases unmittelbar senkrecht übereinander zu liegen, so daß ihre Verschiedenheiten sehr leicht zu erkennen waren.

Die Lage der Streifen läßt sich nicht leicht genau angeben, da sie nicht scharf begrenzt sind. Für Kobaltglas sind sie daher auch von verschiedenen Beobachtern verschieden angegeben worden.²¹⁾ Der erste Streifen im Kobaltglase hat die rote Heliumlinie $688 \mu\mu$ in der Mitte, der zweite die gelbe Heliumlinie $587 \mu\mu$, der dritte erstreckt sich von $550-490 \mu\mu$. Im Thénards Blau erscheinen die Streifen gegenüber denen im Kobaltglase näher zusammengedrückt. Der erste Streifen im Rot ist ein ziemliches Stück nach Blau hin verschoben, der zweite im Gelb etwas weniger. An dem dritten Streifen im Grüngelb läßt sich eine Verschiebung nach dem Blau hin nicht mehr bemerken; vielmehr ist er vom blauen Ende her erheblich verschmälert gegenüber dem Absorptionsstreifen im Kobaltglase. Er erstreckt sich noch bis etwa $540 \mu\mu$ und hat ungefähr die Breite der andern beiden Streifen angenommen.

In der Figur 19 erschweren die Empfindlichkeitsminima der Platte das Erkennen dieser Erscheinungen. Das Absorptionsspektrum des Kobaltglases ist mit d bezeichnet. a enthält das Reflexionsspektrum von Thénards Blau bei gewöhnlicher Temperatur. Daß beide Spektre, a und d , voneinander verschieden sind, fällt sofort ins Auge. Auch die viel größere Ausdehnung des Absorptionsstreifens im Grüngelb beim Kobaltglase gegenüber dem entsprechenden Streifen im Thénards Blau ist leicht zu erkennen.

Gegen das wirkliche Vorhandensein einer Verschiebung der beiden ersten Streifen nach Blau hin könnte vielleicht ein Einwand erhoben werden. R. W. Wood²²⁾ bemerkt nämlich, daß das Reflexionsspektrum vom Absorptionsspektrum verschieden sein müsse, da der Brechungsindex, welcher für die Reflexion von Einfluß ist, an der dem Rot zugekehrten Seite der Absorptionsstreifen größer ist als an der dem Violett zugekehrten, wodurch die Erscheinung der anomalen Dispersion bewirkt wird. Das reflektierte Licht müßte also an langwelligen Strahlen reicher sein als an kurzwelligen. Der Umstand aber, daß die verschiedenen Streifen verschieden weit verschoben sind, läßt hier eine solche Erklärung nicht zu. Hier hat man es jedenfalls mit verschiedener Lage der Absorptionsstreifen bei beiden Substanzen zu tun, einer ähnlichen Erscheinung, wie sie von L. Haitinger²³⁾ an Emissionsspektren gefunden wurde.

Wenn der Platinstreifen mit dem Thénards Blau erhitzt wurde, zeigte sich bei dieser Substanz eine Zunahme der Absorption, die im äußersten Rot anfang und, je höher die Temperatur stieg, desto weiter sich ausdehnte, bis der erste, bereits bei gewöhnlicher Temperatur vorhandene Absorptionsstreifen im Rot erreicht war. Dies Fortschreiten der Absorption vom äußersten sichtbaren Rot bis zu dem ersten Absorptionsstreifen hin ließ sich durch das Fernrohr sehr gut beobachten in dem Augenblick, in dem der das Platinblech erhaltende elektrische Strom geschlossen wurde. In Figur 20 stellen *b* und *c* Reflexionsspektren von Thénards Blau bei höheren Temperaturen dar. Beim Vergleichen von *b* und *c* mit *a* ist zu sehen, daß bei erhöhter Temperatur das äußerste Rot aus dem Reflexionsspektrum verschwunden ist. In *a* ist das Reflexionsspektrum nach links hin über die rote Heliumlinie hinaus ausgedehnt. In *b* und *c* reicht es dagegen nicht mehr bis zu dieser Linie hin, sondern man sieht dort zur rechten Seite derselben einen schwarzen Streifen, der in *a* noch nicht vorhanden ist.

Die Absorptionsstreifen werden in der Hitze außerdem verwaschen und undeutlich. Schließlich treten sie gar nicht mehr aus ihrer Umgebung hervor. Besonders deutlich ist dies an dem Streifen im Grüngelb zu sehen, in dessen Umgebung das Reflexionsvermögen etwas abgenommen hat.

Das Reflexionsspektrum von Thénards Blau bei gewöhnlicher Temperatur zeigt noch einmal Figur 20 neben demjenigen von Eisenoxyd *d*. Dieselbe Photographie enthält in *b* das Reflexionsspektrum bei höheren Temperaturen, das schon durch Eigenstrahlung

verstärkt ist. Im ganzen blauen und violetten Spektralgebiete ist von einer Abnahme des Reflexionsvermögens, also von einer Zunahme der Absorption, nichts wahrzunehmen.

Emission. Damit hängt auch das geringe Emissionsvermögen dieser Substanz für kurzwelliges Licht zusammen. Das Emissionsspektrum von Thénards Blau sehen wir in Figur 20 neben dem des Eisenoxyds in ϵ . Wenn man diese beiden Spektren im Blau und Violett vergleicht, so sieht man, daß Eisenoxyd dort stärker emittiert als Thénards Blau. Bis zu sehr hohen Temperaturen behält das von ihm ausgestrahlte Licht einen rötlichen Ton bei, während das von Eisenoxyd ausgestrahlte Licht bei denselben Temperaturen schon weiß ist. Man kann dies sehr schön sehen, wenn man beide Substanzen auf einem etwa 3 mm breiten Platinstreifen nebeneinander zum Glühen bringt.

Im Anschluß an die Versuche mit Thénards Blau seien noch an einigen anderen, weniger geeigneten Substanzen erhaltene Ergebnisse ganz kurz skizziert.

Molybdäntrioxyd ändert seine Farbe von Weiß nach Gelb, wenn es bis nahe zur Rotglut erhitzt wird. Desgleichen Porzellan; Man kann die Farbveränderung an jedem Porzellantiegel wahrnehmen, den man an einer Flamme erhitzt.

Ein ähnliches Verhalten zeigt Baryumchromat. Bei gewöhnlicher Temperatur ist es schwefelgelb gefärbt. Beim Erwärmen wird es orangefarbig. Aus der Figur 21, wo a das Reflexionsspektrum bei gewöhnlicher Temperatur, b dasselbe bei erhöhter und c bei noch höherer Temperatur darstellt, ergibt sich, daß bei gewöhnlicher Temperatur das Reflexionsspektrum sich durch Rot, Gelb und Grün hindurch erstreckt. Im Blaugrün wird es schon schwach. Bei Temperatursteigerung tritt wieder stärkere Absorption ein, und zwar fängt sie wieder bei kürzeren Wellen an und schreitet nach längeren fort.

Die entsprechende Erscheinung konnten wir noch an Substanzen beobachten, die in flüssiger Luft abgekühlt waren. Das rote Eisenoxyd wird dabei orangefarbig, Kaliumchromat mit intensiver gelber Farbe hellt sich in flüssiger Luft auf und wird grüngelb. Kobaltnitrat zerfällt in ein weißes Pulver, das bei gewöhnlicher Temperatur rosa gefärbt ist.

Zwei glühbeständige Körper von grüner Farbe, Rinmanns Grün, das durch Glühen von Kobaltoxyd mit Zinkoxyd gewonnen wird, auch unter dem Namen „grüner Zinnober“ bekannt ist, und

Guignets Grün von der Zusammensetzung $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ nähern sich mit steigender Temperatur sehr schnell dem schwarzen Körper, was auch bei Chromoxyd der Fall ist.

8. Kupfer.

Auf Anregung von Herrn Prof. Richarz haben wir auch Metalle in den Kreis unserer Untersuchung gezogen. Da nach L. Holborn und F. Henning²⁴⁾ das Absorptionsvermögen der Metalle von der Temperatur unabhängig ist, ließ sich bei dem stark gefärbten Kupfer sowie bei Gold erhebliche selektive Emission erwarten.

Zunächst versuchten wir beide Metalle galvanisch auf Platin niederzuschlagen und sie dann zu glühen. Doch war dies erfolglos, da beide in der Hitze nicht auf dem Platin sitzen bleiben, sondern beim Eintritt der Rotglut augenblicklich spurlos von dessen Oberfläche verschwinden. (Es bleibt dahingestellt, ob sie verdampfen, verbrennen (Cu), oder in das Innere diffundieren.) Wir mußten uns daher Blechstreifen der betreffenden Metalle in geeigneter Form herstellen.

Vorrichtungen zum Glühen des Kupfers. Beim Kupfer lagen die hauptsächlichsten Schwierigkeiten in seinem großen elektrischen Leitvermögen und seiner leichten, bei hoher Temperatur sofort eintretenden Oxydation.

Um beim Glühen des Kupfers die Leitungsdrähte nicht zu erhitzen, war ein Kupferstreifen von möglichst geringem Querschnitt erforderlich. Von einem dünnen Kupferblech wurden Streifen von 30 mm Länge abgeschnitten. In der Mitte wurden sie wieder schmaler, etwa 1 mm breit, als an den Enden genommen. Diese Streifen wurden kurze Zeit in konzentrierte Salpetersäure getaucht, nachdem sie vorher sorgfältig in Benzin gewaschen waren, damit die Salpetersäure das Kupfer überall gleichmäßig angreifen konnte. Auf diese Weise gelang es, die Streifen so dünn zu bekommen, daß sie bei mäßiger Stromstärke und Spannung bis nahe an den Schmelzpunkt erhitzt werden konnten.

Um das Kupfer vor Oxydation zu schützen, wurde es in einer Wasserstoffatmosphäre geglüht, da reinen, sauerstofffreien Stickstoff herzustellen ziemlich umständlich ist, Wasserstoff außerdem alles etwa entstehende Kupferoxyd reduziert. Es wurde hierzu ein geeigneter, innen geschwärtzter, zylindrischer Kasten aus Messing hergestellt, von 10 cm Höhe und 4 cm Durchmesser. In seiner Mitte konnte der Kupferstreifen so angebracht werden, daß er parallel zu

einem Glasfenster herabhing, das auf eine Öffnung von $3\frac{1}{2}$ cm Länge und 1 cm Breite aufgekittet war, so daß die Strahlung des glühenden Kupfers durch das Fenster aus dem Kasten heraustreten konnte. Zu- und Ableitungsvorrichtungen für Elektrizität und Wasserstoff waren in geeigneter Weise getroffen. Zwecks Erneuerung des Kupferstreifens konnte der Kasten leicht auseinandergeschraubt werden.

Als Vergleichssubstanz konnte ich in diesem Falle natürlich kein Eisenoxyd nehmen. Auch Platinschwarz war nicht zu gebrauchen, da es beim Glühen seine schwarze Farbe verliert. Wir bestrichen daher eine Hälfte des Kupferstreifens mit Thénards Blau als Vergleichssubstanz; seine Strahlung im langwelligen Spektralgebiete, auf das es hier ja besonders ankommt, erreicht die des Eisenoxyds beinahe. Die weitere Einrichtung zum Beobachten und Photographieren des Spektrums war dieselbe, wie sie früher beschrieben wurde.

Mit zwei Aufnahmen haben wir besonderes Glück insofern gehabt, als es gelang, die Stromregulierung gerade so zu treffen, daß nach hinreichender Belichtungszeit von etwa 12 Minuten die Kupferstreifen abschmolzen. Das Kupfer hatte an der heißesten Stelle demnach schließlich die Temperatur von 1084° C. erreicht. Daß dies Abschmelzen eintrat, trotzdem die Stromstärke nicht geändert wurde, ist durch die Zerstäubung des Metalles in der Glühhitze zu erklären, wodurch der Querschnitt verringert, Widerstand und Temperatur also erhöht werden.

Emission. Figur 22, in der *a* das Emissionsspektrum von Thénards Blau, *b* das Emissionsspektrum des Kupfers darstellt, zeigt, daß die Emission des Kupfers an rotem und gelbem Licht sehr gering ist. Im ganzen langwelligen Spektralgebiet ist die Strahlung des Kupfers geringer, als die von Thénards Blau bei gleicher Temperatur; im Rot ist dies aber so auffallend, daß dort bei γ das Kupfer überhaupt nicht mehr auf die Platte gewirkt hat, und die Wirkung des Thénards Blau etwa $60-70 \mu\mu$ weiter nach dem roten Ende des Spektrums hinausreicht.

Nach einer von Herrn Professor Richarz angestellten und sofort notierten Beobachtung bietet das erhitzte Kupfer neben dem Thénards Blau dem Auge folgende Erscheinung dar:

Bei schwacher Stromstärke ist das vom Kupfer ausgestrahlte Licht dunkler als das vom Thénards Blau ausgestrahlte und bläulich grün gefärbt, während das letztere dunkelrot gefärbt ist.

Bei mittlerer Stromstärke ist die Gesamtlichtstrahlung bei beiden Substanzen ungefähr gleich, wobei Kupfer grünlich gelbes, Thénards Blau rotes bzw. gelblich rotes Licht ausstrahlt.

Bei der größten Stromstärke, bei der nach einiger Zeit infolge Zerstäubens des Kupfers Durchschmelzen eintrat, strahlt das Kupfer heller; es sendet dabei grünlich gelbes Licht aus, während Thénards Blau rötlich gelb strahlt. Das grünliche Leuchten des Kupfers ist ein ausgesprochenes Grün als das beim leuchtenden Zinkoxyd auftretende.

Wir haben also hier den von K. Schaum vorausgesagten Fall der primären Grünglut.

9. Gold.

Emission. Das Gold konnte natürlich an der Luft erhitzt werden. Leider liegt sein Schmelzpunkt noch niedriger als der des Kupfers. Von einem Stück Goldblech wurde ein passender Streifen abgeschnitten und auf einer Seite wieder mit Thénards Blau als Vergleichssubstanz bestrichen. Die Erhitzung konnte hier nicht bis zum Schmelzpunkte, 1063° C, getrieben werden. Der große Unterschied in der Strahlung beider Körper für langwelliges Licht tritt in Figur 23 deutlich hervor, wo *a* dem Emissionsspektrum von Thénards Blau, *b* demjenigen des Goldes entspricht.

Bei langsamer Temperatursteigerung bemerkt man mit dem Auge zuerst rotes Licht, das vom Thénards Blau ausgestrahlt wird, während am Gold noch nichts zu sehen ist. Es ist dann eine ziemliche Temperatursteigerung erforderlich, bis beim Golde ein schwaches gelbgrünes Licht sichtbar wird. Noch vor dem Schmelzen nimmt das ausgestrahlte Licht eine ausgesprochen grüne Farbe an. Wir haben also auch hier wieder einen Fall von primärer Grünglut. Wenn man das Gold in einem uhrglasförmigen Schälchen von Quarzglas zum Schmelzen bringt,²⁵⁾ so kann man die Farbe des ausgestrahlten Lichtes noch bis zu höheren Temperaturen von oben her beobachten. Man kann das Gold dabei mit einer Gebläseflamme ebenfalls von oben her erhitzen. Etwa bei der Temperatur des Schmelzpunktes ist die Farbe des glühenden Goldes bläulich-grün, wird dann bei höheren Temperaturen grün und schließlich weißlich-grün. Besonders beim Wiederabkühlen läßt sich diese Reihenfolge der Farben gut beobachten. Dabei tritt beim Übergang vom weißlichen zum reineren Grün letzteres zu-

erst am Rande des sich abkühlenden Goldtropfens am intensivsten auf.²⁶⁾

Bei Gold und Kupfer tritt das Sichtbarwerden ihrer Lichtstrahlung erst ziemlich spät ein, weil rotes Licht von ihnen in so geringem Maße emittiert wird. Wenn man durch das Fernrohr das zuerst auftretende, spektral zerlegte Licht beobachtet, so sieht man, daß gleichzeitig ein ausgedehntes Spektralgebiet sichtbar wird, das sich durch Rot, Orange, Gelb und Grün hindurch erstreckt, während bei Körpern mit normaler Emission zuerst ein ganz schmales Gebiet im Rot sichtbar wird. Auf den beiden Spektralphotographien von Kupfer und Gold gibt sich dies dadurch zu erkennen, daß die obere Grenze des Spektrums dieser Metalle, die der bei Temperaturerhöhung zuerst auftretenden Strahlung für die jeweilige Wellenlänge entspricht, nach dem violetten Ende hin verhältnismäßig wenig steil abfällt; sie würde streckenweise wohl fast horizontal verlaufen, wenn die benutzte photographische Platte im ganzen Spektrum gleichmäßig empfindlich wäre.

Zusammenfassung.

Unsere Versuche bestätigen folgende bekannte Regeln bzw. Erscheinungen:

Absorptionsbänder verbreitern sich bei Temperatursteigerung. Die Verbreiterung nach dem langwelligen Spektralgebiet ist besonders deutlich und bei der sog. Endabsorption im kurzwelligen Spektralteil leicht zu erkennen (siehe Zinkoxyd); doch ist auch die Verbreiterung nach dem Violett hin bisweilen (siehe Thénards Blau) ohne Schwierigkeit festzustellen.

Absorptionslinien erleiden durch Temperaturänderung keine Verschiebung (siehe Erbiumoxyd und Neodymoxyd).

Emission und Absorption entsprechen sich bei gleicher Temperatur völlig (siehe Ceroxyd); die Farbe des emittierten Lichtes ist daher der Absorptions- bzw. Reflexionsfarbe bei gleicher Temperatur komplementär.

Wir sind ferner zu folgenden Resultaten gelangt:

Körper mit stark selektiver Reflexion im Rot und Gelb zeigen das von K. Schaum vorausgesagte Phänomen der primären Grünglut (siehe Kupfer und Gold).

Zahlreiche Stoffe, die sich ohne dauernde Änderung ihres spektralen Verhaltens auf hohe Temperatur erhitzen lassen, zeigen

im sichtbaren Gebiet starke Änderungen des Absorptions- und Emissionsvermögens mit der Temperatur und dürften demnach zu einer quantitativen (eventuell spektrophotometrischen) Prüfung des Kirchhoffschen Gesetzes geeignet sein.

Anmerkungen.

1) Vgl. Karl Schaum, Über selektive Emission. Marburger Sitzungsberichte 1907. 155. — Heinrich Wüstenfeld, Über selektive Emission. Marburger Dissertation 1908.

2) F. Paschen, W. A. 51. 1. 1894.

3) J. P. Bouman, Versl. Ak. Amsterdam 5. 438. 1897.

4) H. Rubens und E. Aschkinass, W. A. 65. 241. 1898. — H. Rosenthal, W. A. 68. 783. 1899.

5) G. B. Rizzo, Atti Acc. Torino 29. 424. 1894.

6) A. Pflüger, D. A. 7. 806. 1902.

7) Karl Schaum, Über die spektrale Helligkeitsverteilung und über das Purkinjesche Phänomen. Diese Zeitschr. III. 272. 1905.

8) E. L. Nichols und B. W. Snow, Phil. Mag. (5) 33. 19. 1882.

9) W. Nernst und E. Bose, Phys. Zeitschr. 1. 289. 1900.

10) F. Kurlbaum und Günther Schulze, Verhandl. der Deutsch. phys. Ges. 5. 428. 1903.

11) W. v. Bezold, W. A. 21. 175. 1884.

12) Versuche mit Tantalblech u. a. als Unterlage werden noch ausgeführt. Die Methode soll auch zum Studium des Temperatureinflusses auf Phosphoreszenz- usw. Spektren verwendet werden.

13) A. Bergmann, Diese Zeitschr. 6. 113, 145. 1908.

14) Ch. Féry, Ann. chim. phys. (7) 27. 433. 1902. — Journ. de Phys. (4) 2. 97. 1903.

15) F. Haber, J. f. Gasbeleuchtung 1904, 1143.

16) H. Rubens, D. A. 18. 725. 1905; 20. 593. 1906.

17) A. Waegner, Z. f. anorg. Chemie 42. 118. 1904.

18) H. Becquerel, Ann. chim. phys. (6) 14. 257. 1888.

19) K. A. Hofmann und G. Bugge, Ber. d. Chem. Ges. 41. 3783. 1908.

20) J. A. Anderson, Phys. Rev. 24. 530. 1907.

21) siehe H. Kayser, Handb. d. Spektroskopie III. 98. 1905.

22) R. W. Wood, Phil. Mag. 5. 259. 1903.

23) L. Haitinger, Monatsh. f. Ch. 12. 362. 1891.

24) L. Holborn und F. Henning, Ber. Ak. Wiss., Berlin 1905.

25) Dabei wird das Quarzglas durch ultramikroskopische Goldteilchen rot gefärbt.

26) Über eine zweckmäßige Methode zur Demonstration der Grünglut des Goldes siehe K. Stuchtey, Marburger Sitzungsber. 1908. 85.

Marburg i. H., Physikalisches Institut 1908.

Leipzig, Physikalisch-chemisches Institut 1911.

Die Herstellung neutral-grauer Keile und verlaufender Filter für Photometrie und Photographie.

Von

E. Goldberg.

Mit 1 Figur.

Keile und parallele Platten aus neutralem Rauchglas finden eine sehr vielseitige Verwendung in der Photometrie und Sensitometrie. Sie dienen zur meßbaren Abschwächung von Lichtstrahlen und haben vor allen anderen Mitteln zur Lichtschwächung den Vorzug, daß sie solch eine Schwächung in sehr weiten Grenzen gestatten, und daß die mit ihnen versehenen Apparate meistens sehr kompensiös sind. Für verschiedene Zwecke ist es sehr wichtig, daß die Abhängigkeit der Absorption des Lichtes von der Stelle des Keiles einem sehr einfachen Gesetze folgt, falls der Keil von zwei planen Flächen begrenzt ist. Dann ist die Dichte (dekadischer Logarithmus des Verhältnisses zwischen der eindringenden und durchgelassenen Lichtintensität) jeder beliebigen Keilstelle dem Abstände zwischen dieser Stelle und der Spitze des Keiles proportional ($D_x = K \cdot X$). Der Proportionalitätsfaktor k ist gleich dem Produkt aus einer Keilkonstante $K = \tan \varphi$, wo φ der Winkel den beiden Flächen des Keils ist, und einer Materialkonstante M , die das Absorptionsvermögen der Keilsubstanz darstellt. Besteht der Keil aus einer Lösung, die dem Beerschen Gesetz folgt, so ist die Materialkonstante der Konzentration dieser Lösung C proportional. Nach Berücksichtigung aller dieser Beziehungen ist also die Dichte einer Stelle des Keiles

$$D_x = \log \frac{I_e}{I_d} = \tan \varphi \cdot C \cdot K,$$

wo I_e die Intensität des eindringenden und I_d die des durchgelassenen Lichtes bedeutet. K ist eine Proportionalitätskonstante.

Selbstverständlich ist $\tan \varphi$ der Dicke des Keils an der betreffenden Stelle proportional. Da in vielen Fällen (z. B. in der Sensitometrie) die Dichten als eine der beiden Koordinaten bei der Auswertung der Versuchsergebnisse in Kurvenform dienen, so kann man bei Benutzung eines Keiles zur Messung der Dichte die Dichtenangaben durch lineare Angaben ersetzen. Auf diesem Prinzip beruht in letzter Linie der von mir konstruierte Densograph, sowie das Verfahren von Luther und mir zur automatischen Aufzeichnung der charakteristischen Kurve.¹⁾ Auch die Bestimmung der Absorp-

¹⁾ Goldberg, Luther, Weigert, Diese Zeitschrift 9, 323. 1911.

tionskurven von Farbstoffen mittels keilförmiger Schichten beruht auf der beschriebenen Eigenschaft der Keile. Es ist ziemlich sicher, daß noch viele verschiedene Apparate und photometrische Methoden sich der Keile bedienen würden, falls derartige Keile genügend genau und billig sich herstellen ließen. Bis jetzt wurden die Keile ausschließlich aus sogenanntem Rauchglas angefertigt. Dieses Rauchglas wie auch jede andere Substanz, die zur Herstellung von Keilen verwandt werden soll, muß vollkommen gleichmäßig in der Masse und vollkommen neutral grau in der Farbe sein. Für photographische Zwecke sind die Keile nur dann brauchbar, wenn der Absorptionskoeffizient nicht nur im sichtbaren Teile, sondern auch im benachbarten Ultraviolett vollkommen konstant ist. Leider ist die Glasindustrie bis jetzt noch nicht imstande, die beiden Forderungen gleichzeitig zu erfüllen. Ist das Rauchglas vollkommen gleichmäßig in der Masse, so besitzt es eine grünliche oder gelbliche Färbung. Außerordentlich selten kommen im Handel Keile vor, die allen Forderungen entsprechen. Die Dimensionen dieser Keile sind so gering und der Preis so hoch, daß ihre Verwendung für viele Apparate ausgeschlossen ist.

Nach langen Bemühungen ist es mir gelungen, eine Methode auszuarbeiten, nach der Keile mit einer Genauigkeit, die für die meisten Anwendungen genügt, in den allergrößten Dimensionen ohne Schwierigkeiten und nennenswerte Kosten hergestellt werden können. Im nachstehenden soll das Verfahren so ausführlich beschrieben werden, daß danach gearbeitet werden kann. Als Keilsubstanz benutze ich eine Suspension von fein zerteiltem Ruß in Gelatine. Der gewöhnliche im Handel erhältliche Ruß ist verhältnismäßig sehr grobkörnig und fettartig; aus diesem Grunde mischt er sich nicht mit Wasser zu einer homogenen Flüssigkeit (das Wort „homogen“ im weiteren Sinne gebraucht), sondern setzt sich sehr bald wieder zu Boden. Das Befreien des Rußes vom Fettgehalt und das Verreiben erfordert sehr viel Zeit und Mühe. Es ist deshalb viel einfacher, bereits verriebenen und völlig fettfreien Ruß in Gestalt einer Aquarellfarbe zu verwenden. Die besten Resultate habe ich mit der Farbe von Winsor & Newton „Lampenschwarz“, (die von jedem Malmaterialiengeschäft geführt wird) erhalten. Diese Farbe ist so neutral grau im Ton, daß sie ohne weiteres als ideal graue Substanz bezeichnet werden kann. Durch den Zusatz von Gelatine erhält jedoch die Masse manchmal eine gelbliche Nuance. In diesem seltenen Falle muß der neutralgraue Ton durch Hinzufügen

eines blauen und roten Farbstoffes wieder hergestellt werden. Beide letzteren Farbstoffe sind wie das Schwarz in Gestalt von Winsor & Newtonschen Aquarellfarben zu verwenden. Für genauere Arbeiten ist eine spektrographische Prüfung des Farbstoffgemisches nicht zu umgehen, die sich auf sichtbares Spektrum wie auf das Ultraviolett zu erstrecken hat. Beschränkt sich die Verwendung der Keile auf Photometrie, so genügt es, mittels eines Spektrophotometers die Masse auf die Konstanz ihres Absorptionskoeffizienten zu prüfen. Der Inhalt einiger Tuben von Aquarellfarben wird mit einer genügenden Menge von destilliertem Wasser einige Minuten lang stark geschüttelt, durch Watte oder loses Filtrierpapier mehrmals filtriert und an einem ruhigen Orte einige Tage stehen gelassen, damit alle gröberen Teilchen der Farbe sich auf den Boden setzen und durch Dekantieren entfernt werden können. Der Absorptionskoeffizient der so erhaltenen schwarzen Flüssigkeit wird mit Hilfe eines geeigneten Photometers bestimmt.

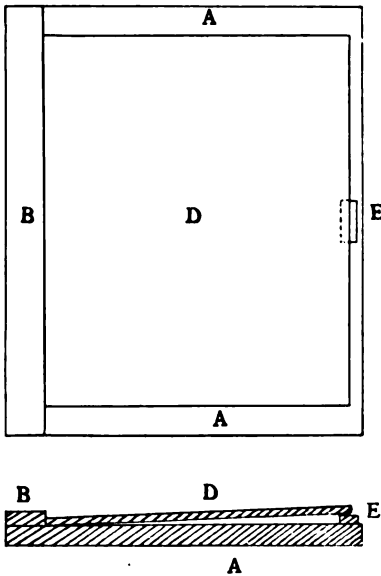
Durch den Zusatz einer nach den erhaltenen Daten berechneten Wassermenge kann man dann ohne weiteres eine Suspension von jedem gewünschten Absorptionskoeffizienten herstellen. Diese Vorratssuspension ist unbegrenzt haltbar und muß vor dem Gebrauch immer sehr kräftig geschüttelt werden. Der zweite Bestandteil der Keilmasse ist eine 20%ige Lösung von Gelatine in Wasser. Beste harte Emulsionsgelatine wird mit vierfachem Gewicht von destilliertem Wasser in einem Wasserbade geschmolzen und die Lösung warm einigemal durch Watte oder loses Filtrierpapier filtriert (mit Unterdruck). Einige Körnchen von Thymol verhindern die Fäulnis der Gelatinegallerte, die in einem verschlossenen Gefäß monatelang haltbar ist. Am Tage des Gebrauches wird ein genügendes Quantum der Gallerte geschmolzen und gleiche Volumina der Gelatinelösung und der Rußsuspension durch starkes Schütteln miteinander vermischt. Dicht vor dem Gießen jedes Keiles wird ein kleines Quantum dieser Rußgelatinemischung durch Watte in eine Probierröhre filtriert, um alle Blasen zu entfernen.

Die Rußgelatinemischung wird in eine Keilform gegossen, die folgendermaßen zusammengesetzt ist. Auf einer genügend großen, möglichst planen 5—7 mm dicken Spiegelglasplatte ist ein Anschlag aus Glas angekittet (*b*, s. Fig.), der die ganze Länge der Glasplatte einnimmt. Auf der Mitte der entgegengesetzten Längsseite der Unterlagplatte *a* ist ein kleines Stückchen einer dünnen Spiegelglasplatte eingekittet (*e*, s. Fig.). Die Dicke des Glasstück-

chens e muß so groß sein, daß die obere Fläche sich um etwa 1 mm über der Fläche der Unterlagsplatte erhebt. Die genaue Dicke des Glasstückchens nebst Kitt stellt man mit einem Dickenmesser fest. Als obere Platte der Gußform dient eine plane Spiegelglasplatte, die später als Grundplatte des fertigen Keiles dienen soll und dementsprechend die richtigen Dimensionen hat. Diese letztere Platte d wird so auf die Unterlagplatte a aufgelegt, daß die eine Seite der Platte d den Anschlag b und die Oberfläche der Platte a berührt, während die Parallelseite sich auf die Glasplatte c stützt. Auf diese Weise bildet sich ein keilförmiger Hohlraum. Durch den Abstand des Anschlages b von der Platte e ist die nutzbare Fläche des Keiles bestimmt, durch die Höhe der Platte e (mit Kitt) die Dicke des Keiles, durch den Quotient dieser beiden Größen der Keilwinkel oder richtiger $\tan \varphi$. Auf diese Weise hat man alle Größen, die zur Bestimmung der optischen Verhältnisse des Keiles notwendig sind. Vor dem Eingießen der Masse in die Gußform muß die Unterlagplatte mit einer Schicht versehen werden, die das Festhaften der Rußgelatinelösung an der Oberfläche der einen Platte (a) verhindert. Nach vielen Versuchen hat sich herausgestellt, daß zu diesem Zwecke ein äußerst dünner Überzug von Celluloid am besten geeignet. Diesen Überzug stellt man durch Übergießen der Unterlagplatte a (samt den daraufgekitteten Platten) mit einer gut filtrierten 1—3%igen Lösung von Celluloid in Amylacetat her. Auch der käufliche Zaponlack ist zu diesem Zweck fast immer zu gebrauchen. Die abfließende Lösung wird in die Vorratsflasche zurückfiltriert. Nach dem Eintrocknen ist die Dicke des Celluloidüberzuges bedeutend geringer als $\frac{1}{1000}$ mm. Vor dem Eingießen der Masse werden beide Platten der Form über einer Flamme etwas erwärmt, damit die Flüssigkeit leichter fließt, und wieder zusammengelegt. In die Keilfuge wird nun die Masse eingegossen, die sich rasch und gleichmäßig in den ganzen keilförmigen Zwischenraum hineinzieht. Das Eingießen ist besonders bequem, wenn die obere Platte etwas kleiner als die untere ist. Durch einige überschüssige Tropfen der Flüssigkeit erzielt man, daß die Masse an drei Seiten der Gußform etwas über die Grenzen der oberen Platte hervorquillt. Sehr wichtig ist es, daß das Eingießen der Masse ohne Pause geschieht, da sonst leicht Schlieren entstehen. Nach dem vollständigen Erstarren der Masse schneidet man an den Kanten längs der oberen Platte die Masse nebst dem Celluloidüberzug durch und entfernt die überschüssige Masse. Nun wird die obere



Platte samt der erstarrten keilförmigen Masse durch Zwischenklemmen einer Messerkante von der Unterlage abgehoben. Die gefärbte Masse ist jetzt mit einer sehr dünnen Celluloidschicht überzogen, die das gleichmäßige Trocknen verhindert. Diese Schicht wird durch mehrfaches Eintauchen in reines Amylacetat weggelöst. Das Lösen des Celluloids wird durch Bestreichen der Keiloberfläche mit einem weichen Haarpinsel bedeutend erleichtert. Das Amylacetat kann wiederholt gebraucht werden; es ist aber unbedingt notwendig, jede Platte zuletzt mit frischem Amylacetat einmal



zu übergießen, um die letzten Spuren von Celluloid sicher zu entfernen. Nun werden die Keile getrocknet und sind dann gebrauchsfähig. Da die Gelatineschicht auch im trockenen Zustande leicht verletzlich ist, so empfiehlt es sich, einen Schutzüberzug aus sogenanntem Negativlack oder Zaponlack anzubringen oder ein Deckglas mit Kanadabalsam aufzukitten. Aus unten angegebenen Gründen ist es zu empfehlen als Deckglas eine Milchglasscheibe zu verwenden. Sämtliche Operationen bei der Herstellung der Keile müssen in einem möglichst staubfreien Raume ausgeführt werden.

Es soll noch erwähnt werden, daß es selbstverständlich durchaus nicht notwendig ist, die Rußsuspension mit ganz genau bestimmtem Absorptionskoeffizient, wie oben beschrieben, herzustellen. Ebenso ist es nicht unbedingt notwendig, die Dicke des Plättchens c genau zu kennen. Es genügt eigentlich vielmehr, die Konzentration der Rußsuspension soweit der Neigung der Gußform anzupassen, daß ein Keil von gewünschter Maximaldichte und Gradation entsteht. Dann braucht man die Zahlenwerte für Absorption der gefärbten Gelatinemasse und die Neigung des Keiles nicht zu kennen. Es ist jedoch unbedingt ratsam, in der oben beschriebenen Weise die einzelnen Operationen auszuführen. Zerbricht durch irgendeinen Zufall die Gußform, so ist der Vorrat an der mühsam hergestellten Farblösung vollkommen wertlos, falls die beiden Be-

standteile (Farblösung und Gußform) nicht genau zahlenmäßig festgelegt sind. Derselbe Fall tritt selbstverständlich ein, wenn der Vorrat an Emulsion erschöpft ist und ein neuer angefertigt werden muß. Die hier obwaltenden Verhältnisse sowie die ganze Berechnungsweise ist den in der chemischen Maßanalyse gebräuchlichen sehr ähnlich.

Nach dem beschriebenen Verfahren können Keile von jeder beliebigen Dimension hergestellt werden. Selbstverständlich hängt die Güte und Genauigkeit der Keile von der Güte des gebrauchten Spiegelglases ab, auf die nicht genügend geachtet werden kann. Das Spiegelglas prüft man am einfachsten durch Übereinanderlegen zweier Platten und Betrachten der dabei entstehenden Ringsysteme im gewöhnlichen Tageslichte oder homogenem (z. B. Natrium-)Lichte. Falls schon im Tageslichte auf der ganzen Fläche der Glasplatten farbige Ring- oder Streifensysteme sichtbar sind, so ist der Zwischenraum zwischen den Platten nirgends größer als ein Tausendstel Millimeter. Solche Platten sind für alle vorkommenden Zwecke durchaus ausreichend genau. Treten solche Ringsysteme nur im homogenen Lichte auf, so hängt die Güte des Glases von der Zahl solcher Ringe ab. Jeder Ring bedeutet im Lichte der Natriumflamme einen Zwischenraum von etwa 0,0003 mm. Für größere Keile wird man dickeres Glas nehmen als für kleinere, da hier die Gefahr des Durchbiegens des Glases bei Auflegen auf die Gußform eine ziemlich hohe ist. Ganz kleine Keile werden am besten durch Auseinanderschneiden größerer dargestellt, da bei sehr schmalen Platten die Kanten einen Einfluß auf die Genauigkeit des Keiles ausüben würden.

Um Keilfolien ohne Glasunterlage herzustellen, werden die fertigen Keile nach einem der bekannten Verfahren vom Glase abgezogen. So kann man z. B. das Verfahren von Valenta (vergl. Phot. Corresp. 1896, S. 323) mit Erfolg anwenden. Die Gelatineschicht wird im Formalin gegerbt und mit einer zweiten Schicht aus reiner Gelatine versehen. Nach dem Trocknen wird die Gelatineschicht in einer Mischung von Wasser, Glycerin und Alkohol eingeweicht, vom Glase abgezogen und getrocknet. Ein leichtes Verziehen der Schicht ist aber kaum zu vermeiden.

Selbstverständlich können nach dem beschriebenen Verfahren nicht nur Rußkeile, sondern auch beliebig durch Anilin- oder Aquarellfarbstoffe gefärbte Filter und Keile hergestellt werden. Anstatt der Rußsuspension wird dann die passende Farbstofflösung

benutzt. So kann man z. B. die bekannten verlaufenden Gelbfilter auf diese Weise herstellen. Auch in vielen anderen Fällen wird man zu Anilinfarbstoffen greifen müssen. Die Rußsuspension ist ein sogenanntes trübes Medium. Mit anderen Worten: Sie enthält außerordentlich viele sehr kleine feste Körnchen, die in dem Wasser suspendiert sind. Alle derartigen Suspensionen haben die Eigenschaft, das auffallende Licht zum Teil in allen Richtungen zu zerstreuen in der Art, wie es beim Durchgang des Lichtes durch eine Milch- oder Mattglasscheibe geschieht, nur in viel geringerem Maße. Eine Folgeerscheinung dieser Lichtzerstreuung besteht darin, daß die Dichte einer Keilstelle im direkten und diffusen Lichte verschieden ist. In manchen Fällen spielt diese Erscheinung keine Rolle, in anderen dagegen kann sie zu erheblichen Fehlern Anlaß geben, die aber durch Aufkitten des Keiles auf eine Milchglasplatte sicher und einfach vermieden werden können. Manchmal ist es aber ratsam, anstatt der Rußsuspension eine „echte“ Lösung zu benutzen. Da leider vollkommen graue „echte“ (von trübenden festen Teilchen freie) Lösungen unbekannt sind, so muß man zu einem entsprechenden Gemisch von Anilinfarben greifen. Es ist überaus schwer, ein Gemisch von Anilinfarben herzustellen, das vollkommen grau ist, licht- und zeitbeständig ist. Nach einer sehr großen Anzahl von Versuchen kann ich das Gemisch der Anilinfarben Violett-schwarz, Brillantschwarz und Naphtholgrün als eine im sichtbaren Teile des Spektrums vollständig graue Lösung empfehlen. Das Mischungsverhältnis mitzuteilen hat keinen Sinn, da dieses von Präparat zu Präparat verschieden ist und die Mischung mit Hilfe eines Spektrophotometers abgestimmt werden muß. Diese Arbeit ist sehr zeitraubend und es ist deshalb ratsam, auf einmal eine größere Menge des Farbstoffgemisches zu bereiten. Wie alle Anilinfarbstoffe ist auch diese Mischung bei weitem nicht so lichtecht wie die Rußsuspension, die doch als absolut lichtecht angesehen werden kann. Immerhin gehören die erwähnten drei Anilinfarbstoffe zu denjenigen, die sich verhältnismäßig gut auch im Sonnenlicht halten.

Die fertigen Keile, sowie die Gußformen, abgestimmte graue Rußsuspensionen und Lösungen von Anilinfarbstoffen sind durch Fr. Schmidt & Haensch in Berlin und Wratten & Wainwright in Croydon (England) zu beziehen.

Leipzig, Kgl. Akademie f. graph. Künste.

Eingegangen am 3. Juli 1911.

Für die Redaktion verantwortlich: Prof. K. Schaum in Leipzig-Marienhöhe.

Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie

X. Band.

1911.

Heft 8.

Über Wellenlängenmessungen an einigen Platinmetallen im kurzwelligem ultravioletten Spektrum.

Von

A. Miethe und B. Seegert.

Das photochemische Laboratorium besitzt drei auf Spiegelmetall geteilte Rowlandsche Konkavgitter von 0,90 m, 1,20 m und 3,50 m Krümmungshalbmesser. Die geteilte Fläche dieser Gitter beträgt 18×25 mm, 20×35 mm resp. 41×86 mm. Vor einigen Jahren wurde für die beiden kleineren eine Montierung gebaut nach der üblichen Rowlandschen Anordnung, in der der Spalt in dem Schnittpunkt der Katheten eines rechten Winkels steht, während das Gitter und die Kassette sich in einem festen Abstände voneinander auf den Katheten bewegen derart, daß Gitter und Kassette dauernd parallel zueinander und senkrecht zu ihrer Verbindungslinie stehen. Um diese Montierung auf ihre Brauchbarkeit zu prüfen, wurden damals eine größere Anzahl von Spektralaufnahmen in den verschiedenen Teilen des Spektrums angefertigt, unter anderem auch eine Reihe von Aufnahmen der Funkenspektren des Platins und der Platinmetalle mit dem mittleren Gitter in den Spektralbereichen von 230—190 $\mu\mu$. Diese auf Schumannplatten aufgenommenen Spektren wurden angeschlossen an die bekannten Linien des Kupferfunkenspektrums und so ihre Wellenlänge bestimmt. Die Versuchsanordnung war so gewählt, daß sich dicht vor dem Spalt des Rowlandspektrographen eine Klappe befand, welche gestattete, entweder nur die obere oder nur die untere Hälfte des Spaltes mit dem Lichte einer Kupfer- oder Platin- usw. Funkenstrecke zu beleuchten. Infolge der astigmatischen Abbildung durch den schief stehenden Konkavspiegel des Gitters griffen die

durch die obere resp. durch die untere Hälfte des Spaltes erzeugten Spektren ineinander über, so daß es leicht möglich war, die Lage der Platin- usw. Linien gegen die Kupferlinien und somit ihre Wellenlänge unter Bezugnahme auf die bekannten des Kupfers zu bestimmen. Die von Eder und Valenta (Spektralanalyse, Wien 1904, S. 377 ff.) gemessenen Wellenlängen der Kupferlinien, die uns als Standards dienten, sind:

$\lambda = 229,444 \mu\mu$	$\lambda = 212,609 \mu\mu$
227,630	205,505
224,708	202,553
221,468	199,971
218,969	198,920
214,905	197,927

Eder und Valenta haben diese Linien bis hinab zu $197,9 \mu\mu$ mit dem Gitter gemessen, die letzten von ihnen angegebenen Linien waren aus der Dispersionskurve im Quarzspektrographen nach der Hartmannschen Dispersionsformel extrapoliert, bis zur Wellenlänge Nr. $193,835 \mu\mu$. Diese letzten Linien wurden bei unseren Untersuchungen nicht benutzt. Die Ausmessung der Platten geschah auf einer dem photochemischen Laboratorium gehörigen, sehr guten Teilmaschine.

Die Feststellung der Wellenlängen erfolgte nach einer graphischen Methode. Zunächst wurde an Aufnahmen des Kupferfunktenspektrums untersucht und festgestellt, daß die Dispersionskurve innerhalb des in Betracht kommenden Spektralbezirkes von etwa $25 \mu\mu$ und innerhalb der in Betracht kommenden und verlangten Genauigkeit vollkommen geradlinig verlief. Dann wurde die Dispersionskurve des Kupferspektrums mit Hilfe der oben angegebenen als Normalen dienenden Wellenlängen in sehr großem Maßstabe ($1 \mu\mu = 50 \text{ mm}$, 1 mm auf der Platte = 50 mm) auf Millimeterpapier gezeichnet und mit Hilfe der gemessenen Differenzen der Platinlinien gegen die Linien des Kupferspektrums, die zu ersteren gehörigen Wellenlängen interpoliert. Die Kurve wurde jenseits $197,9 \mu\mu$ geradlinig extrapoliert. Wenn auch die Genauigkeit dieser extrapolierten Wellenlängen vielleicht nicht so groß ist, wie die der nach dem Interpolationsverfahren ermittelten, so kann ihre Kenntnis doch für viele Zwecke der Spektrographie immerhin nützlich sein, so daß wir diese Bestimmungen der Wellenlängen hiermit der Öffentlichkeit übergeben möchten.

Von den untersuchten Metallen standen leider nur von Platin zwei Stifte zur Verfügung, von Iridium und Rhodium, Palladium und Ruthenium nur je einer, während von Osmium nur einige kleine etwa 2 mm im Durchmesser enthaltende Kugeln vorhanden waren. Sämtliche Materialien waren in möglichster Reinheit von W. C. Heraeus hergestellt. Während somit nur das Platinspektrum rein erhalten werden konnte, lagerten sich über die Spektren der anderen Metalle die dem Platin angehörenden Linien, die jedoch leicht rekonoziert werden konnten. Andererseits zeigt sich aber, daß in den ausgemessenen Spektren um so weniger Linien des betreffenden Metalles und um so mehr des Platins vorhanden sind, je schwerer ersteres verdampft, so daß von Osmium, Palladium und Ruthenium leider keine Linien gemessen werden konnten. Dafür sind die Platinlinien, die auf allen Aufnahmen vorkamen, durch die Häufung der Beobachtungen natürlich mit um so größerer Genauigkeit gemessen worden. Um nun eine Kontrolle über die Genauigkeit der Messungen zu erhalten, wurden die Spektren bis zur Wellenlänge $\lambda = 224 \mu\mu$ ausgemessen und die erhaltenen Werte mit denen von Exner und Haschek (Wellenlängentabellen [Funkspektren]) erhaltenen bis zur Wellenlänge $\lambda = 210 \mu\mu$ herabgehenden verglichen. Die untenstehenden Tabellen geben die dem Platin, Iridium und Rhodium angehörigen Wellenlängen nach unseren Messungen; in einer zweiten Spalte befinden sich Angaben über die schätzungsweise Stärke sowie über das Aussehen der Linien, während in einer dritten die von Exner und Haschek gemessenen, für diesen Fall auf $0,01 \mu\mu$ abgerundeten Werte der Wellenlängen des betreffenden Materiales enthalten sind, soweit sie von den beiden Autoren gemessen wurden. Die vierte Spalte enthält die Differenzen zwischen beiden Werten in Einheiten der zweiten Dezimale. Es ergibt sich, daß die Übereinstimmung der Messungen in dem beiden Arbeiten zugrunde liegenden Spektralbereich eine recht befriedigende ist. Die Genauigkeit der Wellenlängen unter $\lambda = 197,9 \mu\mu$ dürfte ihnen kaum nachstehen. In diesem Spektralbezirk wurden zur Kontrolle die Wellenlängen der Kupferlinien ebenfalls extrapolatorisch bestimmt. Die Differenz dieser so gefundenen Werte gegen die von Exner und Haschek im Quarzspektrographen erhaltenen beträgt im Mittel zwei Einheiten der zweiten Dezimale, so daß ein systematischer Fehler wohl ausgeschlossen ist.

Die Funkenstrecke wurde durch ein großes Resonanzinduk-

torium von H. Boas betätigt. Ihre Intensität ermöglichte es, bei nicht übermäßig langer Exposition (30 mm) kräftige Aufnahmen dieser kurzwelligen Linien zu erhalten. Als Negativmaterial dienten nach V. Schumanns Angaben hergestellte und entwickelte gelatinearme Platten. Bei Benutzung gewöhnlicher Bromsilbergelatineplatten wird der in diesem Teil des Spektrums hauptsächlich durch die Absorption der Gelatine bewirkte Intensitätsabfall nach den kürzeren Wellen so stark, daß die Linien kürzester Wellenlänge nicht registriert werden, selbst wenn diejenigen längerer Wellenlänge so stark überexponiert sind, daß ein Ausmessen der Platte absolut unmöglich ist. Wie Versuche ergaben, spielte bei der benutzten Anordnung auch die Absorption der Luft eine wenn auch gegenüber der Absorption der Gelatine untergeordnete Rolle. Die gesamte Luftstrecke war ca. 3 Meter lang.

Tabelle 1.
Wellenlängen der Platinlinien.

M. u. S.	Inten- sität	Exner u. Haschek	$\Delta \cdot 10^2$	M. u. S.	Inten- sität	Exner u. Haschek	$\Delta \cdot 10^2$
$\lambda(\mu\mu) = 189,43$	2			$\lambda(\mu\mu) = 209,76$	3	209,75	+1
189,70	2			210,18	3	210,17	+1
191,13	4			210,38	3	210,35	+3
191,21	3			210,61	2		
191,38	2			211,57	3	211,57	0
191,78	2			212,66	2		
192,88	3 br.			212,74	2	212,75	-1
193,32	2 br.			212,88	2	212,87	+1
193,69	2 br.			213,08	5	213,08	0
193,94	3 br.			213,51	8		
194,59	2			215,04	2	215,04	0
194,91	2			215,27	2		
195,41	2			216,61	2	216,61	0
195,78	1	Pd?		217,26	2	217,25	+1
197,81	2			217,48	2	217,48	0
198,32	2			217,70	5	217,70	0
198,73	2			219,05	8	219,04	+1
198,99	2			219,81	2	219,80	+1
201,51	2			220,24	4	220,23	+1
203,67	3			220,41	2	220,40	+1
204,18	2			220,53	4	220,51	+2
204,94	2			220,69	2	220,68	+1
205,72	2			220,89	1		
206,00	1			221,45	2	221,43	+2
206,17	1			222,28	doppelt:	222,28	0
206,83	1			223,35	2		
207,14	1	Pd?		223,55	4	223,54	+1
207,55	1			223,76	1		
208,47	1			224,13	1		
208,89	2	208,88	+1				

Tabelle 2.
Wellenlängen der Iridiumlinien.

M. u. S.	Inten- sität	Exner u. Haschek	$\Delta \cdot 10^3$	M. u. S.	Inten- sität	Exner u. Haschek	$\Delta \cdot 10^3$
$\lambda(\mu\mu) = 189,10$	1			$\lambda(\mu\mu) = 214,13$	1		
189,57	1			214,28	1		
191,62	1			214,44	10	214,43	+1
195,27	1			214,82	2	214,82	0
195,95	1			215,44	1		
196,25	1			215,60	2		
196,98	1 s. br. 3 fach?			215,83	2	215,81	+2
202,43	1			216,10	3 Cu?	216,15(?)	(-5)
202,44	2			216,64	3	216,61	+3
204,42	2			216,97	3	216,95	+2
205,14	2			217,91	3	217,91	0
206,25	1			218,06	1		
207,98	1			218,30	1	218,29	
208,09	1			219,66	3	219,65	+1
208,37	1			220,02	3 Cu?		
208,59	1			220,92	5	220,90	+2
208,72	1			221,14	1	221,14	0
209,10	1			221,24	1	221,24	0
209,29	1			221,75	1	221,71(?)	(+4)
209,66	1			221,93	1	221,93	0
211,04	1 br.			222,14	5	222,12	+2
211,88	1			222,46	1	222,49	-3
212,36	1			222,96	6	222,93	+3
212,77	5			223,25	3	223,23	+2
213,29	1			223,74	5	223,71	+3
				223,86	5	223,84	+2

Tabelle 3.
Wellenlängen der Rhodiumlinien.

M. u. S.	Intensität	
$\lambda(\mu\mu) = 190,41$	3	
190,48	2	
191,71	1	
193,15	2	
198,21	2	
201,49	1 (Pt?)	
206,63	2	
214,44		
216,52	4	Keine Linien mit Exner und Haschek identifiziert.
219,30	1	
220,99	2	
221,88	1 (Cu?)	

Photochemisches Laboratorium
der Techn. Hochschule Berlin. Juli 1911.

(Eingegangen am 11. Juli 1911.)

Über das lichtelektrische Verhalten von Lösungen.

Von

Heinrich Nienhaus.

Mit 3 Figuren.

Einleitung.

Kurze Zeit, nachdem H. Hertz ¹⁾ gefunden, daß die elektrische Entladung durch das ultraviolette Licht beeinflusst wurde, wiesen E. Wiedemann und H. Ebert ²⁾ nach, daß auch Lösungen stark absorbierender Flüssigkeiten in hohem Maße lichtelektrisch empfindlich seien. In ganz hervorragender Weise zeigten diese Eigenschaft Nigrosin- und Salpeterlösungen, während völlig reines Wasser unwirksam war. Die Ergebnisse wurden von Hallwachs ³⁾ für schwache Spannungen nach einer wesentlich von der Hertzschen Methode abweichenden Versuchsanordnung bestätigt (Hallwachs-Effekt). Es ergab sich, daß die folgenden wässerigen Lösungen die Erscheinungen mit einer Stärke wie die Metalle zeigten: Fuchsin, Cyanin, Jodgrün; mit geringerer Stärke salpetrigsaures Kalium, Eosin, Hämatoxylin, Blauholz, Rotholz sowie Ameisensäure und Anilin. Dagegen wurde keine Wirkung erhalten bei Wasser, wässerigen Lösungen von Chromsäure, Lackmus, übermangansaures Kalium, Kobaltnitrat, Salpeter, Bromkalium, Aceton und Amylacetat. Die Empfindlichkeit war bei den Anilinfarbstoffen in hohem Maße von dem Lösungsmittel abhängig, so war z. B. eine alkoholische Fuchsinlösung völlig unwirksam, während die wässrige Lösung unter dem Einfluß des Lichtes die negative Ladung sehr schnell verlor. Bemerkenswert ist, daß während nach E. Wiedemann und H. Ebert Salpeterlösungen sehr stark lichtelektrisch empfindlich sind, Hallwachs sie als unwirksam findet.

Alle diese Ergebnisse wurden in Frage gestellt durch Versuche von Cl. Schaefer, ⁴⁾ aus denen hervorging, daß Elektrolytoberflächen nicht lichtelektrisch empfindlich seien. Gegen die Aufstellung dieses

Satzes als eines allgemein gültigen Gesetzes erhob Hallwachs Einspruch, indem er auf die von ihm und anderen Forschern ausgeführten Versuche hinwies, aus denen hervorging, daß z. B. die wässerigen Lösungen von Anilinfarbstoffen ebenso empfindlich seien als die empfindlichsten Metalle.

Auf eine bei allen diesen Versuchen auftretende, bis dahin nicht berücksichtigte Fehlerquelle wies zuerst Rohde ⁵⁾ hin.

Die wässerigen Lösungen der Anilinfarbstoffe überziehen sich nämlich in ganz kurzer Zeit mit einer Haut; wenn man hierauf nicht achtet, mißt man die lichtelektrische Empfindlichkeit an der Oberfläche des festen Stoffes.

Aus Rohdes Messungen über die zeitliche Veränderung der Lichtempfindlichkeit mit der Zeit, geht hervor, daß die frischen Oberflächen der Anilinfarbstoffe lichtelektrisch völlig unwirksam sind. Die von Hallwachs gefundene Differenz zwischen der alkoholischen und wässerigen Lösung erklärt sich hiernach einfach daraus, daß beide Lösungen unempfindlich sind; dadurch aber, daß auf der wässerigen Lösung sich schnell eine Haut ausbildet, wird eine Empfindlichkeit vorgetäuscht.

Diese Versuche wurden von Plogmeier ⁶⁾ wiederholt und erweitert. Es ergab sich, daß nur kolloidale Lösungen sich mit einer Haut überziehen; erst wenn dieses eingetreten ist, zeigt die Oberfläche eine lichtelektrische Empfindlichkeit.

Bei geringen Spannungen konnte Plogmeier bei keiner einzigen wahren Lösung den Hallwachs-Effekt konstatieren. Auch das nach Herrn Hallwachs wirksame KNO_3 erwies sich als unempfindlich.

Zwischen den experimentellen Ergebnissen der einzelnen Forscher bestehen somit große Differenzen.

Auf Veranlassung von Herrn Prof. Dr. G. C. Schmidt habe ich es unternommen, diese Punkte aufzuklären.

Die Versuche sollten zu gleicher Zeit die Frage, sind wahre Lösungen stets lichtelektrisch unwirksam, endgültig entscheiden.

Um diese Aufgabe zu lösen, ging ich von folgenden Gedanken aus. Wie Herr Kreuzler ⁷⁾ nachgewiesen hat, sind eine Reihe von Metallen, die bei kleinem Potentiale lichtelektrisch unempfindlich sind, in der Nähe des Entladungspotentials lichtelektrisch empfindlich. Da nun E. Wiedemann und H. Ebert stets den Einfluß des Lichtes auf den Funken beobachtet haben, während Herr Hallwachs nur bei niedrigen Potentialen seine Versuche angestellt hat, so liegt die Annahme nahe, daß die Differenz der Resultate dieser

Forscher, entsprechend den Versuchen von Herrn Kreuzler, von der Verschiedenheit der angewandten Spannung herrühre.

Versuchsordnung.

Zur Verwendung kamen zwei Versuchsordnungen, nämlich erstens eine, die der von H. Hertz, E. Wiedemann und H. Ebert angewandten analog war, zweitens eine Methode, die der Kreuzlerschen nachgebildet war.

Methode I.

Die von H. Hertz, E. Wiedemann und H. Ebert benutzte Anordnung besteht in folgendem. Mit den Polen einer Influenzmaschine sind zwei Funkenstrecken mit Platin- bzw. Zinkelektroden verbunden. Dieselben parallel geschaltet, werden so eingestellt, daß nur an der einen die Entladung übergeht. Wird jetzt die Kathode der zweiten mit ultraviolettem Licht bestrahlt, so findet bei passender Länge der Funkenstrecken die Entladung ausschließlich hier statt. Wenn das Licht abgeblendet wird, tritt wieder Entladung an der ersten ein.

Um diese Methode für die Untersuchung von Flüssigkeiten zu benutzen, wurde sie in folgender Weise umgestaltet.

Die Metallkathode der zweiten Funkenstrecke wurde durch ein U-förmiges Kapillarrohr mit ungleich langen Schenkeln ersetzt, das mit der zu untersuchenden Flüssigkeit gefüllt wurde. An der Öffnung des kürzeren Schenkels bildete sich eine kleine Flüssigkeitskuppe, die als Kathode diente. Die Zuleitung der negativen Elektrizität geschah durch einen Platindraht, der in den längeren Schenkel hineingesteckt wurde. Als Lichtquelle benutzte ich die an ultravioletten Strahlen reiche Quarz-Quecksilberlampe.

Um mit Hilfe dieser Methode die verschiedenen Flüssigkeiten auf ihre Lichtempfindlichkeit zu prüfen, verfuhr ich genau wie bei den Metallen. Die Funkenstrecke mit den Metallelektroden wurde so eingestellt, daß die Entladung ausschließlich hier überging. Ich erwartete nun, daß, falls die Flüssigkeit lichtelektrisch empfindlich wäre, das Potential an dieser Stelle sich so weit erniedrigen würde, daß der Funke sich ausschließlich an der Flüssigkeitsfunkenstrecke ausbilden würde.

Entsprechend den Versuchen an den Metallelektroden erwartete ich weiter, daß auch nach Ablendung des Lichtes die Elektrizität wieder ausschließlich an der ersten Elektrode sich ausgleiche.

Tatsächlich wurden aber die Versuche durch eine Nebenerscheinung gestört. Sobald die Spannung sehr groß war, hob sich die Flüssigkeit, dadurch wurde die Entfernung zwischen den Polen geringer und es trat infolgedessen eine Entladung ein, auch ohne daß das Licht wirkte. Dazu kam, daß, wenn an der Flüssigkeitskathode Entladung stattgefunden hatte, die Kuppe in Bewegung gesetzt wurde, wodurch sich ihre Entfernung von der Anode fort-dauernd änderte. Die Folge hiervon war, daß das Potential fort-dauernd schwankte, so daß genaue Messungen nicht möglich waren.

Um dieses zu vermeiden, wurde folgendermaßen verfahren. Wenn bei Belichtung die Entladung an der Flüssigkeitskathode eintrat, so wurden nach Ablenkung des Lichtes die beiden Pole der Maschine kurzgeschlossen. Hierdurch wurde erreicht, daß die Kuppe sich beruhigte. Wurden hierauf die Maschinenpole geöffnet, so fand die Entladung wieder an der ersten Funkenstrecke statt.

Über die nach dieser Methode erhaltenen Resultate gibt die nachfolgende Tabelle 1 Auskunft. Unter konzentrierte Lösungen sind stets bei Zimmertemperatur gesättigte Lösungen verstanden.

Tabelle 1.

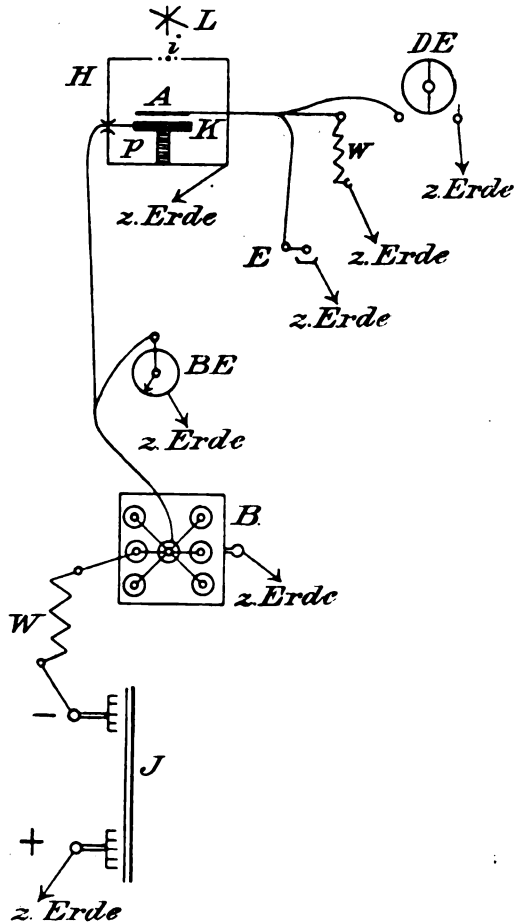
Flüssigkeit	Empfindlichkeit
KNO_3 conc.	stark
KNO_3 verd.	schwach
KNO_2 conc.	stark
KNO_2 verd.	schwach
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ conc.	stark
HNO_3 conc.	—
CuSO_4 con.	schwach
Na_2SO_4 conc.	—

Wegen der oben erwähnten Gründe sind die Resultate nicht sehr sicher; die Diskussion derselben soll später nach Besprechung der nach der zweiten Methode gewonnenen Ergebnisse vorgenommen werden.

Methode II.

Wie schon erwähnt wurde, war die zweite Methode der von Herrn Kreuzler angewandten nachgebildet. Um sie zur Untersuchung von Flüssigkeiten brauchbar zu machen, mußte sie mehrfach umgeändert werden.

Von einer konstant laufenden Influenzmaschine *I*, die von einem Elektromotor angetrieben wurde, ging die negative Ladung zunächst durch einen großen Widerstand *W* nach der Batterie *B*, die aus sieben Leydener Flaschen bestand. Der Widerstand *W* bestand aus



Figur 1.

einer Jodkadmiumlösung in xylolhaltigem Amylalkohol. Der positive Pol der Maschine war geerdet. Von der Batterie ging die Leitung einerseits zu einem Braunschen Elektrometer *BE* und andererseits zu der Kathode *K*, die von einem Paraffinklotz *p* gestützt wurde. Als Leitung wurden nur blanke Kupferdrähte benutzt, die über Paraffinklötzchen gelegt waren.

Die Kathode K und die Anode A befanden sich isoliert in einem mit Stanniol ausgeschlagenen Kasten H , der geerdet war. Der Deckel des Kastens bestand aus einem Zinkblech, in dessen Mitte, oberhalb der Kathode und Anode, eine runde Öffnung angebracht war, die von einem Netz i aus Eisendraht bedeckt wurde. Oberhalb dieses Netzes befand sich die Quarz-Quecksilberlampe L . Zwischen der Lampe und dem Netz befand sich eine Blende, durch welche vermittels einer Schnurleitung die Öffnung geschlossen oder geöffnet werden konnte.

Die Kathode bestand zunächst aus einem Kupfer-, Zink- und Eisenblech. Als Anode diente ein oxydierter Eisenring. Von ihr ging eine Leitung zu dem kleinen Widerstand w , zu dem Erdkontakt E und zu dem einen Binanten des Dolezalekschen Binantenelektrometers mit Spiegelablesung. Der andere Binant hatte Erdverbindung.

Die ganze Leitung war, um sie gegen elektrostatische Einflüsse zu schützen, und um eine gute Isolation des Elektrometers zu ermöglichen, mit Paraffin überzogen und in Bergmannrohre gelegt, die geerdet waren.

Der Widerstand w bestand aus einer Jodkadmiumlösung in xylolhaltigem Amylalkohol. Das eine Ende des Widerstandes hatte Erdverbindung. Die Potentialdifferenz, die an seinen beiden Enden herrschte, war ein Maß für die lichtelektrische Empfindlichkeit und für die Stärke des lichtelektrischen Stromes, da der Widerstand konstant blieb.

Der Erdkontakt befand sich in einem elektrostatisch geschützten Kasten, und konnte durch eine Schnur aufgehoben werden.

Als Nadelspannung des Elektrometers dienten 42 Volt, die von einer Akkumulatorenbatterie geliefert wurden. Die Empfindlichkeit des Elektrometers betrug für 2 Volt 145 Skalenteile bei einem Abstände der Skala von 1,50 m.

Elektrometer und Batterie waren ebenfalls elektrostatisch geschützt.

Um die angelegte Spannung zu variieren, benutzte ich anfangs die folgende Vorrichtung. Der Maschine wurde eine Funkenstrecke parallel geschaltet, deren beide Pole aus zwei Büschel feiner Nadeln bestanden. Eine bestimmte Menge, der von der Maschine gelieferten Elektrizität, wurde so durch Büschelentladung vernichtet. Durch Veränderung des Abstandes der beiden Büschel wurden verschiedene Potentiale erhalten.

Diese Anordnung bewährte sich jedoch nicht. Da nämlich wegen der zwischen den Büschel sich befindenden ionisierten Luftschicht, die Entladung nicht immer gleichmäßig war, so schwankte auch das Kathodenpotential, so daß einwandfreie Messungen nicht möglich waren.

Es wurde deshalb folgende Anordnung getroffen:

Ein langer Holzstab, an dem in Abständen von einigen Zentimetern Kupferringe angebracht waren, wurde in Paraffin gebettet. An den Stellen, wo sich die Kupferringe befanden, wurden Vertiefungen im Paraffin bis auf die Ringe gemacht. Diese Vertiefungen wurden mit Quecksilber gefüllt. Das eine Ende des Stabes war mit dem negativen Pol der Maschine verbunden, das andere hatte Erdverbindung. An den beiden Enden des Stabes herrschte so eine Potentialdifferenz zwischen dem Potential der Maschine und dem Potential O der Erde. In die einzelnen Quecksilbernäpfschen wurde der Zuleitungsdraht zu dem Widerstand W eingetaucht, um die verschiedenen Potentiale zu entnehmen. Durch diese Anordnung, die sich sehr bewährte, wurden konstante Spannungen erhalten.

Prüfung der Methode.

Um die Versuchsanordnung zu prüfen, wurden zunächst die Versuche von Kreisler mit Kupfer-, Zink- und Eisenkathoden wiederholt.

Ein Versuch wurde folgendermaßen gemacht:

Nachdem die Kathode ein bestimmtes konstantes Potential, das am Braunschen Elektrometer abgelesen wurde, erhalten hatte, wurde belichtet und der Nullpunkt des Binantenelektrometers festgestellt. Der von der Kathode zur Anode übergehende Strom floß zunächst durch den Erdkontakt E zur Erde ab. Hierauf wurde die Erdleitung unterbrochen, und der Ausschlag des Elektrometers abgelesen.

Von jedem Metall wurden zwei Versuchsreihen gemacht. Die erste Reihe begann bei hohen Spannungen in der Nähe des Funkenpotentials und endete bei dem Potential O . Die zweite begann hierauf sofort mit ansteigenden Potentialen und endete in der Nähe des Entladungspotentials. Die Ergebnisse der beiden Versuchsreihen stimmten wegen der Ermüdung der Kathodenoberfläche nicht überein.

Als Funkenpotential galt die am Braunschen Elektrometer abgelesene Spannung, bei der bei Nichtbelichtung Funken zwischen Kathode und Anode auftraten.

Die Versuchsergebnisse sind in den nachfolgenden Tabellen enthalten.

Tabelle 2. Kupfer.

 $F = 5800$ Volt.

V	l	V	l
5300	480	80	42
5100	310	170	51
4900	232	200	58
4600	215	350	62
4100	190	480	65
4000	185	950	73
3000	160	1400	81
2250	135	2200	93
1900	124	2800	102
1680	118	3300	111
1400	105	4200	126
1100	93	4500	135
900	85	5000	156
700	80	5400	210
400	70	5600	462
300	65		
200	62		
150	55		
80	43		
0	0		

Tabelle 3. Zink.

 $F = 5800$ Volt.

V	l	V	l
5650	458	80	32
5480	360	150	43
5350	265	300	68
5200	250	400	77
5000	240	650	85
4500	228	1800	123
4000	217	2300	138
3000	192	2800	142
2100	163	3700	171
1700	148	4200	187
1250	129	4500	193
900	112	5000	212
780	108	5400	240
550	93	5600	317
400	88	5700	382
230	65		
200	58		
150	45		
80	32		
0	0		

Tabelle 4. Eisen.

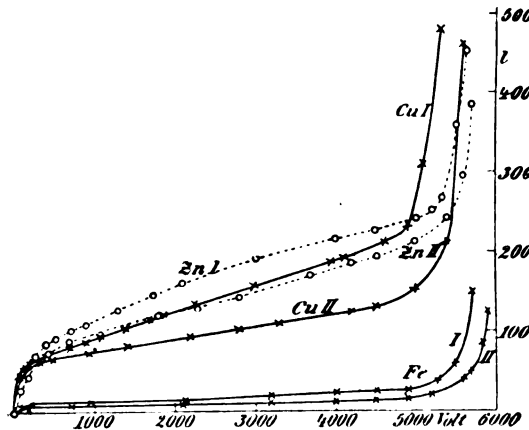
 $F = 6000$ Volt.

V	l	V	l
5700	148	84	3
5500	61	180	7
5300	40	680	9
4900	30	2100	12
4500	28	3200	16
4000	25	4000	18
3200	21	4500	19
2100	16	4900	20
930	12	5200	25
200	10	5600	40
84	5	5750	50
42	2	5830	85
0	0	5900	138

F bedeutet Funkenpotential und l gibt die Ausschläge des Elektrometers an.

Die Angaben dieser drei Tabellen sind in Figur 2 graphisch aufgetragen.

Man erkennt aus derselben, wie anfangs der lichtelektrische



Figur 2.

Strom mit steigender Spannung geradlinig zunimmt; darauf bildet sich der Sättigungsstrom aus, der allerdings wegen der Stoßionisation nicht ganz parallel der Abszissenachse verläuft. In der Nähe des Funkenpotentials nimmt die lichtelektrische Empfindlichkeit sehr stark zu.

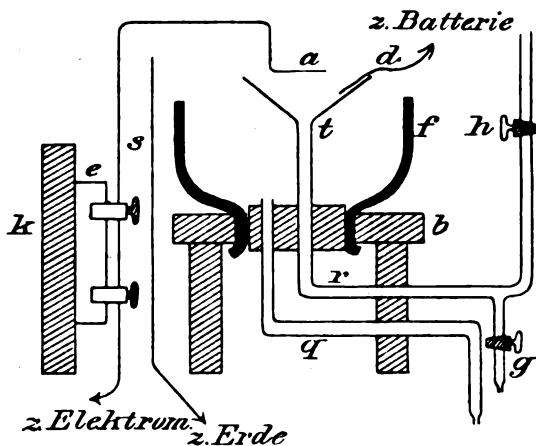
Diese Ergebnisse stimmen mit den Resultaten von Herrn

Kreusler überein; es ist daher die angewandte Versuchsanordnung einwandfrei.

Untersuchung von Lösungen.

Um stets frische Oberflächen untersuchen zu können, mußte die Kathode umgeändert werden.⁹⁾

In der Durchbohrung des Brettes *b*, Figur 3, das von Siegelackstangen gestützt wurde, ruhte der Hals einer am Boden abgesprengten Flasche *f*. Der Hals der Flasche war mit einem Korken verschlossen. Durch diesen Korken gingen das Zuleitungsrohr *r* des Trichters *t* und das Abflußrohr *g*. An dem Trichter befanden sich drei Ausflußlippen, durch die ein Nachhebern der Flüssigkeitsoberfläche vermieden wurde. Durch den geöffneten Hahn *h* floß die



Figur 3.

Flüssigkeit durch das Rohr *r* in den Trichter *t*. Bei *g* konnte man die Flüssigkeit so lange abfließen lassen, bis keine Luftblasen mehr im Zuleitungsrohr *r* enthalten waren. Diejenige Flüssigkeitsmenge, die an den Ausflußlippen des Trichters übergeflossen war, wurde durch das Rohr *g* abgelassen. Als Flüssigkeitsreservoir diente eine isoliert aufgestellte Mariottesche Flasche, die durch den Hahn *h* mit dem Trichter *t* in Verbindung stand.

Die Anode bestand aus einem Eisendraht *a*, der rechtwinklig über den Rand des Trichters nach unten gebogen war. Über der Mitte des Trichters hatte er eine ringförmige Gestalt. Der Draht wurde mit zwei Klemmschrauben an dem Eisenblech *e* befestigt, das

in eine Siegellackstange K eingelassen war. Auf diese Weise war es leicht möglich, die Entfernung der Anode von der Flüssigkeitsoberfläche zu verändern, um verschiedene Entladungspotentiale zu erhalten. Ferner befand sich zwischen der Flasche f und dem Eisenblech e ein geerdeter Metallschirm s als elektrostatischer Schutz. Die Zuleitung der negativen Elektrizität geschah durch einen dünnen Platindraht d , der an einer der Ausflußlippen in die Flüssigkeit tauchte.

Nachdem der Trichter mit der zu untersuchenden Flüssigkeit gefüllt worden war, erhielt diese, um das Funkenpotential festzustellen, so lange eine langsam anwachsende negative Ladung, bis in der Dunkelheit Funken zwischen der Flüssigkeitsoberfläche und der Anode auftraten.

Das Potential, bei dem dieses geschah, galt als Funkenpotential und wurde am Braunschen Elektrometer abgelesen.

Die Elektrometerablesungen bei den anderen Potentialen wurden in der gleichen Weise vorgenommen wie bei den Versuchen mit Metallkathoden. Sobald die Kathode ein bestimmtes konstantes Potential erhalten hatte, wurde der Erdkontakt für eine kurze Zeit aufgehoben. Wenn das Elektrometer in Ruhe blieb, wurde die Erdverbindung wieder hergestellt. Hierauf wurde belichtet, und der von der Kathode zur Anode übergehende Strom floß zur Erde ab. Bei hiernach folgender Unterbrechung der Erdverbindung zeigte das Elektrometer den abzulesenden Ausschlag an.

Als Kontrolle für die Richtigkeit der Versuchsanordnung wurde zunächst ein Versuch mit einer lichtelektrisch empfindlichen Flüssigkeit, und zwar mit einer Fuchsinlösung gemacht. Die Ablesung geschah bei dem Potential von 3000 Volt bei verschiedenem Alter der Oberfläche.

Das Ergebnis, das in folgender Tabelle enthalten ist, zeigt, daß die Anordnung fehlerfrei war.

Tabelle 5.

V	I	Alter
3000	75	5 Minuten
3000	123	10 „
3000	168	30 „

Eine Übersicht der Versuchsergebnisse mit den anderen Flüssigkeiten enthalten die folgenden Tabellen. Die Empfindlichkeit des destillierten Wassers war = 0.

Tabelle 6.
Kaliumnitrat, Norm. Lösung.
 $F = 8100$ Volt,

V	l
700	—
3100	—
5600	—
7400	—
7700	—

Tabelle 7.
Kaliumnitrat conc.
 $F = 7500$ Volt.

V	l
800	—
2100	—
5700	—
6500	—
6900	2
7200	3

Bei höheren Potentialen traten Schwankungen des Elektrometers ein, wahrscheinlich weil sich die Flüssigkeit hob.

Die Ablesung bei höheren Potentialen war aus dem gleichen Grunde wie oben nicht möglich. Die Lösung war so stark konzentriert, daß sich am Boden des Trichters Kristalle abgelagert hatten. Die beiden geringen Ausschläge rühren jedenfalls von kleinen ausgeschiedenen Kristallen her.

Untersucht wurden ferner noch Kupfernitrat und Bariumnitrat bei verschiedenen Konzentrationen und bei den verschiedensten Potentialen. Bei Kupfernitrat steigerte ich das Funkenpotential bis zu 9100 Volt; trotzdem trat nicht der geringste lichtelektrische Strom ein. Ich verzichte daher darauf, die erhaltenen Zahlen mitzuteilen.

Resultate.

Die Ergebnisse der beiden Methoden stimmen bei den verdünnten Lösungen miteinander überein, bei den konzentrierten Lösungen ist dieses dagegen nicht der Fall.

Es erhebt sich nun die Frage, welche Methode die genauere ist, und welche Resultate somit als die richtigen anzusehen sind.

Die erste Methode hat den Vorzug, daß sie auf einfache Weise schnell eine Auskunft über das lichtelektrische Verhalten einer Substanz gibt. Dieses ist aber nur der Fall, bei den in festem Zustande sich befindenden Körpern.

Wie schon erwähnt wurde, ist es sehr schwer, den Abstand zwischen Anode und Flüssigkeitskathode, und somit auch das Entladungspotential, während des Versuches konstant zu halten. Wegen der, durch die Funkenentladungen hervorgerufenen Erschütterungen der Flüssigkeitsoberfläche, ist kaum mit der Möglichkeit eines konstanten Funkenpotentials zu rechnen. Ändert sich dieses aber

während eines Versuches, so sind die Versuchsergebnisse natürlich ungenau und wertlos.

Dieser Nachteil haftet der zweiten Methode nicht an. Wenn sie auch zur Untersuchung fester Körper umständlicher ist als die erste, so bietet sie andererseits das einzige Mittel, flüssige Körper zu untersuchen. Da bei ihr keine Funkenentladungen auftreten, so bleibt die Flüssigkeit in Ruhe, und dadurch das Entladungspotential stets konstant.

Aus diesen Gründen können daher nur die nach der zweiten Methode erhaltenen Resultate als einwandfrei betrachtet werden.

Es erhebt sich auch die Frage, wie ist das nach der ersten Methode festgestellte verschiedene Verhalten der konzentrierten und verdünnten Lösungen zu erklären. An der Oberfläche findet eine sehr starke Verdunstung statt, was durch die Wärme des Funkens noch beschleunigt wird. Infolgedessen werden die konzentrierten Lösungen sehr bald übersättigt, es scheidet sich feste Substanz aus. Dieses war deutlich bei einer Reihe von Versuchen zu sehen. Auf dies Kristallisieren von fester Substanz führe ich die lichtelektrische Empfindlichkeit zurück. Hieraus erklärt sich, weshalb die verdünnten Lösungen auch nach der ersten Methode unwirksam waren und ferner, daß die dem Salpeter analoge Salpetersäure in wässriger Lösung lichtelektrisch unempfindlich war.

Aus den Versuchen ergibt sich somit:

„Wahre Lösungen sind bei allen Spannungen lichtelektrisch unempfindlich.“

Wenn man erwägt, daß die von mir untersuchten Stoffe in festem Zustand zum Teil sehr wirksam sind, so läßt sich dieses wohl nur so erklären, daß eine Wasserschicht die Moleküle des gelösten Stoffes umgibt. Aus Versuchen von Stoletow ist bekannt, daß selbst die dünnste Wasserschicht die lichtelektrische Empfindlichkeit der Metalle stark herabsetzt. In den wässrigen Lösungen wird diese, die Ionen und Moleküle des gelösten Körpers umhüllende Wasserschicht, wahrscheinlich recht groß sein. Indem sie das durch das Licht abgespaltene Elektron absorbiert oder in anderer Weise verhindert, in die Atmosphäre auszutreten, vernichtet sie die den festen Körpern zukommende lichtelektrische Empfindlichkeit.

Zusammenfassung der Resultate.

Es sind nach zwei verschiedenen Methoden die lichtelektrische Empfindlichkeit einer Reihe von wässrigen Lösungen von Elektro-

lyten untersucht worden. Selbst bei den höchsten Potentialen und bei Bestrahlung mit ultraviolettem Licht konnte keine Spur einer lichtelektrischen Wirkung konstatiert werden.

Wahre Lösungen sind somit stets lichtelektrisch unempfindlich.

Die vorliegende Arbeit wurde im physikalischen Institute der Universität zu Münster in Westfalen ausgeführt.

Herrn Prof. Dr. G. C. Schmidt, auf dessen Veranlassung ich die Arbeit ausgeführt habe, und der mir mit Rat und Tat zur Seite stand, bin ich zu sehr großem Danke verpflichtet. Ferner spreche ich Herrn Dr. Matthies für das meiner Arbeit entgegengebrachte fördernde Interesse meinen herzlichsten Dank aus.

Anmerkungen.

1. H. Hertz, *Wiedem. Ann.* **31.** 983. 1887.
2. E. Wiedemann und H. Ebert, *Wiedem. Ann.* **35.** 213. 1888.
3. Hallwachs, *Wiedem. Ann.* **37.** 669. 1889.
4. Cl. Schaefer, *Phys. Zeitschr.*, 6. Jahrg., 1905.
5. O. Rohde, Dissertation Kiel 1906.
6. F. Plogmeier, *Zeitschr. f. wiss. Phot.* **VIII.**, Heft 5, 1910.
7. H. Kreuzler, Dissertation Berlin 1901.
8. Die Versuchsanordnung ist der von F. Plogmeier benutzten nachgebildet. *Zeitschr. f. wiss. Phot.* **VIII.**, Heft 5, 1910.

Das Funkenspektrum des Indiums.

Von

Otto Schulemann.

I. Historische Einleitung.

Als Kirchhoff und Bunsen im Jahre 1859 auf Grund spektralanalytischer Untersuchungen ihre beiden fundamentalen Gesetze ausgesprochen und damit die Emissionsspektralanalyse auf feste Grundlagen gestellt hatten, konnte bald darauf die Vorzüglichkeit ihrer Methode durch die Auffindung neuer chemischer Elemente erwiesen werden. Denn die ungeheure Empfindlichkeit der spektralanalytischen Reaktionen gestattete eben nun die Feststellung sehr geringer Mengen, die bis dahin der chemischen Analyse vollkommen entgangen waren.

So wies Bunsen selbst im Jahre 1860 zwei neue Elemente, Cäsium und Rubidium, nach; darauf folgte 1862 die Entdeckung des Thalliums durch Crookes und 1863 die Entdeckung des Indiums durch Reich und Richter.

Das Indium kommt in der Natur nur in Begleitung des Zinks vor, und zwar als Sulfid in einigen Blenden. Seine Entdecker wollten zwei Freiburger Erze auf das kurz vorher entdeckte Thallium prüfen. Ein Rückstand, in dem sie das Thallium vermuteten, zeigte aber bei der spektroskopischen Untersuchung keine Spur der für das Thallium charakteristischen grünen Linie, sondern eine bisher unbekannte indigoblaue und eine schwächere, violette Linie. Sie isolierten das neue Element und nannten es nach der Farbe seiner indigoblauen Hauptspektrallinie Indium.

In den nächsten Jahren folgen nun einige Versuche zur genaueren Bestimmung der Lage dieser Linien:

A. Schrötter (1865) bestimmt sie nach der alten Kirchhoffschen Skala und J. Müller (1865) setzt die Wellenlänge der blauen Indiumlinie zu $455 \mu\mu$ mit Hilfe eines Gitters sehr ungenau fest.

Cl. Winkler (1867) findet dann bei seinen Untersuchungen über Indium, daß bei Einbringen desselben in eine Wasserstoffflamme außer den bisher bekannten noch zwei blaue Linien auftreten; einen Versuch, die Linien durch Messung festzustellen, führt er nicht aus.

E. Cappel (1870) weist bei Gelegenheit seiner Untersuchungen über den Temperatureinfluß auf die Empfindlichkeit der Spektralanalyse bei dem Funken nach Lösung noch $\frac{1}{90000}$ mg Indium nach. Regelrechte Messungen der Indiumlinien führt erst R. Thalén (1868) aus; er bestimmt im Funkenspektrum zwischen Indiumelektroden die Hauptlinien zu $451,1 \lambda$ und $410,1 \lambda$ und findet dazu als dritte Linie $453,1 \lambda$.

Lecoq de Boisbaudran (1874) erhält bei Indiumsalz in Lösung zwei für Indium „äußerst charakteristische, brillante Linien“, nämlich die $451,1 \lambda$ und $410,1 \lambda$ (nach Thalén). Bei diesen beiden Linien sehen J. N. Lockyer und W. Ch. Roberts (1875) die Erscheinung der Selbstumkehr.

Bestätigt wird diese Selbstumkehr später durch G. D. Liveing und J. Dewar (1878) bei ihrem Verfahren, die Substanzen in das Innere von Kalkstein- oder Kohleblöcken von sehr hoher Temperatur zu bringen.

A. W. Clayden und Ch. T. Heycock (1876) messen schon außer den beiden Hauptlinien 14 weitere im langwelligen Teile des Funkenspektrums.

J. L. Schön (1880) stellt zum erstenmal 8 ultraviolette Linien

fest; aber diese werden nicht in Wellenlängen ausgedrückt, sondern angegeben nach der Winkelmessung beim Auffall der Strahlen auf ein Prisma; auch photographiert er sie nicht, sondern macht sie auf eigene Art sichtbar dadurch, daß er sie auf einem mit schwefelsaurem Chinin getränkten Papier auffängt.

Bald darauf photographiert W. N. Hartley (1882) denselben Teil des Funkenspektrums und durchmißt ihn zusammen mit E. Adeney (1884). Ihre Messungen sind zwar umfangreich, aber sehr wenig zuverlässig; in den Tabellen meiner Arbeit sind sie zum Vergleich aufgeführt.

H. Kayser und C. Runge (1892) unterwerfen das Indiumspektrum — allerdings nur das linienärmere Bogenspektrum — einer sehr genauen Untersuchung und stellen die Gesetzmäßigkeiten desselben auf.

Die schon erwähnten Messungen von Hartley und Adeney werden von F. Exner und E. Haschek (1899) wiederholt und die Wellenlängen mit viel größerer Genauigkeit bestimmt; ihre Ergebnisse dienen ebenfalls zum Vergleich in meinen Tabellen.

Zur Kenntnis des langwelligen Teiles des Indium-Funkenspektrums geben noch nennenswerte Beiträge: A. Hagenbach und H. Konen (1905), die zugleich auch schöne Aufnahmen des Spektrums veröffentlichen, und außerdem M. Eder und E. Valenta (1909) mit ihrer Messung einer Reihe von Linien vom blauen bis roten Bereich (s. Tabellen).

Alle bisherigen spektralanalytischen Untersuchungen des Indiumfunkens leiden an großer Unzulänglichkeit und die Bestätigung der Vermutung, daß das Indium ein viel linienreicheres Spektrum habe als es bis jetzt bekannt war, ist wahrscheinlich wegen der Kostbarkeit des Materials und der Schwierigkeit, es unter für das Spektrum günstigen Bedingungen in den Funken zu bringen, noch nicht erbracht worden.

Mit der vorliegenden Arbeit, die ihre Entstehung einer werten Anregung von Geheimen Regierungsrat Prof. Dr. H. Kayser verdankt, glaube ich eingehendere Kenntnis von dem Spektrum des seltenen Indiums geben zu können.

II. Versuchsanordnung und photographische Aufnahmen.

Zu meinen Untersuchungen benutzte ich reines, metallisches Indium, das von der Merckschen Fabrik in Darmstadt geliefert

wurde. Wegen des niedrigen Schmelzpunktes des Metalls (ca. 155°C) war es natürlich ausgeschlossen, beide Elektroden der senkrecht stehenden Funkenstrecke aus Indium darzustellen, da die obere sofort abgeschmolzen wäre. Als obere Elektrode benutzte ich deshalb einen Kohlestab von 3 mm Durchmesser.

Nach längeren Versuchen erwies sich folgende Konstruktion für die untere Metallelektrode am zweckmäßigsten:

Ein kleines Porzellannäpfcchen erhielt in seinem Boden eine Zuführung von dickem Messingdraht; das Näpfcchen wurde mit flüssigem Indium gefüllt, das dann darin erkaltete. Beim Übergang des Funkens bildete sich erst auf der Metalloberfläche eine oxydische graue Haut, die wahrscheinlich aus Indiumoxydul bestand. Bei weiterem Funkenübergang wurde die Haut gelblich und dann wieder dunkler; es hatte sich das Oxyd gebildet, das bei den hohen Temperaturen flüchtig ist. Nach etwa einer Viertelstunde zeigte sich der eigenartige Vorgang, daß sich die oxydische Haut an der Stelle, wo der Funke dauernd schlug, stärker zusammenzog und sich allmählich bis zu einer Höhe von 0,5—0,7 cm über der Oberfläche zu einer dünnen Säule auftürmte. Dadurch wurde am Rande des Näpfcchens die Haut so dünn, daß sie platzte, und das Indiummetall bisweilen herausspritzte. Zur Vermeidung dieses störenden Vorganges wurde die entstandene Auftürmung mittels eines Kohlestabes wieder platt gedrückt. Die andauernde Wiederholung der Erscheinung machte eine ständige Überwachung der Elektrode zur Notwendigkeit.

Zur Erzeugung des Funkens diente ein Induktionsapparat mit Hammerunterbrecher von ca. 25 cm Funkenlänge, den ich aber nicht mit Gleichstrom beschickte wegen der bei längerer Benutzung immer auftretenden Unregelmäßigkeit der Unterbrechung infolge einer sich am Kontakt bildenden Oxydschicht. Ich schloß also den Unterbrecher kurz und benutzte als Primärstrom einen Wechselstrom von 6 Ampère bei 100 Volt Spannung, den eine Wechselstrommaschine lieferte. Der sekundäre Strom hatte vielleicht 50000 Volt Spannung und wurde durch 5 Leydener Flaschen von je 0,0025 Mikrofarad Kapazität kondensiert. Außerdem war in den sekundären Stromkreis eine Funkenstrecke von 2 mm eingeschaltet, die den Elektrodenfunken noch lichtstärker zu machen schien. Bei der geeignetsten Entfernung der Elektroden von 5 mm erhielt ich einen stark knatternden, intensiven Funken von bläulich-violetterm Licht.

Zu den photographischen Aufnahmen stand mir ein Rowlandsches Konkavgitter von 3,15 m Krümmungsradius zur Verfügung; seine Dispersion ist derart, daß auf 1,8 mm der photographischen Platte 10 Å.-E. entfallen. Es wurden wegen der verhältnismäßig starken Krümmung der Kassette besonders dünn angefertigte orthochromatische Schleussnersche Gelatineemulsionsplatten benutzt, die ich zu Aufnahmen im roten Spektralbereich mit Isokollösung von der Farbenfabriken A.-G. vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld, selbst sensibilisierte.

Die scharfe Justierung des Gitters geschah auf photographischem Wege mit einem Eisenbogenlicht.

Meine Spektralaufnahmen umfassen den Bereich von 2000 bis 7600 Å.-E. und wurden so eingerichtet, daß sie sich teilweise überdecken.

Das Indiumfunkenlicht passierte eine Glas- bzw. Quarzlinse, die ein möglichst scharfes Bild des Funkens auf dem Gitterspalt entwarf. Im Bereich von 2000—3500 Å.-E. wurde die Quarzlinse, von 3500—5400 Å.-E. die Glaslinse und bei noch größeren Wellenlängen außerdem ein planparalleles Absorptionsgefäß mit verdünnter Kaliumbichromatlösung zur Absorption des überlagernden Spektrums II. Ordnung in den Strahlengang eingeschaltet.

Die Expositionszeit schwankte zwischen den ziemlich weiten Grenzen von 2 Stunden im ultravioletten und 12 Stunden im roten und ultraroten Spektralbereich.

Als Vergleichsspektrum wurde nach jeder Aufnahme bei halb-abgeblendetem Spalt das Eisenbogenspektrum auf die Platte entworfen. So erreichte ich, daß die halbdurchgehenden Eisenlinien in scharfe Spitzen ausgezogen waren, die nachher die Genauigkeit der Ausmessung sehr erhöhten. Für die Funkenaufnahmen von 5400 Å.-E. an aufwärts diente zum Vergleich der violette Teil des Eisenspektrums II. Ordnung. Hierdurch kommt eine Ungenauigkeit in die Messung hinein, denn infolge von Unregelmäßigkeiten in der Furchung des Gitters fällt eine Linie I. Ordnung mit der ihr theoretisch entsprechenden doppelten Wellenlänge der II. Ordnung nicht vollkommen zusammen. Der entstehende Fehler übersteigt aber die für die angewandte Dispersion anzunehmende Fehlergrenze von wenigen Hundertsteln einer Angströmschen Einheit nicht, wie sich aus einem Vergleich eines Teiles der erhaltenen Wellenlängen mit den durch Ausmessung derselben Linien einer zweiten überdeckenden

Platte, der das Eisenspektrum I. Ordnung zugrunde lag, festgestellten Werten ergab.

III. Bestimmung der Wellenlängen.

a) Meßmethode, Bemerkungen über die Genauigkeit der Messung, den Charakter der Linien und die Verunreinigungen.

Die Ausmessung der erhaltenen photographischen Aufnahmen führte ich auf der im Bonner Physikalischen Institut aufgestellten Teilmaschine von Prof. Kayser nach der von demselben angegebenen Methode*) aus. Als Eisennormalen benutzte ich die von Fabry und Buisson angegebenen, von 4282,408 Å.-E. an aufwärts nahm ich als Wellenlängen der Normalen das Mittel aus den Fabry- und Buissonschen Bestimmungen und den kürzlich veröffentlichten Werten von Eversheim an. Bei der Messung, die jedesmal zwischen zwei aufeinander folgenden Normalen vorgenommen wurde, wurde vorwärts und wieder zurück gemessen; außerdem wurde nach einmaligem Hin- und Hergang die Schraube um 180° gedreht und die Normale neu eingestellt, so daß der periodische Fehler der Schraube eliminiert wurde. Das Mittel aus den Ablesungen nach zweimaligem Hin- und Hergang war die erste Messung. In gleicher Weise wurde eine zweite Messung ausgeführt und der Mittelwert der sich aus den beiden Messungen ergebenden Wellenlängen als definitive Wellenlänge bezeichnet. Wichen für eine Linie die Wellenlängen nach den beiden Messungen um mehr als $0,05 \text{ \AA.-E.}$ voneinander ab, so wurde eine dritte und vierte Messung vorgenommen und das Mittel aus den vier Messungen als endgültiger Wert angesehen. Den mittleren Wert der Abweichung der aus den verschiedenen Messungen erhaltenen Wellenlängen glaube ich als Fehlergrenze bezeichnen zu können und habe sie meinen Tabellen in besonderer Rubrik eingereiht. Durchschnittlich beträgt der Fehler nicht mehr als $0,03 \text{ \AA.-E.}$; wo diese Grenze überschritten wird, handelt es sich um besonders breite und verwaschene Linien, die selbst bei peinlichster Einstellung keine genauere Bestimmung zuließen. Die Linien mit kleineren Wellenlängen als $2373,737 \text{ \AA.-E.}$, der niedrigsten Fabry- und Buissonschen Wellenlängennormalen, können keinen Anspruch auf Genauig-

*) H. Kayser, Handbuch der Spektroskopie I, Kap. V, § 567 und Kap. VI, § 630.

keit erheben, da sie nur durch Extrapolation bestimmt werden konnten.

Die Intensitäten habe ich nach subjektiver Schätzung angegeben, die Zahlen sind deshalb nur sehr wenig einwandfrei. Die Zahl 7 bezeichnet die stärksten, 1 die schwächsten unter der Lupe kaum erkennbaren Linien.

Was den Charakter der Indiumlinien betrifft, so haben die meisten unscharfe Ränder, aber so, daß das Intensitätsmaximum als dunkler Kern noch gut erkennbar ist. Diesen Linien habe ich keine besonderen Bemerkungen angefügt. Größere Unschärfen habe ich abgestuft von „unscharf“ bis „sehr verschwommen“, wo bei ziemlicher Breite der Linie ein sichtbares Intensitätsmaximum nicht mehr auftritt.

Durch die angewandte Kohlelektrode traten natürlich auch Kohlelinien in dem Spektrum auf; ich habe diese wenigen Linien mitgemessen und in den Bemerkungen durch ein C kenntlich gemacht. Unter den von mir gemessenen Linien konnten sich auch solche befinden, die von Verunreinigungen der Elektroden, des Indiums und der Kohle, herrührten. Zwecks Isolierung der möglichen Verunreinigungen des Indiums habe ich meine Wellenlängen mit den Spektren von Tl, Sn, Cu und Zn verglichen; auf Verunreinigungen der Kohle habe ich durch einen Vergleich mit den Spektren von Al, Ba, B, Ca, Cu, Fe, Mg, Li, Sr, Mn, Si und Ti geprüft. Ich konnte einige Linien als wahrscheinlich von Ca, Fe, Cu, Sn, Si und Mg herrührend in den Tabellen bezeichnen; etwaige Verunreinigungen durch die übrigen angegebenen Elemente konnte ich nicht feststellen.

Die in allen Spektren mehr oder weniger auftretenden Luftlinien habe ich auch in meinen Tabellen zu identifizieren versucht. Dem Vergleich legte ich zugrunde die in H. Kayzers Handbuch der Spektroskopie V, S. 35—44, zusammengestellten Ergebnisse der bisherigen Erforschung des Luftspektrums. Außerdem zog ich im Bereich von 4189,831 Å.-E. abwärts die kürzlich veröffentlichten, ebenfalls im Bonner Physikalischen Institut ausgeführten Luftlinienbestimmungen meines Kollegen Fr. L. Wagner zum Vergleich heran. Ebenso glaubte ich von 4650,96 Å.-E. aufwärts die von Eder und Valenta (1909) ihren Wellenlängenmessungen von Funkenspektren vorausgeschickten Luftlinientabellen berücksichtigen zu müssen. Die Luftlinien sind in den Tabellen mit L bezeichnet.

b) Tabellen der Wellenlängen.

Hartley u. Adeney	Exner u. Haschek	Schulemann			Bemerkungen
		Wellen- längen	Fehler- grenze	Inten- sität	
2264,4	2265,11	2265,12	0,13	3	
78,0	—	—	—	—	
87,8	—	88,15	0,11	2	
89,3	—	—	—	—	
—	—	97,09	0,14	4	C, halb durchgehend, un-
2306,9	2306,20	2306,14	0,08	4	[scharf
—	—	12,93	0,13	2	unscharf
—	—	18,33	0,15	1	sehr unscharf
32,2	—	—	—	—	
51,3	50,84	50,73	0,05	2	
53,8	—	—	—	—	
55,4	—	—	—	—	
55,8	—	—	—	—	
57,0	—	—	—	—	
70,7	—	—	—	—	
81,0	—	82,17	0,02	2	Fe?, ziemlich scharf
85,9	—	—	—	—	
88,0	—	—	—	—	
89,8	—	—	—	—	
97,6	—	95,66	0,09	2	L, sehr unscharf
—	—	99,53	0,06	1	unscharf
2403,5	—	2404,87	0,06	2	L?, unscharf
—	—	10,90	0,02	2	ziemlich scharf
16,3	—	15,37	0,01	1	unscharf
—	—	17,68	0,005	1	
22,8	—	20,60	0,015	1	
23,2	—	—	—	—	
—	—	24,86	0,035	1	L, unscharf
28,6	—	—	—	—	
29,0	—	28,38	0,01	2	ziemlich scharf
31,0	—	—	—	—	
33,6	—	—	—	—	
—	—	38,75	0,08	2	unscharf
43,7	—	—	—	—	
47,4	—	—	—	—	
—	—	49,14	0,01	1	verschwommen
—	—	55,66	0,008	2	
60,3	—	—	—	—	
60,8	—	—	—	—	
62,5	—	—	—	—	
68,4	—	66,47	0,02	1	unscharf
70,2	—	—	—	—	
78,3	—	75,56	0,000	7	scharf
85,1	—	—	—	—	
85,5	—	—	—	—	
92,7	—	—	—	—	
—	—	95,96	0,02	1	verschwommen
—	—	97,20	0,01	2	unscharf
—	—	2505,04	0,01	1	halb durchgehend
—	—	07,35	0,03	5	L, halb durchgehend
—	—	08,36	0,02	5	C, halb durchgehend
—	—	10,41	0,05	3	

Hartley u. Adeney	Exner u. Haschek	Schulemann			
		Wellen- längen	Fehler- grenze	Inten- sität	Bemerkungen
—	—	2512,15	0,01	5	C, halb durchgehend
—	—	14,64	0,04	1	
—	—	16,43	0,07	2	Si?, sehr unscharf
2520,9	—	19,41	0,04	1	unscharf
—	—	21,64	0,07	1	sehr unscharf
—	—	24,20	0,03	1	Si?, unscharf
27,1	—	28,17	0,08	2	sehr unscharf
—	—	41,62	0,05	1	sehr unscharf
45,8	—	—	—	—	—
54,1	—	—	—	—	—
59,5	2560,05	60,22	0,05	4	scharf
64,7	—	—	—	—	—
—	—	73,22	0,03	1	ziemlich scharf
86,6	—	—	—	—	—
91,0	—	—	—	—	—
2600,2	2602,0	99,52	0,05	1	Fe?, unscharf
02,5	—	2601,90	0,02	1	unscharf
10,8	—	12,01	0,04	1	
—	—	14,29	0,01	1	
31,2	—	30,94	0,04	1	sehr unscharf
—	58,7?	—	—	—	—
2706,4	—	—	—	—	—
09,3	2710,39	2710,31	0,03	5	verschwommen
12,9	14,1	14,00	0,02	2	ziemlich scharf
27,0	—	—	—	—	—
38,1	—	39,84	0,01	1	L
—	—	46,55	0,03	1	Fe?, unscharf
50,7	—	48,74	0,01	2	ziemlich scharf
52,8	54,03	53,98	0,01	3	
—	—	55,85	0,03	1	Fe?, unscharf
—	—	75,59	0,02	1	
—	—	95,57	0,01	1	Mg?, unscharf
—	—	2802,03	0,005	2	
—	—	03,18	0,04	1	sehr unscharf
—	—	23,99	0,04	2	unscharf
2832,1	—	33,10	0,03	2	unscharf
36,0	—	35,97	0,01	2	
39,2	—	38,87	0,04	4	C, halb durchgehend, un-
—	—	39,99	0,02	1	[scharf]
57,1	—	58,32	0,015	1	L?, unscharf
—	—	73,50	0,01	1	ziemlich scharf
—	—	81,61	0,03	2	
—	—	84,08	0,03	1	unscharf
89,8	2890,35	90,24	0,01	4	
2932,3	2932,73	2932,62	0,02	5	ziemlich scharf
40,8	41,39	41,21	0,015	6	verschwommen
56,1	—	57,16	0,005	2	
—	—	59,72	0,015	1	unscharf
82,3	83,01	83,04	0,03	4	
—	—	83,99	0,005	2	ziemlich scharf
—	—	3004,44	0,01	1	
3008,0	3008,30	08,30	0,005	6	unscharf
—	—	17,78	0,04	2	unscharf
—	—	20,90	0,02	1	unscharf
—	—	23,39	0,03	2	

Hartley u. Adeney	Exner u. Haschek	Schulemann			
		Wellen- längen	Fehler- grenze	Inten- sität	Bemerkungen
—	—	3024,81	0,04	2	L, sehr unscharf
—	—	34,16	0,02	1	Sn?, unscharf
—	—	35,61	0,017	1	ziemlich scharf
3038,7	3039,45	39,36	0,002	7	
—	—	43,40	0,015	2	
47,0?	—	46,93	0,02	2	
—	—	47,93	0,004	2	ziemlich scharf
—	—	51,18	0,02	1	unscharf
—	—	59,18	0,05	2	L, sehr unscharf
—	—	67,73	0,005	2	
—	—	92,61	0,01	1	verschwommen
—	—	3121,55	0,02	2	ziemlich scharf
—	—	30,23	0,03	1	unscharf
—	—	32,93	0,005	2	
—	—	35,36	0,007	3	L?
—	—	39,31	0,015	3	unscharf
3148,6	—	—	—	—	—
59,7	—	58,78	0,02	2	ziemlich scharf
—	—	68,23	0,002	1	unscharf
74,1	—	75,03	0,02	2	Sn?, ziemlich scharf
—	—	79,67	0,008	1	Ca?
86,2	3187,15	87,03	0,016	5	scharf
3236,2	—	3237,18	0,02	5	verschwommen, halb
—	—	38,73	0,025	2	unscharf
46,1	—	47,61	0,01	6	Cu?, halb durchgehend
—	—	50,37	0,005	4	verschwommen
—	—	51,88	0,02	1	unscharf
55,5	3256,22	56,03	0,02	7	verschwommen
57,8	58,64	58,55	0,01	6	verschwommen
—	—	61,08	0,015	5	unscharf
—	—	62,39	0,005	1	Sn?
—	—	65,31	0,005	2	ziemlich scharf
—	—	67,28	0,015	1	unscharf
—	—	74,02	0,01	6	Cu?, unscharf
—	—	80,70	0,000	2	scharf
—	—	83,81	0,002	1	
—	—	85,80	0,02	2	verschwommen
—	—	88,60	0,04	2	verschwommen
—	—	93,82	0,02	1	unscharf
—	—	99,16	0,01	1	ziemlich scharf
—	—	3301,90	0,02	2	L, verschwommen
—	—	06,13	0,01	1	verschwommen
—	—	08,03	0,02	1	unscharf
—	—	11,17	0,01	1	
—	—	12,57	0,02	1	L, unscharf
—	—	18,87	0,004	3	L?, verschwommen
—	—	20,81	0,04	3	L, verschwommen
—	—	25,44	0,005	2	schwach verschwommen
—	—	29,65	0,04	6	verschwommen
—	—	31,92	0,03	5	L
—	—	36,26	0,05	2	verschwommen
—	—	41,11	0,03	1	unscharf
—	—	42,50	0,03	1	unscharf
—	—	44,62	0,05	1	sehr unscharf
—	—	50,98	0,04	1	ziemlich scharf

Hartley u. Adeney	Exner u. Haschek	Schulemann			Bemerkungen
		Wellen- längen	Fehler- grenze	Inten- sität	
—	—	3354,05	0,005	5	L?, verschwommen
3359,5	—	58,74	0,04	3	verschwommen
—	—	60,85	0,02	3	C, unscharf
—	—	65,78	0,04	4	verschwommen
—	—	67,29	0,04	6	verschwommen
—	—	70,64	0,005	2	unscharf
—	—	70,90	0,01	1	L, unscharf
—	—	74,15	0,01	4	verschwommen
—	—	77,28	0,005	5	L?
—	—	82,99	0,03	1	unscharf
—	—	90,35	0,02	7	L?, verschwommen
—	—	3403,70	0,02	7	ziemlich scharf
—	—	08,29	0,05	5	L, verschwommen
—	—	37,35	0,02	7	L, verschwommen
—	—	44,17	0,01	1	unscharf
—	—	51,28	0,01	3	unscharf
—	—	54,73	0,02	2	
—	—	61,57	0,03	1	L?, unscharf
—	—	66,24	0,002	7	ziemlich scharf
—	—	67,66	0,02	5	unscharf
—	—	71,49	0,02	3	verschwommen
—	—	76,92	0,01	1	unscharf
—	—	78,66	0,05	1	unscharf
—	—	80,16	0,04	2	
—	—	91,98	0,05	3	L, verschwommen
—	—	3503,54	0,01	1	ziemlich scharf
—	—	11,18	0,01	1	verschwommen
—	—	14,67	0,015	1	verschwommen
—	—	35,71	0,04	4	unscharf
—	—	42,82	0,02	2	verschwommen
—	—	46,83	0,003	2	
—	—	61,07	0,005	1	verschwommen
—	—	70,39	0,02	1	L?, unscharf
—	—	72,78	0,01	3	unscharf
—	—	77,25	0,01	2	L?, verschwommen
—	—	81,31	0,01	1	Fe?, unscharf
—	—	83,85	0,04	5	Cy, verschwommen
—	—	85,86	0,02	5	Cy, verschwommen
—	—	88,80	0,03	1	ziemlich scharf
—	—	90,33	0,03	5	Cy, verschwommen
—	—	94,66	0,02	2	L?, verschwommen
—	—	3602,88	0,03	2	unscharf
—	3610,60?	10,51	0,03	7	verschwommen
—	11,20?	—	—	—	—
—	—	12,88	0,04	6	unscharf
—	—	14,53	0,04	1	unscharf
—	—	31,73	0,01	1	ziemlich scharf
—	33,27?	—	—	—	—
—	—	37,90	0,03	1	unscharf
—	—	39,61	0,03	6	L?, unscharf
—	—	71,51	0,04	1	unscharf
—	—	83,52	0,02	6	
—	—	3702,89	0,05	2	L, verschwommen
—	—	07,26	0,01	2	verschwommen
—	3710,45?	—	—	—	—

Hartley u. Adeney	Exner u. Haschek	Schulemann			Bemerkungen
		Wellen- längen	Fehler- grenze	Inten- sität	
—	—	3712,86	0,03	5	L?, verschwommen
—	—	27,35	0,01	7	L, verschwommen
—	—	29,31	0,05	2	L, verschwommen
—	—	39,96	0,01	2	unscharf
—	—	49,51	0,005	7	L, stark verschwommen
—	—	54,32	0,04	2	verschwommen
—	—	59,89	0,03	2	unscharf
—	—	71,25	0,03	1	verschwommen
—	3774,49?	—	—	—	—
3794,8	—	—	—	—	—
3834,7	3835,2	3835,19	0,01	6	stark verschwom., halb
40,5	—	42,69	0,05	2	verschwommen, halb
52,8	—	53,36	0,04	5	verschwommen, halb
—	—	3907,77	0,015	1	unscharf
—	—	12,81	0,04	6	verschwommen
—	—	15,26	0,02	1	ziemlich scharf
—	—	20,54	0,04	7	C?, verschwommen
—	—	31,11	0,05	2	unscharf
—	—	36,79	0,02	7	unscharf
—	—	41,33	0,03	2	verschwommen
—	—	47,48	0,003	3	L, unscharf
—	—	49,69	0,01	1	unscharf
—	—	56,25	0,06	5	verschwommen
—	—	57,46	0,01	6	verschwommen
—	—	62,58	0,04	2	unscharf
—	—	69,13	0,02	6	unscharf
—	—	73,64	0,04	7	verschwommen
—	—	82,85	0,01	4	L?, unscharf
—	—	90,04	0,04	1	L, stark verschwommen
—	—	95,16	0,02	7	L?, ziemlich scharf
—	—	4014,15	0,04	1	stark verschwommen
4025,6	—	24,83	0,05	2	—
32,7	—	33,05	0,05	5	stark verschwommen
—	—	35,19	0,06	2	L, stark verschwommen
—	—	41,45	0,02	4	L?, stark verschwommen
—	—	57,86	0,03	6	ziemlich scharf
63,5	—	62,86	0,05	2	stark verschwom., halb
—	—	69,93	0,04	5	L?, verschwommen
71,6	—	72,40	0,06	5	L?, verschwommen
—	—	75,94	0,04	6	L, verschwommen
—	—	79,00	0,03	1	L?, unscharf
—	—	85,18	0,02	2	L, verschwommen
—	—	93,02	0,04	2	L, verschwommen
—	—	97,03	0,04	5	stark verschwommen
4101,3	4102,01	4101,82	0,02	7	verschwommen
—	—	03,45	0,03	2	unscharf
—	—	04,97	0,02	2	L, unscharf
—	—	07,46	0,04	1	ziemlich scharf
—	—	10,82	0,03	2	L?, unscharf
—	—	12,24	0,03	2	unscharf
—	—	19,31	0,02	5	verschwommen
—	—	20,64	0,03	2	unscharf
—	—	21,86	0,03	2	unscharf
—	—	24,00	0,02	2	L, unscharf
—	—	32,92	0,002	2	L, unscharf

Hartley u. Adeney	Exner u. Haschek	Schulemann			
		Wellen- längen	Fehler- grenze	Inten- sität	Bemerkungen
—	—	4133,76	0,04	2	L, verschwommen
—	—	45,98	0,01	5	L?, verschwommen
—	—	53,53	0,01	4	unscharf
—	—	58,08	0,01	2	unscharf
—	—	69,39	0,02	1	ziemlich scharf
—	4177,69?	76,47	0,01	2	unscharf
—	—	80,85	0,04	2	
—	—	85,65	0,02	5	L?, verschwommen
—	—	89,93	0,02	6	L, verschwommen
—	—	96,99	0,01	4	scharf
—	—	99,67	0,004	1	unscharf
—	—	4206,76	0,05	2	sehr verschwommen
—	—	15,90	0,01	5	scharf
—	—	23,57	0,06	2	verschwommen
—	—	26,76	0,04	2	Ca?, unscharf
—	—	28,75	0,005	3	L?, sehr verschwommen
—	—	36,73	0,01	4	sehr verschwommen
—	—	41,71	0,02	4	sehr verschwommen
—	—	45,33	0,01	2	verschwommen, halb
4253,1	—	53,88	0,04	5	stark verschwom., halb
—	—	66,58	0,01	5	C, verschwommen, halb
—	—	76,00	0,02	2	unscharf
—	—	77,99	0,000	2	
—	—	88,92	0,03	1	ziemlich scharf
—	—	4303,87	0,02	1	
—	4309,82?	—	—	—	
—	—	17,09	0,01	5	unscharf
—	—	19,63	0,03	5	unscharf
—	—	25,70	0,04	2	unscharf
—	—	27,47	0,02	2	
—	—	31,00	0,03	2	unscharf
—	—	31,95	0,03	2	unscharf
—	—	36,82	0,01	4	ziemlich scharf
—	—	45,55	0,01	4	unscharf
—	—	47,43	0,005	2	unscharf
—	—	47,98	0,02	2	L, unscharf
—	—	49,41	0,01	5	L, verschwommen
—	—	51,37	0,01	4	verschwommen
—	—	66,90	0,02	5	unscharf
—	—	69,24	0,02	2	ziemlich scharf
—	—	71,43	0,04	2	L?, unscharf
—	4375,13?	—	—	—	
—	—	79,58	0,01	2	unscharf
—	—	83,76	0,03	2	
—	—	87,00	0,02	1	verschwommen, halb
—	—	89,48	0,004	2	unscharf
—	—	96,14	0,01	1	L, unscharf
—	—	4401,15	0,04	2	unscharf
—	—	07,17	0,01	1	
—	—	14,79	0,02	6	verschwommen
—	—	15,69	0,01	4	verschwommen
—	—	16,95	0,03	5	verschwommen
—	—	25,97	0,02	2	L?, unscharf
—	—	30,10	0,000	1	unscharf
—	—	32,84	0,02	3	sehr verschwommen

Hartley u. Adeney	Exner u. Haschek	Eder u. Valenta	Schulemann			
			Wellen- längen	Fehler- grenze	Inten- sität	Bemerkungen
—	—	—	4443,47	0,01	2	ziemlich scharf
—	—	—	46,97	0,02	7	stark verschwommen
—	—	—	52,59	0,02	3	L?, unscharf
—	—	—	60,11	0,01	2	unscharf
—	—	—	65,40	0,02	3	L, verschwommen
—	—	—	67,93	0,01	2	unscharf
—	—	—	69,26	0,04	2	unscharf
—	—	—	77,73	0,005	3	L?, verschwommen
—	—	—	81,87	0,03	2	L, ziemlich scharf
—	—	—	87,36	0,03	2	unscharf
—	—	—	93,79	0,03	1	ziemlich scharf
—	—	—	99,35	0,01	1	unscharf
—	—	—	4505,42	0,03	2	unscharf
—	—	—	07,67	0,02	3	unscharf
—	—	4511,20	—	—	—	—
4510,2	4511,55	11,47	11,37	0,03	7	breit, stark verschw.
—	—	—	14,85	0,02	2	unscharf
—	—	—	17,42	0,02	2	unscharf
—	—	—	23,57	0,04	2	unscharf
—	—	—	30,06	0,02	4	verschwommen
—	—	—	35,50	0,01	2	unscharf
—	—	—	45,08	0,04	2	L, verschwommen
—	—	—	52,70	0,06	2	L?, stark verschw.
—	—	—	64,97	0,01	2	unscharf
—	—	—	76,13	0,02	3	unscharf, halb
—	—	—	79,32	0,03	2	unscharf
—	—	—	90,95	0,02	6	verschwommen
—	—	—	93,69	0,03	2	unscharf
—	—	—	96,11	0,02	5	verschwommen
—	—	—	4601,50	0,01	6	verschwommen
—	—	—	07,14	0,02	7	verschwommen
—	Hagenbach u. Konen	—	—	—	—	—
—	—	—	09,23	0,005	2	ziemlich scharf
—	—	—	12,17	0,01	6	zieml. scharf, halb
—	—	—	13,91	0,02	5	verschwommen
—	—	—	21,38	0,02	6	verschwommen
—	—	—	25,74	0,01	5	unscharf, halb
—	—	—	30,58	0,03	7	verschwommen
—	—	—	33,97	0,01	2	L?, zieml. scharf
4637,0	—	4639,10	38,90	0,02	6	sehr verschw., halb
—	4640	—	40,46	0,02	2	L?, unscharf
—	—	—	41,78	0,02	3	ziemlich scharf
—	—	—	43,08	0,02	6	verschwommen
—	—	—	45,13	0,03	1	unscharf
—	—	—	49,07	0,01	6	verschwommen
—	—	—	50,81	0,03	2	ziemlich scharf
—	—	—	54,41	0,02	1	ziemlich scharf
4655,2	4657	4656,69	56,66	0,01	7	stark verschw., halb
—	—	—	61,55	0,002	5	unscharf
—	—	—	67,28	0,015	2	unscharf
—	—	—	74,06	0,02	1	—
—	—	—	76,19	0,03	3	unscharf

Hartley u. Adeney	Hagenbach u. Konen	Eder u. Valenta	Schulemann			
			Wellen- längen	Fehler- grenze	Inten- sität	Bemerkungen
—	—	—	4678,17	0,01	5	ziemlich scharf
4681,5	4681	4682,07	82,00	0,01	7	stark verschw., halb
—	—	—	86,16	0,02	1	unscharf
—	—	—	96,53	0,01	1	ziemlich scharf
—	—	—	99,22	0,02	4	L?, verschwommen
—	—	—	4701,50	0,02	5	unscharf, halb
—	—	—	03,28	0,03	1	unscharf
—	—	—	05,40	0,02	5	verschwommen
—	—	—	10,17	0,01	2	L, verschwommen
—	—	—	18,38	0,006	2	L, verschwommen
—	—	—	26,93	0,03	1	unscharf
—	—	—	35,89	0,02	1	L?, unscharf
—	—	—	64,44	0,005	1	—
—	—	4774,38	74,27	0,02	1	unscharf
—	—	—	79,88	0,02	2	L?, ziemlich scharf
—	—	—	88,28	0,004	5	ziemlich scharf
—	—	—	93,59	0,004	2	unscharf
—	—	—	4800,01	0,01	4	scharf
—	—	—	03,39	0,01	6	sehr verschwommen
—	—	—	06,13	0,04	2	L?, sehr verschw.
—	—	—	10,39	0,02	2	unscharf
—	—	4847,85	—	—	—	—
—	—	4879,96	—	—	—	—
—	—	—	95,92	0,01	1	unscharf
—	—	—	4924,82	0,01	1	L
—	—	—	43,12	0,02	1	unscharf
—	—	—	87,43	0,03	2	—
—	—	—	91,42	0,03	1	unscharf
—	—	—	94,35	0,02	4	unscharf
—	—	—	5001,38	0,01	7	verschwommen
—	—	—	05,24	0,01	7	L?, verschwommen
—	—	—	07,50	0,02	5	unscharf
—	—	—	10,71	0,02	4	L?, ziemlich scharf
—	—	—	12,01	0,01	2	ziemlich scharf
<u>Clayden u. Heycock</u>			—	—	—	—
—	—	—	16,54	0,01	1	L?, unscharf
—	—	—	22,83	0,04	1	unscharf
—	—	—	25,96	0,02	2	unscharf
—	—	—	45,19	0,01	5	verschwommen
—	—	—	85,98	0,005	2	—
—	—	—	5172,94	0,03	1	L, unscharf
—	—	—	75,83	0,03	1	unscharf
—	—	—	79,44	0,005	2	scharf
5250	5251	—	5248,52	0,03	2	verschwommen
—	—	5248,80	—	—	—	—
—	—	—	5338,30	0,01	1	unscharf
—	—	—	80,32	0,04	1	C, unscharf
—	—	—	5453,74	0,02	1	unscharf
—	—	—	63,08	0,01	1	—
—	—	—	80,25	0,01	1	unscharf
—	—	—	95,80	0,01	3	L?, verschwommen
—	—	—	5514,45	0,01	2	verschwommen

Clayden u. Heycock	Hagenbach u. Konen	Eder u. Valenta	Schulemann			
			Wellen- längen	Fehler- grenze	Inten- sität	Bemerkungen
—	—	—	5526,45	0,02	2	ziemlich scharf
—	—	—	30,45	0,01	4	unscharf
—	—	—	35,18	0,01	5	verschwommen
—	—	—	40,44	0,01	2	
—	—	—	43,34	0,02	2	unscharf
—	—	—	52,17	0,01	3	breit, sehr verschw.
—	—	—	65,44	0,04	1	unscharf
—	—	—	92,58	0,03	1	unscharf
—	—	—	5609,15	0,02	5	verschwommen
5644	—	—	44,86	0,01	7	breit, verschw., halb
—	—	5645,10	—	—	—	—
—	—	—	66,55	0,01	7	sehr verschwommen
—	—	66,83	—	—	—	—
—	—	—	75,95	0,01	6	unscharf
—	—	76,24	—	—	—	—
—	—	—	79,48	0,01	7	L?, breit, verschw.
—	—	—	86,26	0,02	5	unscharf
—	—	—	5710,73	0,02	5	verschwommen
—	—	5711,04	—	—	—	—
5722	—	23,58	23,66	0,01	2	unscharf, halb
—	—	—	30,88	0,03	2	L, unscharf
—	—	—	47,76	0,01	1	L
—	—	—	67,74	0,01	2	unscharf
5820	5821	5820,05	5820,08	0,005	4	verschwommen
—	—	—	54,58	0,02	2	sehr verschw., breit
5862	—	—	—	—	—	—
—	—	—	5890,26	0,02	3	scharf
—	—	—	96,02	0,03	2	scharf
—	—	5904,42	—	—	—	—
5905	—	—	5905,04	0,01	4	breit, verschwommen
—	—	—	18,54	0,02	3	breit, verschwommen
—	—	5919 ?	—	—	—	—
5922	—	—	—	—	—	—
—	—	—	5928,06	0,005	3	L, unscharf
—	—	—	32,08	0,01	5	L, unscharf
—	—	—	41,86	0,02	6	L, sehr unscharf
—	—	—	52,68	0,02	2	L, unscharf
6095	6090	6097,26	6097,02	0,02	2	sehr unscharf, breit
6114	—	—	6117,22	0,005	1	sehr unscharf
—	—	—	72,04	0,01	1	
6193	—	6197,98	98,06	0,02	4	unscharf
—	—	—	6284,40	0,005	1	
—	—	—	6305,34	0,02	1	
—	—	—	79,94	0,03	2	
—	—	—	6438,96	0,01	2	Ca?, sehr unscharf
—	—	—	82,04	0,01	5	
—	—	—	6512,18	0,01	5	sehr unscharf
—	—	—	17,22	0,02	2	
—	—	—	63,76	0,04	3	sehr breit, verschw.
—	—	—	78,16	0,01	3	C, halb, unscharf
—	—	—	82,82	0,02	2	C, halb, unscharf
—	—	—	6610,58	0,01	6	L?, verschwommen
—	—	—	59,90	0,01	1	unscharf
—	—	—	6709,46	0,02	1	
—	—	—	35,56	0,006	1	

Clayden u. Heycock	Eder u. Valenta	Schulemann			Bemerkungen
		Wellen- längen	Fehler- grenze	Inten- sität	
—	—	6755,10	0,05	1	
—	—	81,06	0,01	1	unscharf
—	—	6807,54	0,01	1	
—	—	16,66	0,005	1	scharf
—	—	75,02	0,004	5	unscharf
6906	6891,61	91,28	0,02	3	unscharf
—	—	6902,98	0,005	2	
—	—	32,70	0,01	2	
—	—	35,68	0,01	1	
—	—	51,02	0,01	1	
—	—	7028,50	0,03	1	unscharf
—	—	52,62	0,02	1	
—	—	7130,86	0,02	1	verschwommen
—	—	40,48	0,02	1	verschwommen
—	—	62,46	0,005	1	verschwommen
—	—	67,86	0,02	2	verschwommen
—	—	71,92	0,01	3	unscharf
—	—	81,10	0,01	2	unscharf
—	—	7210,94	0,02	1	
—	—	17,68	0,02	1	
—	—	21,32	0,01	5	ziemlich scharf
—	—	26,08	0,01	2	unscharf
—	—	37,74	0,03	1	verschwommen
—	—	42,92	0,02	1	
—	—	44,12	0,03	1	unscharf
—	—	62,98	0,04	1	unscharf
—	—	79,76	0,03	2	sehr unscharf
—	—	95,60	0,003	1	unscharf
—	—	7302,96	0,01	1	
—	—	67,24	0,02	3	
—	—	7425,82	0,01	3	unscharf
—	—	45,16	0,005	1	
—	—	55,16	0,01	4	sehr unscharf

Zum Schlusse sei es mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. H. Kayser, für seine gütige Anregung, sein freundliches Interesse und Entgegenkommen bei der Ausführung dieser Arbeit meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Literatur.

- 1) F. Reich u. Th. Richter, Über das Indium. Journ. f. prakt. Chemie **90**. 172—176. 1863.
- 2) A. Schrötter, Beiträge zur Kenntnis des Indiums. Wien. Anz. 1865. II. 139—140; Journ. f. prakt. Chemie **95**. 441—442.
- 3) J. Müller, Wellenlänge der blauen Indiumlinie. Pogg. Ann. **124**. 637 bis 638. 1865.

- 4) Cl. Winkler, Beiträge zur Kenntnis des Indiums. Journ. f. prakt. Chemie **102**. 273—297. 1867.
- 5) E. Cappel, Über den Einfluß der Temperatur auf die Empfindlichkeit der Spektralreaktionen. Pogg. Ann. **139**. 628—639. 1870.
- 6) R. Thalén, Mémoire sur la détermination des longueurs d'onde des raies métalliques. Nova acta reg. soc. sc. Upsal. (3) **6**. 1868.
- 7) Lecoq de Boisbaudran, Spectres lumineux, Paris 1874.
- 8) J. N. Lockyer and W. Chandler Roberts, On the absorption-spectra of métaux volatilized by the oxyhydrogen flame. Proc. Roy. Soc. **23**. 344—349. 1875.
- 9) G. D. Liveing and J. Dewar, On the reversal of the lines of metallic vapours. Proc. Roy. Soc. **27**. 132—136 and Proc. Roy. Soc. **28**. 367—372.
- 10) A. W. Clayden and Ch. T. Heycock, The spectra of Indium. Phil. Mag. (5) **2**. 287—289. 1876.
- 11) J. L. Schönner, Über ultraviolette Strahlen. Wied. Ann. **9**. 483—92, **10**. 143—48.
- 12) W. N. Hartley, Note on certain photographs of the ultra-violet spectra of elementary bodies. Journ. chem. soc. **41**. 84—90. 1882. — Photographs of the spark spectra of twenty-one elementary substances. Trans. Roy. Dublin Soc. (2) **1**. 231—238. 1883.
- 13) W. N. Hartley and W. E. Adeney, Measurements of the wave-lengths of lines of high refrangibility in the spectra of elementary substances. Phil. Trans. **175**. I. 63—137. 1884.
- 14) H. Kayser u. C. Runge, Über die Spektren der Elemente. 6. Abschn. Abhandl. Berl. Akad. 1892. Wied. Ann. **48**. 126—149.
- 15) F. Exner u. E. Haschek, Über die ultravioletten Funkenspektren der Elemente. Wien. Ber. **108**, IIa. 1071—1121. 1899.
- 16) A. Hagenbach u. H. Konen, Atlas der Emissionsspektren. Jena 1905.
- 17) J. M. Eder u. E. Valenta, Wellenlängenmessungen im roten Bezirke der Funkenspektren. Wiener Ber. **118**, IIa. 511—524 u. 1077—1100. 1909.
- 18) F. Exner u. E. Haschek, Wellenlängen-Tabellen. Leipzig u. Wien 1902.
- 19) Fr. L. Wagner, Das ultraviolette Funkenspektrum der Luft. Dissertation. Bonn 1911.
- 20) Abegg, Handbuch der anorg. Chemie III.

Berichtigung.

Durch ein Versehen der Redaktion ist in dem Titel der Abhandlung von Albert Eagle (S. 137 und 149 dieses Bandes) der Übersetzungsvermerk unrichtig wiedergegeben worden; er muß lauten:

Übersetzt aus Astrophys. Journ. 1910 (S. 120) von Ludwig Glaser in London.

Für die Redaktion verantwortlich: Prof. K. Schaum in Leipzig-Marienhöhe.

Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie

X. Band.

1911.

Heft 9.

Vergleichende Untersuchungen über Spektren in der Sauerstoff- Wasserstoff- und in der Chlor-Wasserstoff-Knallgasflamme.

Von

Alfred Harnack.

Mit 2 Figuren und 5 Tafeln.*)

I. Einleitung.

Relativ einfache Verhältnisse für die Entstehung der Spektren hat man in der Flamme, im Vergleich zu den äußerst komplizierten Vorgängen bei Spektren, die durch elektrische Erregung hervorgerufen werden. Dementsprechend hat auch die Spektralanalyse in gewissem Sinne bei den Flammenspektren ihren Anfang genommen, es sei eine an die Arbeiten von Kirchhoff und Bunsen erinnert. Sucht man nun unter Beschränkung auf Flammenspektren hierbei doch möglichst verschiedene Bedingungen der Erzeugung herzustellen, so liegt nur Benutzung von Nichtsauerstoffflammen nahe. Flammen dieser Art gibt es nun aber nur wenige und von diesen wiederum eignet sich wohl nur die Chlor-Wasserstoffflamme für eingehendere spektroskopische Untersuchungen. Diese Einzigartigkeit der Chlor-Wasserstoffflamme ist sehr früh erkannt worden, hat doch bekanntlich schon Mitscherlich¹⁾ eine solche bei seinen Versuchen verwendet, so daß ihm das Verdienst gebührt, als erster eine Nichtsauerstoffflamme in Anwendung gebracht zu haben. Aber man darf dabei nicht übersehen, daß seine Untersuchungen über die Spektren in der Chlorflamme keine sehr eingehenden gewesen sind. So wird es auch erklärlich, daß nach seinen Erfahrungen bei den Erdalkalien die Chlorwasserstoffflamme nicht verwendbar ist, da nach seiner Methode (Einführung von Salzlösung mittels Platindocht) eine Färbung überhaupt nicht zu erzielen ist. Er führt dies auf eine zu niedrige Flammentemperatur zurück, bei Überschuß von H färbt sich zwar die Flamme, doch ist in diesem

*) Die Tafeln werden Heft 10 beigelegt.

Falle ein Ausschluß von Sauerstoff natürlich nicht mehr vorhanden, um so weniger, als Mitscherlich die Flamme derart zustande kommen läßt, daß der Wasserstoff aus dem äußeren Rohre ausströmt.

Wie wenig Mitscherlich mit seinen damaligen Hilfsmitteln (okulare Beobachtung, kleine Dispersion) der eigentlichen Struktur der Spektren nachgehen konnte, zeigt sich am deutlichsten wohl darin, daß er die Chlorspektren der Erdalkalien als Linienspektren beschreibt.

Fast gleichzeitig mit Mitscherlich hat Diacon³⁾ ganz ähnliche Untersuchungen angestellt.

Zweifellos hat letzterer viel umfangreichere Versuche mit der Chlorwasserstoffflamme gemacht, wie schon daraus hervorgeht, daß er die großen experimentellen Schwierigkeiten eingehend beschreibt und besondere Vorkehrungen getroffen hat, um sich vor dem Chlorgase und den lästigen Verbrennungsprodukten zu schützen. Die Unbequemlichkeiten und technischen Schwierigkeiten sind es wohl auch gewesen, die andere Forscher von weiterer Benutzung der Chlorwasserstoffflamme abgehalten haben. Wir finden nämlich seltsamerweise von jener Zeit ab (ca. 1862) überhaupt keine derartigen Untersuchungen mehr. Es ist das Verdienst Fredenhagens³⁾, diesen Gegenstand wieder aufgegriffen und durch seine Veröffentlichungen, die hier noch mannigfaltig vorliegenden Fragen wieder zur Diskussion gestellt zu haben. Fredenhagen beschäftigt sich in erster Linie mit den Alkalien, während er die Erdalkalien nur vorübergehend berührt. Die Verhältnisse liegen bei diesen Elementengruppen sehr verschieden. Zunächst ist die spektralanalytische Reaktion der Alkalien ganz bedeutend empfindlicher. Nach Kirchhoff und Bunsen ist z. B. die des Natriums 180mal größer als die des Calciums. Demzufolge muß auch bei Feststellung der Herkunft der Spektren bei den Alkalien der Sauerstoff in einem Maße ausgeschlossen werden, wie es bei spektrographischen Untersuchungen mit langen Expositionszeiten kaum durchzuführen ist. Ferner zeigen die Alkalien nur ein reines Linienspektrum, ihre Untersuchung in der Chlorflamme läßt also nur Schlüsse in bezug auf das Auftreten oder Nichtauftreten von Linien zu. Mir schien es besonders interessant, gerade das Verhalten von Banden in der Chlorflamme zu untersuchen, da ihre Abhängigkeit von chemischen Prozessen bekannt ist. Ferner hoffte ich, durch einen Vergleich der Spektren in der Sauerstoff- und in der Chlorflamme Aufschluß über eine Reihe von Fragen zu erhalten, die sich für den gegenwärtigen Stand

der Forschung ergeben haben, wie die nachfolgende kurze Besprechung einiger früherer Arbeiten zeigen soll.

Zunächst ist hier Lecoq des Boisbaudran⁴⁾ zu nennen. In seinem Buche „Spektrés lumineux“ gibt er schöne Zeichnungen einer großen Anzahl von Spektren. Allerdings ist seine Dispersion so gering, daß er beispielsweise die beiden D-Linien nicht getrennt erhält, so daß wir auf genauere Einzelheiten hier kaum rechnen können. Er benutzt in erster Linie die Chloride, die er in Form der Lösung mittels Platindocht in die Flamme bringt. Diese ist durchgehend eine Bunsenflamme, doch sucht er dem Charakter der Chlorflamme dadurch näher zu kommen, daß er Salzsäure in die Flamme einführt. Auf diese Weise gelingt es ihm, die Zersetzung der Chloride zu verlangsamen und so die Chlorspektren längere Zeit aufrecht zu erhalten. Auch sucht er, aus der verschiedenen Intensität einzelner Banden in der gewöhnlichen Bunsenflamme und der mit Salzsäure beladenen eine Trennung der Oxydbanden von den übrigen zu erreichen. Doch zeigt sich auch hier recht deutlich, daß durch derartige Differenzversuche eine endgültige Entscheidung garnicht möglich ist, da verschiedene Banden sich teilweise überdecken, so daß hier nur eine völlige Isolierung zum Ziele führen kann.

Erst Eder und Valenta⁵⁾ haben zuerst mittels photographischer Fixierung den Verlauf der Bunsenschen Flammenreaktionen untersucht. Auf diese Weise wird zum ersten Male das ultraviolette Gebiet in den Bereich der Untersuchung gezogen. Durch ein rotierendes Drahtnetz wurde der Flamme dauernd in regulierbaren Mengen Salzlösung zugeführt und so eine gute Färbung erzielt, die bei Expositionszeiten von 20 bis 30 Stunden auch im Ultraviolett Banden ergab. Um eine Trennung von Oxyd- und Chloridbanden herbeizuführen, benutzen sie das eine Mal Chlorid, das andere Mal Nitrat; die in beiden Fällen auftretenden Banden schreiben sie dann dem Oxyd zu. Aber sie sagen selbst: „Die Calciumnitratflamme ist relativ sehr lichtarm; es treten selbst unter günstigsten Bedingungen die charakteristischen Oxydbanden nur schwach auf.“ (S. 92 Anmerk.). Im Ultraviolett entdecken sie eine große Anzahl von Calciumoxydbanden, die allerdings in einen kontinuierlichen Hintergrund eingelagert sind und daher sich der Beobachtung fast entziehen. Bei Strontium schreiben sie den roten Teil des Spektrums hauptsächlich dem Oxyd zu, nur die beiden Banden $\lambda = 6731$ und 6597 davon dem Chlorid. Im Ultraviolett zeigen sich ähnliche

(nach Eder und Valenta) offenbar dem Oxyd zuzuweisende Banden. Bei Barium gelingt ihnen eine eigentliche Trennung der Spektren noch weniger: „Bariumchlorid erfordert eine langsamere Bewegung des Netzes und verdünntere Lösungen als Bariumnitrat. Die Färbung der Flamme ist aber selbst bei Einhaltung dieser günstigsten Bedingungen stets lichtärmer als jene des Nitrates. Die erhaltenen Spektren sind bei beiden Salzen fast oder ganz identisch, weil das Chlorid rasch Chlor verliert und ein Oxydspektrum gibt.“ (S. 94). In der Bunsenflamme haben Eder und Valenta keine dem Chlorid zugehörigen ultravioletten Banden erhalten.

In der Folgezeit ist man dann meist zu heißeren Flammen übergegangen, hauptsächlich ist die Sauerstoffleuchtgasgebläseflamme benutzt worden — seltener die Knallgasflamme. Die größere Lichtstärke erlaubt die Verwendung von Apparaten mit größerer Dispersion, wodurch erst möglich wird, Seriengesetzmäßigkeiten in den Spektren aufzusuchen. Dieser Aufgabe gelten eine größere Anzahl von Arbeiten, die auf Anregung von Kayser unternommen worden sind. Ich komme im einzelnen gelegentlich der Besprechung meiner Resultate auf einige derselben zurück. Im Ultraviolett sind die Flammenspektren verhältnismäßig wenig untersucht worden. In erster Linie ist hier Olmsted⁶⁾ zu nennen, der einen wertvollen Beitrag zur Systematik der ultravioletten Bandenspektren in der Flamme liefert. Er untersucht mittels Gitter die Spektren der Haloidsalze der Erdalkalien und des Magnesiums im Gebiet von Gelb bis ins Ultraviolett. Es gelingt ihm, so eine große Anzahl von Banden, die den Haloidsalzen angehören, zu beobachten. Bei Barium jedoch ist es ihm nicht möglich, eine solche ultraviolette Bandengruppe zu entdecken. Dies steht im Gegensatze zu den Befunden Kings,⁷⁾ der nämlich im elektrischen Ofen bei Bariumchlorid derartige Banden erhält. Olmsteds Werte, die er bei Bariumbromid mißt, stimmen seltsamerweise ungefähr mit den Angaben Kings. Auf Grund seiner vergleichenden Untersuchungen spricht Olmsted die Vermutung aus, daß nicht alle Banden, die in sämtlichen Spektren eines Elementes auftreten, dem Oxyd zuzuschreiben sind. Vielmehr rechnet er die mit Kanten versehenen abgeschatteten Banden dem Metall zu und bezeichnet sie als Metallbanden. Als Begründung führt er an: „1. Die Spektren der Haloide des Calciums zeigen diese Banden deutlich neben vielen Metalllinien, aber das Spektrum von Calciumnitrat, welches ein sehr starkes Oxydband im Gelben besitzt, dagegen wenige Metalllinien, zeigt

diese Bänder gar nicht. 2. Das Aussehen und die Anordnung der Metallbänder ist ähnlich denen, welche Hartley 1894 photographiert hat, z. B. den Banden von Blei oder Antimon, auch den Absorptions- und Fluoreszenzbänden von Na.“

Bemerkenswert ist, daß die Oxydbanden von Eder und Valenta mit den Messungen Olmsteds nicht übereinstimmen, ja bisweilen scheinen — wie Olmsted selbst bemerkt — Oxydbanden von Eder und Valenta fast mit seinen Chloridbanden zusammenzufallen. Diese widersprechenden Resultate sind bisher noch nicht erklärt, und es bleibt fraglich, ob sie nur durch die verschiedenen benutzten Dispersionen vorgetäuscht worden sind. Weiterhin vermutet Olmsted auch die Existenz von selbständigen Nitratspektren, die er zwar in seiner heißen Flamme nicht erhalten habe, die aber bei den Ergebnissen Eders und Valentas mit in Frage kommen könnten. Eine Stütze für diese Annahme findet er darin, daß Hagenbach und Konen⁸⁾ in ihrem Atlas der Emissionspektren ein bei Benutzung von Strontiumnitrat erhaltenes Spektrogramm veröffentlichen, das deutlich eine Anzahl charakteristischer Banden zeigt. Olmsted hält hiernach Nitratbanden des Strontiums für erwiesen.

Im langwelligen Teile liegen die Verhältnisse fast noch komplizierter; ohne eine irgendwie bewerkstelligte Trennung nicht zusammengehöriger Banden läßt sich hier schwerlich Klarheit schaffen. Die Untersuchungen von Meisenbach⁹⁾ haben das sehr deutlich gezeigt.

In einer neuesten Arbeit scheint Hartley¹⁰⁾ auf Grund umfangreichen Materials dem Problem der Metallbanden eine andere Wendung zu geben, indem er die neuerdings dem Metalle zugeschriebenen (früheren Oxydbanden) zwar als Metallbanden charakterisiert, ihr Entstehen aber von dem Prozeß der Oxydation abhängig macht. Es wäre dies ein bedeutungsvoller Versuch durch die prinzipielle Scheidung von Emissionszentren und Emissionsprozessen einen Ausgleich zwischen zwei sonst unvereinbaren Ansichten herzustellen.

§ 1. Die leitenden Gesichtspunkte.

Es seien nun im Zusammenhang die Hauptgesichtspunkte dargelegt, unter denen die nachfolgend beschriebenen Untersuchungen unternommen und durchgeführt wurden. In erster Linie suchte ich stets die heißesten Flammen herzustellen und

benutzte zu diesem Zwecke ausschließlich Wasserstoff, der entweder mit Sauerstoff oder Chlor zur Verbrennung gelangte. Das spektralanalytische Verhalten dieser beiden Flammen galt es, einem systematischen Vergleich zu unterziehen. In beiden Fällen beschränkte ich mich nicht darauf, die Flamme mit einem gewöhnlichen Gebläsebrenner hervorzubringen, vielmehr wurde ein geeigneter, mit einer Mischkammer versehener Brenner benutzt, so daß die beiden Gase schon in vollständiger Mischung in die Flamme gelangten. Insbesondere bei der Chlorwasserstoffflamme ist eine derartige Verwendung außerordentlich wichtig; erst so erhält man die richtige Knallgasflamme, in anderen Fällen gelingt es nämlich nicht, genügend Chlor zuzuführen, weil die Flamme sehr leicht zurückschlägt oder verlöscht. Da die Spektren in der Chlorflamme an einer sehr bemerkbaren Lichtschwäche leiden, so war es um so nötiger, eine möglichst hohe Temperatur der Flamme zu erzielen. Auf diese Weise ist auch die photographische Fixierung der Spektren in der Chlorflamme gelungen und zum ersten Male durchgeführt worden. Zugleich strebte ich an, soweit es irgend möglich war, Apparate mit größerer Dispersion als die bisherigen okularen Beobachtungen aufzuweisen hatten, zu verwenden, wodurch allerdings die Schwierigkeiten mangelnder Lichtstärke beträchtlich wuchsen. Ferner war ich bei Verwendung der Photographie in den Stand gesetzt, auch den ultravioletten Teil dieser Spektren, der teilweise überhaupt noch gänzlich unbekannt ist, in den Bereich der Untersuchung zu ziehen. In erster Linie galten die Beobachtungen den Bandenspektren. Die reine Chlorwasserstoffflamme, unter Ausschluß des Sauerstoffes, gewährt den großen Vorteil, daß eine vollständige Isolierung der Chlorspektren möglich ist, wie sie auf andere Weise nicht erreichbar. Außerordentlich wesentlich ist dieses naturgemäß für eine sichere Identifizierung der Spektren. Da nämlich die Banden verschiedener Herkunft sich stellenweise überlagern und viele einen sehr diffusen Charakter haben, so ist ohne vollständiges Trennen nichts Einwandsfreies zu erhalten. Dies gilt auch besonders für das ultraviolette Gebiet, wo beispielsweise beim Calcium eine große Anzahl dichtgelagerter „Oxyd“-banden, die noch dazu auf einem schwach-kontinuierlichen Grunde liegen, vorhanden sind. Es erschien möglich, daß bei vollkommen durchgeführter Trennung der Spektren sich bisher übersehene neue Banden ergeben würden. Andererseits sollte die Frage nach dem Auftreten von Linien in den Chlorflammen-

spektren insbesondere im Vergleich mit der Sauerstoffflamme beantwortet werden, die von prinzipieller Bedeutung ist; auch liegen hier widersprechende Beobachtungen von Mitscherlich und Diacon vor. Schließlich hoffte ich bei Verwendung von Nitraten und andererseits stickstofffreien Verbindungen bzw. den reinen Metallen durch Vergleich Aufschluß über die Existenz von besonderen Nitrat-spektren der Erdalkalien zu erhalten, die neuerdings bisweilen vermutet wurden.

Ehe wir an die Mitteilung der Beobachtungen und Messungen gehen, lassen wir eine Beschreibung der benutzten Apparate und Versuchsanordnungen folgen.

II. Apparate und Versuchsanordnung.

§ 2. Die Spektralapparate.

Als Spektralapparat stand zunächst zur Verfügung ein großer Hilgerscher Quarzspektrograph mit konstanter Ablenkung. Kollimator und Fernrohr nebst Prismentisch sind auf einer sehr massiven gußeisernen Bank festmontiert. Am Ende der Kamera befindet sich ein kurzer Balgen, um die nötige Schiefstellung der Platte zu ermöglichen. Die Plattengröße beträgt 25×10 cm, die Länge des gesamten Spektrums (7000 Å. bis ca. 2000 Å.) etwa 19 cm, wovon allerdings nur 3 cm auf den Bereich des sichtbaren Spektrums kommen. Fernrohr und Kollimator haben eine Brennweite von 60 cm bei einer Öffnung von 1:10. Im Laufe der Benutzung wurden einige kleinere Vervollkommnungen an dem Apparate angebracht, die gleich hier beschrieben werden mögen. An dem massiven Unterbau, der sich fast bis zum Ende des Kollimatorrohres erstreckte, wurde eine kleine optische Bank fest montiert, die 54 cm über die Spaltebene hinausragte. Auf dieser konnten nun die Kondensorlinsen bequem in gewünschtem Abstand befestigt werden, wodurch eine sehr exakte und gleichbleibende Einstellung der Lichtquelle ermöglicht wurde, was um so wichtiger war, als der ganze Spektrograph auf einem fahrbaren Tische aufgebaut war, da die zu untersuchenden Lichtquellen an verschiedenen Stellen des Zimmers aufgestellt werden mußten. Vorwiegend wurde die Anordnung so gewählt, daß die Linsen (2 Quarzlinsen von 25 cm bzw. 40 cm Brennweite und 38 mm Öffnung) ein verkleinertes Bild auf den Spalt warfen. Um Normal- und Vergleichsspektren hinzuzuphotographieren, ist es nötig, die verschiedenen Teile des

Spaltes beliebig abblenden zu können. Hierfür erwies sich folgende Spaltblende als äußerst praktisch: Ein in der Schlittenführung beweglicher rechteckiger Schieber ist mit 3 Löchern von entsprechender Größe, die etwa auf der Diagonalen angeordnet sind, versehen. Außerdem ist auf dem Schieber mittels Scharnier eine Klappe angebracht, die durch Drehen an der nach oben verlängerten Scharnierachse, ohne Verschiebung der ganzen Blende in der Schlittenführung, vor die Öffnungen gedreht oder fortgeschwenkt werden kann. Um nun auch bei verdecktem Spalt das Bild der Lichtquelle auf eine der 3 Öffnungen einstellen zu können, sind auf der Klappe die entsprechenden Stellen durch Anpunktieren gekennzeichnet. Bei völlig abgedecktem Spalt kann so durch Verschiebung des Schiebers nach einer angebrachten Markierung eine der Öffnungen vor den Spalt gebracht und die Einstellung des Bildes auf den richtigen Spaltteil vorgenommen werden. Die Exposition kann durch Fortdrehen der Klappe sehr exakt begonnen und beendet werden, was bei den häufig vorkommenden kurzen Belichtungszeiten von nur wenigen Sekunden (beispielsweise beim Eisenbogen) nicht unwesentlich ist.

Da der Quarzspektrograph im sichtbaren Spektrum eine nur geringe Dispersion besitzt, so mußte für diesen Bereich noch ein anderer Apparat hinzugenommen werden. Für die hier in Betracht kommenden Zwecke war jedoch ein solcher zunächst nicht vorhanden. Zur Verfügung stand zwar ein „Lichtstarkes Universal-Spektrometer“*) von Steinheil-München zu dem auch eine photographische Einrichtung vorhanden war. Die Vorzüge dieses Instrumentes sind eine außerordentliche Lichtstärke. Die Brennweite von Spalt- und Fernrohr beträgt 19 cm, die Öffnung 47 mm. Der Arm des Kollimatorrohres ist fest, das Fernrohr beweglich. Vorgesehen war die Benutzung eines Prismas oder eines Gitters. Letzteres, das hier allein in Frage kam, war ein gutes Rowlandsches Plangitter von ca. 14000 Furchen auf den Zoll.

Zufolge der geringen Brennweite von nur 19 cm erzielte man, selbst bei Benutzung des Gitters, Spektrumbilder von nur 4 cm (rot bis violett). Da hierbei eine volle Ausnutzung der Dispersion des Gitters natürlich nicht erreicht ist, vielmehr die Spektren eine entsprechende Vergrößerung sehr gut vertragen können, so wurde eine andere photographische Einrichtung mit beträchtlich größerer

*) Siehe Zeitschr. f. Instrum. Mai 1904. S. 31 ff.

Brennweite beschafft. Auf Vorschlag der Firma Carl Zeiß, Jena, die auch die Lieferung übernahm, wurde ein Teleobjektiv verwendet, bestehend aus einem Planar $f = 150$ mm, $F = 1:6,3$ mit einem Telenegetiv $f = 60$ mm. *)

Der auf diese Weise erhaltene Spektrograph bewährte sich während der ganzen Zeit der Benutzung sehr gut.

Zum bequemen Hinzuphotographieren des Vergleichsspektrums wurde eine ähnliche Vorrichtung, wie beim Quarzspektrographen angebracht. Da jedoch am Spalt überhaupt keine Schlittenführung für einen Schieber vorhanden war, so wurde eine Messingplatte in Form eines Sektors in einem oberhalb des Spaltes befindlichen Punkte der Spaltebene drehbar befestigt. Sie war mit zwei gegeneinander versetzten Löchern versehen, so daß man durch Verschieben der Platte bald den einen, bald den anderen Teil des Spaltes freilassen konnte; die Löcher waren derart angebracht, daß die erhaltenen Spektren sich gerade berühren bzw. ein wenig überdecken. Zum Abdecken der Löcher war eine Klappe auf dem Sektor angebracht, welche, wie oben beschrieben, mit Markierungen für das Einstellen auf die Öffnungen versehen war.

Als Platten wurden durchweg die „Wratten-Panchromatik Plattes“ von Wratten & Wainwright, London benutzt; die Entwicklung geschah mit Metol-Hydrochinon bei Zusatz von Bromkalium und betrug $3-3\frac{1}{2}$ Minuten.

Als Vergleichsspektrum wurde der Eisenbogen hinzuphotographiert, der mit ca. 4,5 A. und 110 V. brannte. Auch im roten Spektralgebiet habe ich Eisennormalen benutzt. Es liegt hier bekanntlich eine gewisse Schwierigkeit vor, da die roten Eisenlinien für gewöhnlich nur schwach und nur bei größeren Stromstärken kräftiger auftreten, doch bildet sich dann an den Polen meist sehr schnell Oxyd, was den normalen Bogen stört. Ich habe gefunden, daß man auch mit den angegebenen geringen Stromstärken auskommt, wenn man nur die Elektroden vor jeder Benutzung sorgfältig vom anhaftenden Oxyd befreit und das Bild des Bogens derart entwirft, daß der Kern desselben auf den Spalt fällt.

Ich muß noch erwähnen, daß ich die Eisennormalen der Tabelle in Watts: „Introduktion“ entnommen habe. Die geringen

*) Für die genauere Beschreibung des Apparates muß auf die Dissertation verwiesen werden.

Abweichungen gegenüber anderen Verzeichnissen der Normalen liegen unterhalb der Fehlergrenzen. Um die Lichtstärke meiner Apparate zu charakterisieren, will ich angeben, daß es beim Gitterspektrographen einer Expositionszeit von etwa 60—90 Sekunden, beim Quarzspektrographen einer solchen von 2—5 Sekunden bedurfte, um ein gutes Eisenspektrum zu erhalten.

§ 3. Die Methoden der Flammenfärbung.

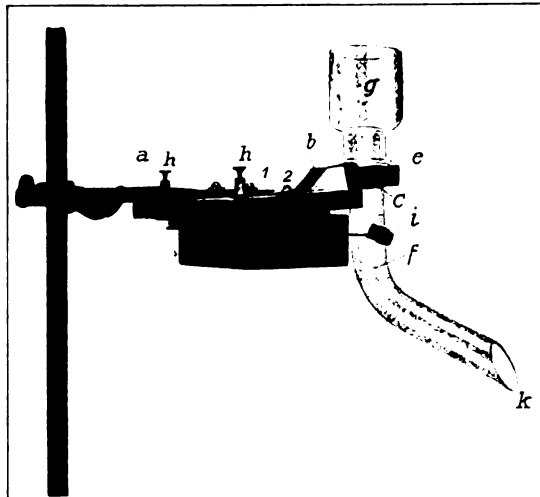
Die relative Lichtschwäche der Flammenspektren macht es besonders wichtig, für eine geeignete und intensive Flammenfärbung zu sorgen, da andernfalls eine Herstellung von photographischen Aufnahmen unmöglich ist. Andererseits muß jedoch verlangt werden, daß eine bisweilen auf Stunden sich erstreckende Färbung der Flamme, ohne allzu häufiges Nachregulieren und Bedienen, erzielt wird. Dieser letzten Forderung entsprach eine Methode, welche ich in Anlehnung an Hemsalech und Watteville¹¹⁾ anfänglich verwandte. Während letztere das zur Verbrennung bestimmte Gas durch ein Gefäß strömen ließen, in dem ein Funke zwischen Elektroden des zu untersuchenden Stoffes übergang, ließ ich, um die Lichtstärke zu erhöhen, den Funken direkt durch die Flamme, und zwar möglichst nahe über der Brenneröffnung hindurchschlagen. Natürlich muß für eine geeignete Ablendung des Funkenlichtes gesorgt werden. Es ist bemerkenswert, daß auf diese Weise besonders viele Linien in der Flamme auftreten (s. S. 340). Die großen Vorteile dieser Methode sind: Außerordentliche Sparsamkeit im Materialverbrauch und vor allem bequeme Handhabung, da eine Nachregulierung kaum nötig ist. Leider erwies sich die Intensität der Färbung für meine Zwecke — insbesondere in der Chlorflamme als zu lichtschwach. Für Okularbeobachtungen und in der Knallgasflamme dürfte diese Methode immerhin verwendbar sein.

Eine andere Möglichkeit besteht darin, die zu untersuchende Substanz zu verflüchtigen und sodann in die Flamme zu bringen. Dies geschieht wohl am besten in einem Porzellanrohre. Die Erhitzung muß, um hinreichende Verdampfung zu erhalten, mit dem Gebläse erfolgen. Die Gefahr des Zerspringens des Rohres ist hier groß, falls man nicht langsam und gleichmäßig erhitzt und wieder abkühlt. Um letztere Unbequemlichkeiten, die insbesondere bei Dauerversuchen sich sehr geltend machen, zu beseitigen und andererseits noch möglichst höhere Temperaturen zu erzielen, griff ich zur

elektrischen Heizung. Beim gewöhnlichen Widerstandsofen hätte man ebenfalls ein langsames Anheizen nicht vermeiden können, es wurde daher Kryptol zur Heizung verwandt und folgendes kleine Öfchen hergestellt: Ein Schamotterrohr von 5 cm lichter Weite und etwa 11 cm Länge wurde in der Längsrichtung halb durchgesprengt. Beide offenen Enden der Rinne wurden durch Nickelplatten verschlossen, die mittels Klammern angepreßt und mit Asbest und Wasserglas verkittet waren. Sie trugen die Stromzuführungen und waren je mit einer kreisrunden Öffnung in der Mitte versehen, durch welche das Porzellanrohr hindurchgesteckt wurde, so daß es beiderseits auf-, in der Schamotterrinne aber hohl lag. Diese wurde dann mit Kryptol gefüllt, bis das Porzellanrohr völlig bedeckt war; oben wurde mit starker Asbestpappe der Ofen verschlossen. Außen war das Schamotterrohr mit Eisenblech umgeben, um im Falle des Zerspringens Halt zu geben. Das ganze Öfchen war außerordentlich handlich und konnte mittels Muffe an einem Stativ in gewünschter Höhe aufgehängt werden. Das Porzellanrohr war auf der einen Seite mit einem Asbeststopfen verschlossen, durch den ein Glasröhrchen die Zuführung des Gases ermöglichte, auf der anderen Seite war ein durchbohrter Gumonpfropfen gut eingekittet, in den ein nach oben gebogenes Platinröhrchen eingepaßt war, aus dem mit Metalldampf beladene Wasserstoff ausströmte. Die Stromstärke betrug 10—15 A. Welche beträchtlichen Temperaturen sich so erzielen ließen, zeigt am deutlichsten die Tatsache, daß bei 20 A. Dauerheizung das Porzellanrohr weich wurde. Etwa 10 Minuten nach Einschalten war das Porzellanrohr rotglühend und eine genügende Dampfentwicklung vorhanden. Anfänglich wurde statt des Platinröhrchens ein kleiner Knallgasbrenner aus Platin verwendet. Doch kühlte der durch den Brenner hindurchströmende Sauerstoff denselben derart ab, daß häufig eine Kondensation des Metalldampfes und dadurch eine Verstopfung eintrat. Um dieses zu vermeiden, wurde das weitere Platinröhrchen benutzt und dieses mit der Spitze in den unteren Teil der mit dem „Schweißbrenner“ (siehe § 5) gebildeten Knallgasflamme gebracht. Auf diese Weise konnte einerseits eine größere Flamme verwandt werden, andererseits war das Platinröhrchen durch das Einbringen in die Flamme an der Spitze rotglühend und derart erhitzt, daß eine Kondensierung und ein Verstopfen nicht mehr eintrat.

Während diese Methode der Färbung in der Sauerstoffknallgasflamme sich gut bewährte, zeigte sich nach einigen Versuchen,

daß auf diese Weise in der Chlorflamme die nötige Lichtstärke nur schwer erzielt werden konnte. Dazu kam, daß bei dieser die ganze Versuchsanordnung schwerer zugänglich war, ein Nachregulieren des stark erhitzten Ofens im Chlorhäuschen Schwierigkeiten machte und eine beginnende Verstopfung gegebenen Falles nicht noch rechtzeitig vermieden werden konnte. Aus diesen Gründen wurde es nötig, eine andere Vorrichtung zur Flammenfärbung herzustellen. Die üblichen Methoden eine Salzlösung des zu untersuchenden Stoffes in die Flamme zu blasen, war hier nicht anwendbar, da unter Vermeidung von Sauerstoff gearbeitet werden mußte. Es



Figur 1.

blieb daher nichts anderes übrig, als das feste Salz in die Flamme zu bringen. Meist geschieht dies, indem das pulverisierte Salz auf Asbeststreifen oder Kohlenstiften oder auch mittels sogenannter „Zigaretten“ eingebracht wird. Hierbei ist aber stets eine Nachregulierung und ständige Überwachung nötig, auch wird die Flamme durch den hineinragenden Haltekörper leicht gestört. Ich schritt daher zur Konstruktion einer automatisch wirkenden Vorrichtung, die nach mehrfachen Versuchen schließlich folgende Gestalt erhielt (siehe Figur 1). An einem elektrischen Wecker wurde der Teil, an dem die Glocke sitzt, entfernt. Auf der Rückseite wurde ein Stab (*a*) angebracht, an dem der Wecker in horizontaler Stellung an einem Stativ befestigt werden konnte. Nach der entgegengesetzten Rich-

tung ragte ein starkes Messingband (*b*) über das Gehäuse hinaus und trug an seinem Ende einen durch eine Schraube (*e*) zusammendrückbaren Ring (*c*). In diesen war ein knieförmig gebogenes Glasrohr (*f*) von ca. 20 mm lichter Weite hineingeklemmt. Am unteren Ende war das Rohr schräg abgeschnitten und mit einer Art Ausflußlippe versehen; über das obere aus dem Ring hervorragende Ende wurde eine Flasche mit konischem Hals gestülpt, deren Boden abgesprengt war. Die beiden Klemmen (*hh*) dienen zur Stromzuführung für das Klopferwerk, das den Klöppel (*i*) in Bewegung setzte, der an das Glasrohr anschlug; er war mit Gummi überzogen, um ein Zertrümmern des Glases zu verhindern. Das Messingband (*b*) war in kleinem Bereiche um die Schraube (*1*) drehbar, um das Rohr in die geeignete Stellung, die die Schraube 2 zu fixieren erlaubte, zum Klöppel zu bringen. Der ganze Apparat wurde nun derart an die horizontalstehende Flamme gebracht, daß die Lippe (*k*) sich dicht über derselben nahe der Brenneröffnung befand. Das pulverisierte Salz wird nun in den Behälter (*g*) geschüttet und der Klopfer in Bewegung gesetzt. Das Salz gleitet dann langsam unten in die Flamme, während es oben allmählich nachstürzt. Falls die Mengen, die in die Flammen gelangen, zu groß oder zu klein sind, so läßt sich dem leicht abhelfen durch eine Drehung des ganzen Schüttlers um die Stange (*a*), wodurch sich die Neigung des unteren Röhrenteils gegen die Horizontale verändert.

Die hier beschriebene Vorrichtung hat den großen Vorzug, daß ein Verstopfen ausgeschlossen ist. Anfänglich hatte ich ebenfalls unter Verwendung eines Klopfers ein trichterförmiges Gefäß mit vertikal nach unten gehender Öffnung versucht, in ähnlicher Weise wie Börsch¹²⁾ es verwendet hat, deren Arbeit mir erst später bekannt wurde, doch ist ein Verstopfen hier fast unvermeidlich, zumal da viele Salze sehr hygroskopisch sind, und insbesondere bei der Chlorflamme die entstehenden Salzsäuredämpfe in die Trichteröffnung dringen und ein Sicherniederschlagen der Luftfeuchtigkeit verursachen.

Unter der Flamme kann das Pulver wieder aufgefangen werden, doch ist dasselbe nur mit Vorsicht noch einmal zu verwenden, da beispielsweise die Chloride in der heißen Knallgasflamme schnell Chlor verlieren.

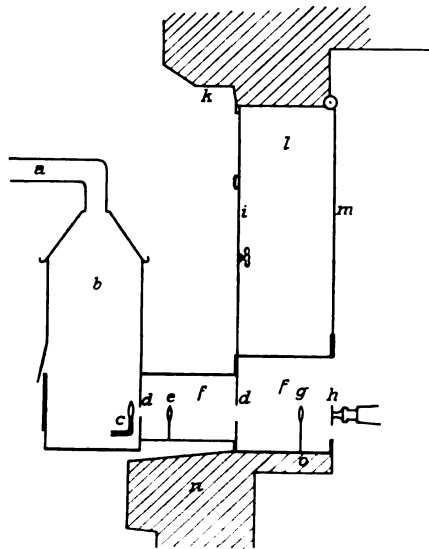
Zum Schlusse muß ich noch erwähnen, daß sich bei Calcium-, Nickel- und Kobaltnitrat diese Schüttelvorrichtung weniger gut verwenden ließ. Sie lassen sich nämlich nur schwer pulverisieren und

ballen sich außerordentlich leicht zusammen. Calciumnitrat, das in der Flamme schmilzt, wurde daher auf ein kleines rinnenförmig gebogenes Platinblech, das schräg nach unten geneigt war und mit seiner untersten Ecke in die Flamme ragte, gebracht. Das schmelzende Nitrat tropfte dann langsam in die Flamme. Nickel- und Kobaltnitrat hielt ich auf Kohlenstäbchen direkt in die Flamme hinein.

§ 4. Das Chlorhäuschen.

Zur Erzeugung der richtigen Chlorknallgasflamme bedarf es beträchtlicher Chlormengen. Die außerordentliche Schädlichkeit dieses Gases, insbesondere auch für die Apparate, sowie auch des Verbrennungsproduktes, der Salzsäure, machte es nötig, besondere Vorsichtsmaßregeln zu ergreifen, um so mehr, als es sich bei spektrophotographischen Untersuchungen meist um langdauernde Expositionen handelt. Es wurde daher eine Einrichtung getroffen, wonach die Chlorflamme außerhalb des Versuchszimmers sich befand. Dieses besitzt zwei Fenster und liegt im Erdgeschoß. Vor eines derselben wurde draußen möglichst nahe ein Holzhäuschen errichtet von 100 cm Höhe, 65 cm Breite und 50 cm Tiefe. In der von dem Fenster abgewendeten Breitseite befand sich eine Tür, an die sich nach oben ein Ausschnitt von 30×15 cm Größe anschloß. Dieser wurde durch zwei Linoleumlaschen verschlossen. Das Dach (Höhe 25 cm) war mit Blei gedeckt, was durch die Chlor- und Salzsäuredämpfe trotz der Luftfeuchtigkeit nur wenig angegriffen wird. Ein Abzugsrohr war oben am Dachfirst angebracht. Die dem Fenster zugekehrte Seite des Häuschens war mit einem kreisrunden Loch von 4 cm Durchmesser versehen, das durch eine eingekittete Quarzplatte verschlossen war. Außerhalb des Häuschens, anschließend an das Quarzfenster, folgte ein lichtdichter Gang, der mittels eines Blechkastens von 24×38 cm rechteckigem Querschnitt bis dicht an das Fenster hergestellt war. Der Blechkasten konnte seitlich geöffnet werden, um die Kondensorlinse in den Strahlengang zu bringen. In die Fensterscheibe war ein großes, kreisrundes Loch geschnitten, das mit einer aufgekitteten Glasscheibe verschlossen wurde. Im Innern des Zimmers war der lichtdichte Gang durch ein über ein Gestell gespanntes schwarzes Tuch bis zum Rande der Fensternische fortgesetzt, wo er an der Öffnung eines Holzladens endigte, der zusammen mit dem Rouleau die Fensternische nach dem Zimmer abschloß. Auf diese Weise war ein lichtdichter Gang

vom Innern des Häuschens bis zum Zimmer hergestellt, ohne daß man befürchten mußte, daß schädliche Gase eindringen könnten, da alles auf das Sorgfältigste verkittet war. Im Innern des Häuschens fand nun der Brenner Platz. Das Chlorgas wurde aus einer Stahlflasche mit flüssigem Chlor, wie man es im Handel erhält, entnommen. Die Chlorbombe befand sich ebenfalls der Vorsicht halber im Freien, während eine Glasrohrleitung gestattetete, aus einer im Zimmer befindlichen Bombe Wasserstoff zum Brenner zu leiten.



Figur 2. Maßstab 1 : 40.

- | | | |
|-------------------------------|--------------------------------|------------------------------|
| <i>a</i> Abzugsrohr | <i>ff</i> lichtdichter Gang | <i>l</i> innere Fensterliche |
| <i>b</i> Chlorhäuschen | <i>g</i> zweite Kondensorlinse | <i>m</i> Rouleau |
| <i>c</i> Flamme | <i>h</i> Kollimator | <i>n</i> äußere Fensterbank |
| <i>d</i> Diaphragmen | <i>i</i> Fensterscheibe | <i>o</i> innere „ |
| <i>e</i> erste Kondensorlinse | <i>k</i> äußere Fensterliche | |

Der Brenner wurde nun so nahe wie möglich an das Quarzfenster gerückt und die Flamme in horizontaler bzw. schräg nach aufwärts gerichteter Stellung erzeugt. Die oben beschriebene automatische Schüttelvorrichtung wurde nun in das Häuschen gebracht und mittels einer vom Zimmer, sowohl wie auch außen einzuschaltender Stromzuführung betätigt. Der jeweils benutzte Spektralapparat wurde bis an die Fensterbank auf dem Fahrtisch herangeschoben. Das Licht der Flamme fiel durch das erste Quarzfenster, wurde durch eine große Kondensorlinse von 17 cm Brennweite und

100 mm Öffnung, die nach guter Zentrierung innerhalb des Blechganges befestigt wurde, nahezu parallel gemacht, passierte die Glasplatte des Fensters und wurde schließlich durch eine zweite große Linse (22 cm Brennweite u. 110 mm Öffnung) zu einem Bilde auf dem Spalt vereinigt. Auf diese Weise erzielt man eine in Betracht der nicht ganz geringen Länge des Strahlenganges (insgesamt 110 cm Lichtquelle-Spalt) gute Lichtstärke. Im Falle des Quarzspektrographen wurden natürlich die Glaslinsen entfernt und an Stelle der verschließenden Glasplatte eine solche mit Quarzfenster gesetzt. Als Kondensorlinsen dienten die beiden oben (S. 289) angegebenen, die auf der optischen Bank des Apparates befestigt wurden.

Die genaue Einstellung der Flamme war einigermaßen mühsam, sie geschah so, daß anfänglich nur eine Wasserstoffflamme erzeugt wurde, die durch hineingebrachtes Kochsalz gefärbt und hiermit die Einregulierung vorgenommen wurde. Um auf einen bestimmten Punkt der Flamme einstellen zu können, erwies es sich als praktisch, einen Platindraht in der Flamme zum Glühen zu bringen und dessen scharfes Bild auf dem Spalt zu entwerfen. Erst dann wurde das Chlor zugelassen, wodurch sich die zischende Knallgasflamme ausbildet, und die Schüttelvorrichtung in Tätigkeit gesetzt. Ein Nachfüllen des Salzes und etwaiges Regulieren wurde unter Zurückklappen der Linoleumflaschen vorgenommen. Die Türe blieb im allgemeinen während einer Exposition geschlossen. Es zeigte sich, daß sich unter diesen Umständen auch am Tage Aufnahmen machen ließen, ohne daß irgendeine störende Einwirkung des Tageslichtes sich geltend machte; selbstverständlich war das Zimmer stets vollständig verdunkelt.

Nach einer Reihe von Versuchen — insbesondere bei längeren Expositionszeiten — zeigte es sich, daß die immerhin beträchtlichen bei der Verbrennung entstehenden Salzsäuremengen keinen genügenden Abzug durch den Schornstein fanden. Es machte sich dies überaus unangenehm geltend, wenn man zum Zwecke der Regulierung die Klappen öffnen und überhaupt nahe an das Häuschen heran mußte. Da dies aber durchaus nicht zu vermeiden war, und nach längeren Versuchen bei ungünstiger Windrichtung sich die Wirkung des Chlor- und Salzsäuregases auf Augen und Lunge bemerkbar machte, so mußte dem abgeholfen werden. Zu diesem Zwecke wurde eine Ventilatorvorrichtung angebracht. Das Abzugsrohr, das rechtwinklig umgebogen war, wurde bis auf 6 m verlängert und endigte in einem großen Trichter aus Zinkblech, dessen weite

Öffnung ein sogenannter „Wandfächer“, durch einen kleinen Elektromotor in Gang zu setzen, abschloß. Trichter wie Ventilator waren an einem stabilen Holzgerüst aus Vierkanthölzern montiert. Der Motor wurde mit einer Spannung von 220 Volt und 45 Watt betrieben, wobei der Ventilator 32 cbm pro Minute bewegen soll. Jedenfalls erwies sich die Saugwirkung als völlig hinreichend. Da der, allerdings gut eingekapselte, Motor innerhalb des Trichters liegt, so kamen anfänglich infolge der sich niederschlagenden Säure häufig Kurzschluß über das Gehäuse und sonstige Störungen vor; nachdem aber alle Ritzen und Schraubenlöcher, besonders aber die Stromzuführungsklemmen sorgfältig mit Marineleim zugegossen waren, funktionierte der Ventilator ohne Störung.

§ 5. Verschiedenes.

Es erübrigt noch, einige Vorrichtungen zu erwähnen, die sich gut bewährten. Als Brenner wurden ausschließlich (sowohl für die Sauerstoff- wie auch die Chlorflamme) sogenannte „Schweißbrenner“ der Wasserstofffabrik Griesheim-Elektron, Bitterfeld, verwandt. Ein solcher hat den großen Vorzug, daß die beiden Gase in einer besonderen Mischkammer sich vereinigen und auf diese Weise ein vollkommenes und fertiges Gemisch in die Flamme gelangt. Der Brenner war aus Messing hergestellt. Um nun bei der Chlorflamme Verunreinigungen, insbesondere durch das Kupfer, auszuschließen, wurde oben in die Brennerdüse ein Platinröhrchen von 1 mm lichter Weite eingesetzt, so daß die Flamme mit Messing überhaupt nicht in Berührung kam.

Um zu vermeiden, daß im äußeren Teil der Chlorflamme der Wasserstoff mit dem Luftsauerstoff verbrennt, wurde noch ein Chlormantel um die fertige Flamme auf folgende Weise erzeugt: Über die Brennerdüse wurde ein kurzes weites Messingrohr mit seitlichem Ansatz gesteckt, in welches Chlorgas eingeleitet wurde. Dieses strömte in großer Menge aus dem weiten Rohre aus und umhüllte so vollständig die eigentliche Flamme auch bei schräger Stellung derselben, welche sich wegen des Schüttelapparates nötig machte.

Für beide Chlorleitungen (Brenner und äußerer Mantel) wurde das Chlorgas derselben Bombe, die flüssiges Chlor enthielt, entnommen. Hinter dem Hauptventil war eine Abzweigung hergestellt. Die eine Leitung war mit einem gewöhnlichen Schraubenventil versehen. Für die andere, die Brennerzuführung, wo unbedingt eine Feinregulierung nötig ist, wurde nach mehrfachen Versuchen ein

besonderes Ventil konstruiert. Es mußte darauf Bedacht genommen werden, jedenfalls zu vermeiden, daß das Chlorgas mit den Schraubenteilen des Ventils in Berührung kommt. Diese werden sonst mit der Zeit stark angegriffen, passen nicht mehr genau, und eine exakte Regulierung wird bald unmöglich. Aus diesem Grunde waren die Schraubenteile von den Hohlräumen, durch die das Chlor hindurchströmte, mittels Lederplatte abgeschlossen. Das Ventil wirkte nach Art eines Wattedropfenverschlusses. In den Kanal wurde zwischen zwei massive Messingzylinderchen ein etwa 15 mm langes Stück Kapillardruckschlauch, der der Länge nach aufgeschlitzt war, bequem passend eingeschoben. Durch die Regulierschraube des Ventils konnte dieser Kautschuckverschluß allmählich zusammengedrückt werden, wodurch das ausströmende Gas mehr und mehr abgesperrt wurde. Diese Vorrichtung erwies sich als gut brauchbar, falls nur häufig das Schlauchstückchen erneuert wurde.

III. Beobachtungen und Messungen.

§ 6. Allgemeines.

Mit den beschriebenen Apparaten und Vorrichtungen wurden nun die Versuche durchgeführt. Es braucht kaum bemerkt zu werden, daß die endgültige und zweckmäßigste Form derselben erst nach einer großen Reihe von Vorversuchen gewonnen wurde. Anfänglich schien es überhaupt, als würde sich eine photographische Fixierung der Spektren in der Chlor-Wasserstoffflamme nicht durchführen lassen. Die Lichtstärke ist an und für sich bei Flammen nicht groß, für die Chlor-Wasserstoffflamme gilt das noch in besonderem Maße. Will man insbesondere vermeiden, daß ein Teil des Wasserstoffes mit dem Sauerstoff der Luft verbrennt, so ist man genötigt, Chlor im Überschuß zuzuführen; auf diese Weise wird aber die Flammentemperatur beträchtlich herabgesetzt und damit natürlich die Leuchtfähigkeit empfindlich geschwächt. Dieser Nachteil macht sich erst recht geltend bei allen derartigen Versuchen, wo zur Erzeugung oder Verstärkung der Chlorspektren in die Sauerstoffflammen Chlorgas oder Salzsäure mit eingeführt wird, wie es etwa Lecoq des Boisbaudran tat. Hierdurch wird sicherlich die Temperatur ganz wesentlich verändert. Um dies zu vermeiden — andererseits aber doch den Sauerstoff der Luft nach Möglichkeit auszuschließen —, wurde mittels der oben beschriebenen Vorrichtung am Brenner noch ein äußerer Chlormantel um die Flamme erzeugt.

Man kann hierbei nach Belieben möglichst viel Chlor zuleiten, ohne eine Herabsetzung der Flammentemperatur befürchten zu müssen. Auf diese Weise gelingt es bei Benutzung der Flammenfärbung mittels des Schüttelapparates relativ sehr lichtstarke Flammen zu erzeugen. Der Quarzspektrograph lieferte bei etwa 5—10 Minuten langer Expositionszeit gute Negative für das sichtbare Spektrum und Andeutungen der Banden im Ultraviolett. Um diese letzteren kräftig zu erhalten, wurden die Expositionszeiten bis zu etwa 70 Minuten ausgedehnt. Wesentlich schwieriger gestaltet sich die Sache bei Benutzung des Gitterspektrographen. Die ersten Versuche schlugen zunächst fehl, oder die erhaltenen Spektumbilder waren zu schwach und unvollständig. Erst die Benutzung möglichst großer Kondensorlinsen, die Verringerung des Abstandes: Lichtquelle-Spalt, soweit es die Versuchseinrichtung überhaupt zuließ, und vor allem die Ausdehnung der Expositionsdauer auf 2—3 Stunden führten zum Ziele. Mit derartigen Dauerversuchen häufen sich die Schwierigkeiten ganz beträchtlich. Die große Menge der Verbrennungsprodukte und des unverbrannten Chlorgases machen sich sehr unangenehm bemerkbar. Auch ist natürlich die Möglichkeit irgendwelcher Störungen groß, und der Verbrauch an Material für die Flammenfärbung nicht unbeträchtlich. Anfänglich machte sich auch die Inkonstanz der Wirkung des Ventils an der Chlorbombe störend geltend, bis schließlich durch Verwendung des oben angegebenen komplizierteren Ventils dauernd gleichmäßiger und gut regulierbarer Zufluß des Chlors erreicht war.

Von den zu untersuchenden Spektren wurden selbstverständlich mehrfache Aufnahmen gemacht, von denen die besten zur Ausmessung verwendet wurden. Diese geschah mit einem Zeisschen Komparator, bei dem eine möglichst geringe Vergrößerung benutzt wurde. Es ist dies bei dem verwaschenen und unscharfen Charakter der in Frage kommenden Banden unbedingt nötig. Vielfach wurden — da ein anderes Ausmessen nicht möglich war — die Banden bei Betrachtung mit bloßem Auge oder einer schwachen Lupe durch Nadelstiche anpunktiert und hiernach mit dem Komparator ausgemessen. Nach alledem ist eine große Genauigkeit der Meßresultate nicht zu erwarten. Die Fehler dürften bisweilen einige Angström erreichen, doch sind sie oft wohl im Bereich der Zehntel liegend anzunehmen. Immerhin glaube ich im langwelligen Spektralgebiet mit dem Gitterspektrographen eine größere Genauigkeit erzielt zu haben, wie frühere Beobachter.

Ich lasse noch eine Zusammenstellung der in den Tabellen benutzten Abkürzungen folgen:

Abkürzungen.

A.	= Ausläufer: ungefähr Anfang oder Ende einer Bande
Max.	= Maximum
Mi.	= Mitte
K. R.	= Kante nach Rot
K. V.	= Kante nach Violett
schw.	= schwach
s. schw.	= sehr schwach
g. schw.	= ganz schwach, kaum mehr sichtbar
st.	= stark
u.	= unscharf
sf.	= scharf
z. sf.	= ziemlich scharf
schm.	= schmal

Die hier benutzte Intensitätsbezeichnung ordnet sich der zehnstufigen Intensitätsskala etwa folgendermaßen ein:

1. ganz schwach, 2. sehr schwach, 3. schwach, 4. ziemlich schwach, 5. ohne besondere Bezeichnung, 6. ziemlich stark, 7. u. 8. stark, 9. u. 10. sehr stark.

Die mit römischen Ziffern bezeichneten Plattennummern beziehen sich auf den Quarzspektrographen, die mit arabischen auf den Gitterspektrographen.

§ 7. Die Temperatur der Chlorflamme.

Bisher ist die Chlorwasserstoffflamme stets so erzeugt worden, daß die beiden Gase erst in der Flamme selbst sich mischen und meist auch nur unter geringem Drucke ausströmen. Dadurch trägt die Flamme mehr den Charakter der Bunsenflamme und ihre Temperatur dürfte auch nur wenig höher sein. Der von mir benutzte Brenner bringt schon vor der Entzündung ein vollständiges Gemisch beider Gase zustande, das unter starkem Drucke ausströmt. Auf diese Weise bildet sich erst die richtige Knallgasflamme unter lautem Zischen aus. Ihre Temperatur ist beträchtlich höher wie die der Bunsenflamme. Mir schien es von Interesse, die ungefähre Feststellung derselben zu versuchen. Eine Verwendung von Thermo-Elementen war ausgeschlossen, da Platin in dieser Chlorflamme sofort schmilzt. Es blieb also nur das optische Pyrometer übrig. Ein Nernststift wurde in die Flamme gebracht und dessen Tempe-

ratur mittels eines Pyrometers nach Hollborn und Kurlbaum gemessen. Die Abweichung dieser von der wahren Flammentemperatur ist durch drei Umstände bedingt:

1. Die Störung der Flamme durch den hineingebrachten Fremdkörper.

2. Die Wärmeableitung nach außen.

3. Der Energieverlust durch Strahlung.

Punkt 1 macht sich vor allem bei geringen Dimensionen der Flamme bemerkbar, da die Größe meiner Chlorflamme beträchtlich kleiner war, als die vergleichsweise benutzte Bunsen- und Sauerstoff-Knallgasflamme, so halte ich eine Korrektion der in der Chlorflamme gemessenen Temperatur des Nernststiftes um 20% für angebracht.

Punkt 2 glaube ich in Anbetracht der schlechten Wärmeleitfähigkeit des Stiftes vernachlässigen zu dürfen.

Punkt 3 ist zweifellos, insbesondere bei den hohen Temperaturen, von ausschlaggebender Bedeutung. Ich habe daher versucht, folgendermaßen dem Strahlungsverluste Rechnung zu tragen:

Sei t die absolute Meßtemperatur des Nernststiftes, T die absolute Flammentemperatur, so ist der Verlust durch Ausstrahlung:

$$V = \alpha t^4$$

die dem Stifte zugeführte Wärmemenge

$$U = \beta(T - t).$$

Gleichgewicht ist vorhanden, wenn

$$V = U \text{ also } \alpha t^4 = \beta(T - t)$$

oder

$$T = t + \frac{\alpha}{\beta} \cdot t^4$$

Das Glied $\frac{\alpha}{\beta} \cdot t^4$ erscheint also als Korrektionsglied. Der Faktor $k = \frac{\alpha}{\beta}$ ist zunächst unbekannt. Für die Bunsenflamme jedoch ist er zu berechnen, da wir die wahre Flammentemperatur kennen. Aus den Untersuchungen von Hans Schmid¹³⁾ u. a. ergibt sich ein Wert von $T = 1700^\circ \text{C}$. Meine Beobachtungen ergaben in dieser Flamme für die Meßtemperatur des Nernststiftes $t = 1180$, hieraus berechnet sich $k = 1,17 \cdot 10^{-10}$. Wir müssen nun noch berücksichtigen, daß k für verschiedene Flammen nicht dasselbe ist, und zwar beruht das auf einer Verschiedenheit der Größe β , diese hängt zweifellos von der Strömungsgeschwindigkeit der Flammengase ab; in erster Annäherung darf man vielleicht β proportional mit der Strömungsgeschwindigkeit ansetzen, die für

meine Knallgasflammen etwa 4 mal größer war, als für die Bunsenflamme (255 Liter pro Stunde), d. h.:

$$k' = \frac{k}{4} = 0,29 \cdot 10^{-10}$$

mittels dieses Wertes erhält man folgende Tabelle:

Flamme	Meßtemperatur	Wahre Flammentemp. C°
Chlor-Wasserstoff	(1800)	2340
Sauerstoff-Wasserstoff	2250	3420

Auch der Vergleich der Verbrennungswärmen führt zu ähnlichen Werten. Die Verbrennungswärme von Chlor und Wasserstoff beträgt etwa 75% von der bei Sauerstoff und Wasserstoff (bezogen auf gleiche H-Mengen); man sieht, daß die Temperaturen ungefähr in diesem Verhältnisse stehen. Schließlich will ich noch hervorheben, daß selbst ein Platindraht von 0,5 mm Durchmesser fast momentan in der Chlorflamme schmilzt, danach ist also die Temperatur auf beträchtlich über 2000° C zu schätzen. Alles in allem glaube ich, daß mit 2300—2400° C die Temperatur der Chlorknallgasflamme angesetzt werden muß, also 700° höher, als die der Bunsenflamme. — Ich möchte aber hier noch ausdrücklich betonen, daß die vorstehende Berechnung durchaus nicht den Anspruch auf eine genaue Feststellung macht.

Kapitel I.

Die Erdalkalien.

A. Calcium.

§ 8. Allgemeines.

Die mit Calcium gefärbte Sauerstoffflamme gibt ein gelb-rotes, etwas ins Weißliche gehendes Licht. Die Chlorflamme hingegen hat eine viel rötlichere und gesättigtere Färbung. Der Grund hierfür liegt, wie wir unten sehen werden, an dem Verschwinden der grünen Bande bei $\lambda = 5535$ sowie der Orangebande bei $\lambda = 6035$ usw. Ich habe einige Versuche auch in der Weise angestellt, daß ich die Chlorflamme mit metallischem Calcium (unter Verwendung des elektrischen Ofens) färbte, ich erhielt dasselbe Spektrum. Für die endgültigen Aufnahmen wurde Calciumchlorid benutzt. Da dieses sehr hygroskopisch ist, so zeigten sich bei feuchtem Wetter nach langen Expositionszeiten Störungen in der Funktion des Schüttelapparates, doch konnte durch Auswechseln desselben der

Versuch fortgesetzt werden. Die Sauerstoffknallgasflamme wurde auf drei verschiedene Weisen untersucht; bei Färbung mit metallischem Calcium, mit Calciumnitrat und Calciumchlorid. Irgendwelcher Unterschied ist mit dem Auge nicht zu bemerken. Bei Verwendung von Calciumnitrat ist die am wenigsten intensive Lichtstärke vorhanden.

§ 9. Ausmessung und Beschreibung der Spektren.

Im nachfolgenden stelle ich das ganze für Calcium gewonnene Zahlenmaterial zusammen, um es nachher im Zusammenhange zu besprechen.

Zunächst die mit dem Gitterspektrographen erhaltenen Resultate:

Tabelle 1.¹⁴⁾

Calcium metallisch in Sauerstoffflamme.

(Tafel I, 2.)

(Platte 18)

Mitscherlich	Lecoq	Eder u. Valenta	Hartley I	Hartley II	λ	Intensität u. Charakter; Bemerkungen	Nr.
657- 638	6499- -6382	6442		6468- -6394	6512	A.	1
					6461	Max. st. verwaschene Bde.	2
633- 605	6275 6191	6265	6253- 6116	6346- 6122	6368	A.	3
					6318	A.	4
					6256	Max. s. st. verwaschene Bde.	5
					6098	A.	6
605- -596	6044- -5985	5983		6062	6035,2	z. sf. K. R. z. schw.	7
					6021,0	schw. K. R. } auf konti-	8
					6008	schw. K. R. } nuierlichem	9
					5985,8	schw. K. R. } Hinter-	10
					5972	g. schw. K. R. ? } grunde	11
					5957,5	schw. K. R.	12
					5774	g. schw. Bde.	13
					5744	K. V. (?) schw.	14
556- -550	5570- -5504	5543 5517	5598- -5485	5578- -5514	5617	A.	15
					5578	schw. K. V.	16
					5568	u. schw. K. V. (?)	17
					5547	Max. s. st. (K. V.?)	18
					5535,6	A.	19
					5494		

Das durch Calciumnitrat hervorgebrachte Spektrum unterscheidet sich in nichts Wesentlichem von diesem, so daß ich Zahlen nicht anzugeben brauche und die Beschreibung zugleich mit der des Calciummetallspektrums zusammenfasse (die Nummern beziehen sich auf die der Tabelle 1): (1—3) in beiden Spektren gleich, von mittlerer Intensität, sehr breit und von ganz diffussem Charakter. Bis zur nächsten Bande (4—6) leitet eine leichte Aufhellung über.

(4—6) sehr stark, im Metallspektrum mit besonders kräftigem Maximum, das innerhalb der sehr breiten, diffusen Bande entschieden mehr nach Rot zu liegt. Die Bandengruppe (7—12) zeigt im Metallspektrum deutliche Auflösung, so daß ca. 4 Kanten sichtbar werden. Im Nitratspektrum sind sie bis auf die erste Kante nur ganz schwach angedeutet. (13—14) erscheint beim Nitrat auffallenderweise intensiver, auch schließt sich hier nach kürzeren Wellenlängen zu eine deutliche, wenn auch schwache Aufhellung an, bis zur Bande (15—19). Während diese im Metallspektrum sehr stark Intensität besitzt (obgleich im ganzen diffus), auch Spuren von Auflösung angedeutet sind, hat sie im Nitratspektrum ein weniger prägnantes Maximum. Die Breite der gesamten Bande erscheint durch schwache Ausläufer nach beiden Seiten hin vergrößert. Im Nitratspektrum folgen noch zwei äußerst schwache diffuse, aber schmale Banden, die wir im Metallspektrum vermissen.

Tabelle 2. Calciumchlorid in Sauerstoffflamme.

(Tafel I, 3.)

(Platte 39.)

λ	Intensität u. Charakter	Bemerkungen	Nr.
6506	A.		1
6457	st. Max.		2
6371	A.		3
6347	schw. Max.		4
6336	g. schw. K?	hier stört die Oxydbande sehr	5
6319	u. K. R.		6
6249	st. Max.	durch die folgenden Banden ist die Fixierung sehr erschwert	7
6218	linienartig g. schw.	an der äußersten Grenze der Sichtbarkeit	8
6209,0	s. sf. K. R.	schwer zu sehen	9
6190	linienartig g. schw.	an der äußersten Grenze der Sichtbarkeit	10
6181,7	s. sf. K. R.	schwer zu sehen	11
6074	linienartig schw.	auf kontinuierlichem Grund	12
6066	"		der Ausl. der Oxydb.
6048	"		14
6034,8	st. K. R. z. sf.	auf kontinuierlichem Grunde	15
6022	schw. K. R.		16
6010	schw. K. R.		17
5987	schw. K. R.		18
5935	st. Max.		19
5810	u. K. V. z. st.		20
5786	schw. K. V.?		21
5733	A.		22
5720	s. schw. K. V.		23
5599	A.		24
5535	s. st. Max.		25
5476	A.		26
5432	g. schw. Mi.		27
5376	g. schw. K. V.?		28

Tabelle 3.¹⁴⁾
Calcium in Chlorflamme.

(Tafel I, 4 u. 5.)		(Platte 21 u. 22.)					
Mit- scher- lich	Lecoq	Eder u. Valenta			λ	Intensität u. Charakter	Nr.
	6348	6349	Lecoq in	Kirchhoff	6349	u. K. R. schw.	1
			Funke nach	in Funken-			
628	6310	6322	Chloridlö- sung 2 Lin	linien	6321	u. K. R. schw.	2
623	6202- -6181	6202	6220		6221,9	s. sf. schmallinienartig (K.?) s. schw.	3
			6191	6206,7	6211,0	sf. s. st. K. R.	4
		6183		6193,7	6191,7	s. sf. schmallinienartig (K.?) s. schw.	5
	6068	6069		6177,2	6183,4	sf. s. st. K. R.	6
	6044	6044			6074,4	schmallinienartige Bde. schw.	7
593	5933	5934			6065,6	"	8
	5817	5816			6048,8	"	9
					5936	Max. s. st. Bde. z. schm.	10
					5812	schw. K. V.?	11
					5800	g. schw. zweifelhaft	12

Die Betrachtung des Spektrums zeigt im äußersten Rot zwei verwaschene Banden (1 u. 2), die offenbar Andeutungen von Kanten nach Rot besitzen. Nach einem größeren Dunkelraum folgen zwei sehr intensive Banden (4 u. 6) mit scharfen Kanten nach Rot. Jeder dieser ist eine ganz schmale scharfe Kante (linienartig) (3 u. 5) vorgelagert. Diese sind in der mit Sauerstoff brennenden Flamme durch eine sehr starke Bande überdeckt, und falls man von ihrer Existenz nichts weiß, wohl kaum zu erkennen. Jedenfalls sind sie in der Flamme von bisherigen Beobachtern, soviel mir bekannt, nicht gesehen worden. Nach einer breiten Lücke folgen dann drei ganz schwache Banden (7, 8, 9), die fast wie unscharfe Linien aussehen, die beiden ersten näher aneinander, die dritte in etwa doppeltem Abstände. Es ist bemerkenswert, daß sie sich von fast dunklem Hintergrunde abheben. In einigem Abstand folgt dann die intensive Bande (10) mit mehr ausgeprägtem Maximum und diffusen Ausläufern nach beiden Seiten, von denen der nach Violett sich fast bis zur D-Linie erstreckt; jenseits dieser liegt noch eine schwache Bande (11) mit undeutlicher Kante nach Violett.

Für das kurzwellige Spektralgebiet lieferte der Quarzspektrograph folgendes:

Tabelle 4. Calcium metallisch in Sauerstoffflamme.
(Tafel II, 1.) (Platte XXXII.)

Eder u. Valenta ¹⁵⁾	Olmsted ¹⁶⁾	Auerbach ¹⁷⁾	λ	Intensität und Charakter; Bemerkungen	Nr.
			4580	Mi. g. schw. Bde.	1
			4559	Kn. V. schw. undeutlich	2
4550			4549		3
			4533		4
4515			4517		Mi. g. schw. Bde.
			4501	Andeutung einer Bde.	6
4465		4435			
4435	4403,2		4403	Kn. V. z. st. gut ausgebildet	7
4396	4384		4385		8
4362	4368		4367		9
	4352		4352		10
	4337				
4324	4311				
4294					
4257			4204	K. V. z. schw.	11
4159	4204,4				
4122	4124		4127	K. V. schw. undeutlich	12
	4106,3		4105,6	Kn. V. s. st.	13
4084	4084,6	4085	4084,3		14
	4068				
4042			4035	Andeutung einer Bde.	15
4002			4002,6	s. schw. Bd. (K. V.?)	16
3972	3968,4	3968	3968,9	K. V. s. st. aber durch Linie H. gestört	17
3942		3941			
3908	3896,1		3896	K. V. schw. Bde.	18
3880	3880		3883	K. V. g. schw.	19
			3873,2		20
	3858	3858	3857,2	K. V. z. schw.	21
			3859,9	K. V. z. schw.	22
3840	3833,9		3832,9	K. V. schw.	23
3815		3815			24
	3774,5		3774,4	K. V. st.	25
	3754,4		3754,1	K. V. z. schw.	26
3722			3714,8	Andeutung einer Bande	27
3687	3691,8	3693	3691,8	K. V. z. schw.	28
	3657,3		3657,4	K. V. st.	29
3644	3631,1				
3608	3590,0				
	3581,5		3585,8	g. schw. Bde. (K. V.?) durch kontin. Hintergrund f. verd.	30
3569	3564,5		3563,4		
	3556,6				
3531					
3494	3494,6	3495	3497,6	K. V. st.	32
	3472,3	3472,5	3473,0	K. V. st.	33
3463		3462			
3429	3428,8	3429	3432	g. schw. Andeutungen von Banden auf starkem kontin. Hintergrunde	34
	3408,6		3411		35
			3382		36
			3371,2		37
	3347,6		3346,5		38
			3314		39
	3286,4		3287,4	K. V. z. st.	40

Bei Verwendung von Calciumnitrat erhielt ich dieselben Banden; sie waren alle deutlich ausgebildet, wenn auch nicht so gut, wie bei Benutzung von Metall. Irgendwelche besondere Banden konnte ich nicht finden.

Sämtliche Banden von Tabelle 4 zeigt auch die mit Calciumchlorid gefärbte Sauerstoffflamme, außerdem jedoch noch im Bereich $\lambda = 4055$ und 3685 eine weitere Bandengruppe. Diese sind nicht immer aufgelöst, so daß ich mich darauf beschränken muß, häufig nur die Enden und Maxima zu messen.

Tabelle 5. Calciumchlorid in Sauerstoffflamme, die Chloridbanden im Ultraviolett.

(Tafel II, 2.)

(Platte XXXIV.)

λ	Intensität und Charakter; Bemerkungen	Nr.
4055	A. } z. schw. Bande unaufgelöst	1
4007	A. }	2
3995	A. } st. Bande unaufgelöst	3
3944	A. }	4
3925	A. }	5
3900	Max. } s. st. Bande unaufgelöst	6
3872	A. }	7
3838	Max. }	8
3830	K. V. } s. st. Bande	9
3826	K. V. st.	10
3819	K. V. st.	11
3765	K. V. s. st.	12
3740	K. V. st.	13
3733	K. V. st.	14
3728	K. V. st.	15
3725	K. V. z. st.	16
3719	K. V. z. st.	17
3695	} Undeutliches K. V. einer z. schw. Bande	18
3690		19
3685		20

Die Ausmessung und Erkennung dieser Banden — das muß hier ganz besonders betont werden, — ist durch die darüber gelagerten „Oxyd“-Banden und den sehr starken kontinuierlichen Hintergrund sehr erschwert und beeinträchtigt. Diese Übelstände fallen in der Chlorflamme natürlich fort. Trotzdem habe ich von einer vollständigen Ausmessung Abstand genommen, da bei dem Charakter der Banden auf diese Weise eine Identifizierung derselben mit denen von Tabelle 5, auf die es hier in erster Linie ankommt, schwer möglich ist.

Tabelle 6.
Calcium in Chlorflamme.

(Tafel II, 3.)

(Platte XXXI)

Tab. 5: Nr.		Nr.
1 u. 2	scheint schwach vorhanden zu sein	1
3 u. 4	deutlich	2
5, 6 u. 7	deutlich	3
3876}	schwache schm. Bande, gemessen die beiderseit. A.	4
3868}		5
8 u. 9	deutlich	6
3812}	st. Bande, vielleicht aus zwei kaum getrennten bestehend, gemessen die zieml. scharfen Grenzen auf beiden Seiten	7
3804}		8
12	vorhanden(?) zum mindesten in sehr veränd. Aussehen	9
3754}	st. zwei schm. z. sf. begrenzte Banden, die sich nahe zu berühren, es sind die Mi. derselben gemessen.	10
3747}		11
3693}	ebenso	12
3687}		13

Zum Schlusse dieses Paragraphen gebe ich noch eine Liste der in den verschiedenen Flammen beobachteten Calciumlinien.

Tabelle 7.
Calciumlinien in der

Sauerstoffflamme gefärbt mit			Chlorflamme
Metall	Nitrat	Chlorid	
4456}	4456}	4456}	—
4455}	4455}	4455}	—
4436}	4436}	4436}	—
4435}	4435}	4435}	—
4426	4426	4426	—
4319	4319	4319	—
4308	4308	4308	—
4303	4303	4303	—
4299	4299	4299	—
4290	4290	4290	—
4283	4283	4283	—
4227	4227	4227	4227
3969	3969	3969	—
3934	3934	3934	—
(3645)	3645	—	—
(3631)	—	—	—

§ 10. Diskussion der Spektren.

Zunächst hebe ich hervor, daß sich in keinem Falle irgendwelche Tatsachen ergeben haben, die auf ein Vorhandensein von

besonderen Nitratbanden hindeuten. Die Unmöglichkeit ihrer Existenz ist damit natürlich noch nicht erwiesen, da man annehmen könnte, infolge sehr schneller Dissoziation in der Flamme würde ihr Zustandekommen verhindert. Doch halte ich diesen Ausweg für unwahrscheinlich, gelingt es doch bei Benutzung des Chlorides, die Chloridbanden in beträchtlicher Stärke hervorzurufen, so daß selbst schwache Banden sichtbar werden. So müßte man wohl erwarten, Spuren von Nitratbanden, falls solche überhaupt vorhanden, konstatieren zu können.

Es wird sich des weiteren empfehlen, im Anschluß an die Tabellen die Gitteraufnahmen und die des Quarzspektrographen gesondert zu betrachten. In Tabelle 1 habe ich eine Reihe früherer Beobachtungen zum Vergleich herangezogen; ich entnehme die Zusammenstellung Kaysers Handbuch, Bd. V. Die Übereinstimmung meiner Zahlen mit den Vergleichswerten ist eine gute, wenn man bedenkt, daß letztere zum Teil aus Zeichnungen nach Okularbeobachtungen entnommen sind und meine Dispersion beträchtlich größer ist. Demzufolge zeigt auch die Bandengruppe (7—12) bei mir ein ganz anderes Aussehen. Ich erhalte dieselbe in Unterbanden aufgelöst und messe eine Anzahl von Kanten. Diese dürften wohl noch Köpfe von Banden sein, die ihrerseits noch nicht aufgelöst sind, wodurch sich auch der starke kontinuierliche Hintergrund erklären würde.

Ein völlig anderes Aussehen hat das Spektrum in der Chlorflamme (Tabelle 3). Man sieht, die Angaben Mitscherlichs sind recht unvollständig. Er hat selbst einige Hauptbanden gar nicht oder unvollständig gesehen. Obgleich nicht in der Chlorflamme gewonnen, sind die Resultate Lecoqs und Eders und Valentas schon weitgehender — allerdings sind auch bei ihnen gerade die ganz besonders interessanten Gruppen (3—6) und (7—9) undeutlich. Aus einem Vergleich von Tabelle 1 und Tabelle 3 ergibt sich, daß keine einzige Bande dem Spektrum in der Sauerstoffflamme und dem in der Chlorflamme gemeinsam ist. In diesem Sinne also kann man sagen, daß Calcium in diesen beiden Fällen ein vollständig anderes Spektrum ergibt. Auch der Charakter derselben ist sehr verschieden: in der Sauerstoffflamme treten äußerst verwaschene breite und auch kannelierte Banden (bzw. solche, die Andeutung von Kannelierung besitzen) auf. (Tabelle 1, 7—12, 16—18). In der Chlorflamme dagegen zeigen sich einerseits schmale Banden, andererseits solche, mit einzelnen ausgeprägten

Kanten; demzufolge erscheint das Spektrum mit kleiner Dispersion betrachtet, tatsächlich wie ein Linienspektrum und als solches beschreibt es auch Mitscherlich (s. Seite 281). Auch selbst bei der hier verwendeten größeren Dispersion erhält sich der linienartige Charakter des Spektrums an zwei Stellen: einmal bei $\lambda = 6074,4$; $\lambda = 6065,6$ und $\lambda = 6048,8$ (die beiden ersten sind bisher noch nicht getrennt gemessen worden), drei sehr schmale Banden etwa bei der hier benutzten Spaltbreite von der Breite einer D-Linie auf fast völlig lichtlosem Hintergrunde. Zweitens den beiden sehr starken Kanten 4 und 6 vorgelagert finden sich zwei äußerst schmale Banden oder Linien. Diese sind bisher in der Flamme überhaupt noch nicht beobachtet worden, nur Lecoq¹⁸⁾ hat sie im Funken nach Chloridlösung erhalten und zeichnet sie als ganz scharfe Linien. Ferner hat Kirchhoff¹⁹⁾ im Funkenspektrum an dieser Stelle einige Linien angegeben. Die eine identifiziert Kayser mit der von Lecoq und reiht sie in das Linienspektrum ein. Sonst sind diese Linien nirgends aufgeführt worden.

Erwähnen möchte ich noch, daß Meisenbach im Bogenspektrum von Calciumchlorid, das er mit großem Gitter untersucht, eine ganze schwache Bandengruppe erhält mit Kopf bei $\lambda = 6224,7$ endigend bei $\lambda = 6219$. Doch scheint er dieser Feststellung geringen Wert beizulegen, da er diese Zahlen nicht in seine Tabellen aufnimmt. Auch glaube ich kaum an eine Identität mit den unsrigen. Bei der enormen Intensität des Bogenspektrums treten naturgemäß eine große Anzahl von Banden auf, die sonst nicht sichtbar werden.

Aus Tabelle 2 können wir entnehmen, daß wir die Frage, ob der Kombination Metall-Chlorflamme ein besonderes Spektrum (in dem hier betrachteten Bereich) zukommt, mit nein zu beantworten. Denn in der Tat treten in der mit Chlorid gefärbten Sauerstoffflamme (Tabelle 2) dieselben Banden auf wie in der Chlorflamme (Ausnahmen bilden nur einige lichtschwache Banden, deren Nichtvorhandensein in der Chlorflamme ganz zweifellos auf Intensitätsunterschiede zurückzuführen ist). Tabelle 2 enthält im wesentlichen die Banden von Tabelle 1 und 3. Wir haben also ein Gemisch von beiden Spektren vor uns. Es zeigt sich hier sehr augenfällig, daß ein Teil der stärksten Chloridbanden in die breiten, verwaschenen Banden eingebettet ist. Hieraus erklärt sich die Schwierigkeit überhaupt, die Chloridbanden in der gewöhnlichen Sauerstoffflamme zu sehen und zu messen, und Einzelheiten sind daher bisherigen Be-

obachtern entgangen. Dazu kommt dann noch, daß, da das Chlorid in der Flamme sehr rasch Chlor verliert, die Chloridbanden nur ganz schwach auftreten, wenn nicht dauernd und schnell frisches Chlorid zugeführt wird, eine Bedingung, die bei vielen Methoden der Flammenfärbung nicht erfüllt ist. Wie wesentlich dieses ist, beweist am besten der Umstand, daß es mir selbst in der Knallgasflamme, wo man doch sehr starke Dissoziation anzunehmen hat, gelungen ist, die äußerst feinen Chloridbanden mit derartiger Intensität hervorzubringen, daß sie trotz der darübergelagerten breiten Banden noch zu sehen und ungefähr zu messen waren (Tabelle 2, Nr. 8—14).

Auf einen Umstand möchte ich hier ganz besonders hinweisen. Ich bemerkte schon oben, daß in der mit Metall (bzw. Nitrat) beschickten Sauerstoffflamme zwei ihrem Charakter nach gänzlich verschiedene Bandenarten vorkommen. Es fragt sich, ob sich diese auch durch ein verschiedenes Verhalten in der Chlorflamme unterscheiden. Ein Vergleich zeigt nun, daß zwar beide Bandenarten in der Chlorflamme völlig verschwinden, aber es offenbart sich doch ein ganz prinzipieller Unterschied: den breiten, verwaschenen Banden entsprechen nämlich in der Chlorflamme gewisse Banden, während an der Stelle der kannelierten Banden überhaupt keine Spektralerscheinungen auftreten.

Wir wenden uns nun dem kurzwelligen Teil des Spektrums zu (Tabelle 4—6). Zunächst einige Worte über das Metallspektrum Tabelle 4. Die Werte Olmsteds habe ich in aller Ausführlichkeit beigefügt. Man sieht, daß meine Zahlen die Olmstedschen in erfreulicher Weise bestätigen. Die vorhandenen Abweichungen erklären sich vollständig einerseits durch die geringe Dispersion meines Quarzspektrographen, bei dem eng aneinanderliegende Kanten nicht getrennt erscheinen. Andererseits ist in der Wasserstoff-Sauerstoff-Knallgasflamme das kontinuierliche Spektrum besonders kräftig ausgebildet, wodurch schwächere Banden leicht verdeckt werden. Das Auftreten einiger neuer Banden, die Olmsted nicht beobachtet hat, führe ich auf die höhere Temperatur meiner Flamme und die größere Lichtstärke meines Apparates zurück.

Die von Olmsted sehr abweichenden Resultate Eders und Valentas können, wie meine Tabellen beweisen, nicht auf Rechnung ihrer geringen Dispersion gesetzt werden, sind also zweifellos durch die Benutzung der Bunsenflamme begründet, wo die in Frage kommenden Banden, selbst bei enorm langen Expositionszeiten,

immer noch an der Grenze des Beobachtbaren liegen, so daß ihre Struktur nicht genügend erkannt werden kann und ihre Ausmessung unsicher bleibt.

Sämtliche eben erwähnten Banden bleiben in der Chlorflamme aus. Ferner hat sich hier ein sehr merkwürdiges Resultat ergeben: Tabelle 5 zeigt die Banden, die ich in der mit Calciumchlorid gefärbten Sauerstoffflamme neben den sonstigen Metallbanden erhalten habe. Überraschenderweise zeigt nun die Chlorflamme nicht vollständig dieselben Banden. Zwar liegen sie ungefähr in demselben Wellenlängenbereich, aber sie sind zum Teil deutlich verschieden, so daß man sie tatsächlich als neue Banden bezeichnen muß. Es sind das in Tabelle 6 Nr. 4, 6, 8 und 9. Bei direktem Nebeneinander beider Spektren ist der Unterschied sehr auffallend. Eine Täuschung erscheint ausgeschlossen. Ferner läßt sich mit ziemlicher Sicherheit sagen, daß eine Anzahl von Banden der Tabelle 5, so Nr. 10 und 11 und 13—17, in der Chlorflamme ausbleibt. Dieser Befund bedeutet also, daß der Kombination Metall-Chlorflamme bei Ausschluß des Sauerstoffes charakteristische Banden zugehören.

Zum Schluß noch eine kurze Bemerkung zu Tabelle 7. Ich führe hier die Calciumlinien auf, die ich in der Flamme beobachtet habe, in der Sauerstoffflamme sind es Nr. 14—16. Die geringen Unterschiede bei Verwendung von Metall, Nitrat oder Chlorid sind belanglos, da die bisweilen fehlenden Linien, wenn überhaupt, nur sehr schwer sichtbar werden. Sehr in die Augen fallend ist dagegen die enorme Linienarmut der Chlorflamme: hier beobachten wir einzig und allein die sogenannte Flammenlinie, die auch im Bunsenbrenner auftritt. Selbst die sonst so kräftigen und charakteristischen Calciumlinien *H* und *K* bleiben aus.

(Fortsetzung folgt in Heft 10.)

Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie

X. Band.

1912.

Heft 10.

Vergleichende Untersuchungen über Spektren in der Sauerstoff- Wasserstoff- und in der Chlor-Wasserstoff-Knallgasflamme.

Von

Alfred Harnack.

Mit 2 Figuren und 5 Tafeln.

(Fortsetzung aus Heft 9.)

B. Strontium.

§ 11. Allgemeines.

Das Aussehen der mit Strontium gefärbten Chlorflamme erscheint dem Auge prachtvoll tiefrot, am besten ist diese Nuance vielleicht als kirschrot zu bezeichnen. Im Gegensatz hierzu besitzt die Sauerstoffflamme eine etwas ins Gelbliche gehende rote Färbung, was durch das Auftreten der Orangebande bei $\lambda = 6056$ in dieser Flamme verursacht ist. Die Chlorstrontiumflamme ist zweifellos als eine der schönsten Flammenerscheinungen zu bezeichnen.

Was die Lichtstärke anbetrifft, so ist sie entschieden geringer als bei der entsprechenden Flamme des Calciums, was sich bei der Herstellung der Aufnahmen sehr erschwerend bemerkbar machte. Trotzdem gelang es schließlich gute Spektralbilder zu erhalten. Anfangs wollte ich in Analogie wie beim Calcium das Spektrum der mit metallischem Strontium gefärbten Sauerstoffflamme hervorbringen. Es stand mir eine Menge von 5 g Strontium zur Verfügung. Ein Vorversuch mit einer ganz geringen Spur, die ich in das Porzellanrohr des elektrischen Ofens brachte, zeigte, daß auf diese Weise eine kräftige Flammenfärbung erzielt werden konnte, doch nicht auf hinreichend lange Zeit, wie es eine photographische

Aufnahme verlangt. Da die Menge innerhalb der kurzen Zeit der anhaltenden Färbung wohl nicht verdampft sein konnte, so nehme ich an, daß vorhandene Spuren von Sauerstoff das Metall oxydiert haben, und infolge der geringeren Flüchtigkeit des Oxydes die Ofentemperatur zur Verflüchtigung dann nicht mehr hinreichte. Statt dessen habe ich Strontiumoxyd benutzt, das ich direkt in die Knallgasflamme brachte. Deren Temperatur ist hoch genug, um die gewünschte Färbung hervorzubringen. Das Nitrat ließ sich im Schüttelapparat verwenden.

§ 12. Ausmessung und Beschreibung der Spektren.

Ich gebe wiederum zunächst die Ergebnisse der Ausmessung und füge bei den Gitterspektren auch eine Beschreibung hinzu. Zwischen den mit Oxyd oder Nitrat erzeugten Spektren habe ich keine Unterschiede entdecken können.

Tabelle 8.

Strontiumoxyd oder Strontiumnitrat in Sauerstoffflamme.

(Tafel II, 4.)

(Platte 28).

Mitscherlich ²⁰⁾	Eder u. Valenta	λ	Intensität u. Charakter; Bemerkungen	Nr.	
692—679	6863, 6828	(6766)	A. einer Bande weiter nach Rot	Diese drei sehr verwaschenen u. sehr breiten Bdn. gehen ineinander über. Die A. bezeichnen hier die ungefähren Enden der starken Teile	1
678—653	6695	(6729)	A. starke Bande,		2
	6665	(6665)	Max. scheint zwei un-	3	
	6628	6578	Max. deutliche Maxima	4	
		6527	A. zu haben	5	
650—643	6464	6501	A.	6	
		6460	Max. z. st.	7	
		6376	A.	8	
		6275	6262	Mi. schw. br. Bande	9
610—605	6233	6199	Mi. schw. br. Bande	10	
	6192	6111*)	Mi. schw. br. Bande	11	
		6097,3*)	} sehr eng aneinanderliegende st. K. V.	12	
		6091,2*)		13	
	6084,7*)	14			
	6077,4*)	15			
	6060	6055,7*)	Max. (K. V.?) s. st.	16	
	6032	6007,0*)	A.	17	
		5971	Mi. schm. Bde. z. schw.	18	
		5940	K. V. breiter z. schw.	19	

*) Diese Werte sind Platte 24 entnommen.

Strontiumnitrat oder Strontiumoxyd in Sauerstoffflamme. Im Rot ist das Spektrum sehr verwaschen; nur zwei etwas dunklere Stellen trennen das Ganze in drei äußerst unscharfe und breite Banden. Die am weitesten nach Rot gelegene ist nur noch mit ihren Ausläufern (1) zu sehen, die mittlere (2—5) ist ganz besonders breit, aber von großer Helligkeit, in der Mitte glaubt man eine geringe Abnahme der Intensität zu sehen, so daß zwei Maxima entstehen (3 und 4). Die folgende Bande ist auch sehr breit, stark und äußerst verwaschen (6—8). Nach einem größeren Zwischenraume zeigen sich zwei unscharfe weniger breite Banden (9 und 10). Hierauf folgend haben wir die komplizierte Orangebandengruppe von enormer Intensität. Sie beherrscht das gesamte Spektumbild. Nach einer schwachen Bande (10), die Spuren von Auflösung zeigt, werden vier ganz nah aneinanderliegende Kanten (11—14) sichtbar, die in das intensive Maximum (15) auslaufen, das seinerseits nach Violett zu ziemlich plötzlich an Intensität verliert, so daß eine Kante (16) vorhanden zu sein scheint. Direkt anschließend eine breite, starke Aufhellung mit Ausläufern bis etwa $\lambda = 6007$. Es folgen schließlich noch zwei unscharfe, schmale Banden (11 und 12), von denen die zweite offenbar eine unscharfe Kante nach Violett hat.

Tabelle 9.
Strontiumchlorid in Sauerstoffflamme.

(Tafel II, 5.)

(Platte 24.)

λ	Intensität und Charakter; Bemerkungen	Nr.
6771	A. einer Bande weiter nach Rot	1
6741	K. R. einer Bande sehr breit sich nach V. erstreckend bis zur nächsten Kante	2
6687(?)		3
6613,5	Max. unsicher, weil wenig ausgeprägt K. R. st. in der Intensität nach V. schnell abfallend	4
6478,1	K. R. schw.	5
6304,1	K. R. schw.	6
6359,7	K. R. s. st.	7
6238	Mi. schm. Bde. auf schw. kontinuierl. Grunde	8
6229	Mi. schm. Bde.	9
6111		10
6097,3	siehe Tabelle 8	11
6001,2		12
6084,7		13
6077,4		14
6055,7		15
6007,0		16
5973		Mi. s. schw. Bde.
5942	K. V. s. schw. Bde.	18

Beschreibung (Tabelle 9): Das Spektrum beginnt mit einer schwachen, breiten Bande (1), deren Ausläufer nach Rot nicht mehr zu sehen sind, nach Violett aber bis zur nächsten Bande (2 und 3) kaum merklich überleiten. (2 und 3) zeigen eine deutliche Kante nach Rot, im übrigen ist die Bande stark, aber sehr breit, die Intensität fällt nach kurzen Wellenlängen nur sehr langsam ab und ist auch bei der Kante der nächsten Bande noch merklich. Diese ist stärker und besser ausgebildet als die vorige und die ganze Bande bedeutend schmaler. Nach einer größeren Lücke folgt eine mäßig starke Bande (5) mit sehr unscharfer Kante nach Rot, dieser schließt sich ebenfalls nach größerem Zwischenraum eine Bande mit Doppelkante nach Rot an. Die Vorbande (6) ist nur schwach, die Hauptbande (7) aber sehr stark, trotzdem aber nach Violett zu in der Intensität schnell abfallend, und daher schmaler als die bisherigen Banden. Ziemlich isoliert zeigen sich dann zwei schmale unscharfe Banden (8 und 9). Diese beeinträchtigen die Banden 10 und 11 von Tabelle 8, so daß diese nicht zu messen sind, sich nur ihr Vorhandensein feststellen läßt. Nach der komplizierten Orangebande sehen wir noch zwei schmale, schwache Banden (17 und 18).

Tabelle 10.
Strontium in Chlorflamme.

(Tafel II, 6.)

(Platte 32.)

Mitscherlich ²⁰⁾	Eder u. Valenta	λ	Intensität u. Charakter; Bemerkungen	Nr.	
675	6731	6744	K. R. } z. schw.	1	
		6716		A. }	2
663	6597	6620,7	K. R. einer ganz schm. Bde.	3	
		6614,2		K. R. }	4
650—645		6568		A. }	5
		6478,3		K. R. }	6
	6351	6445	A. }	7	
636		6360,5		K. R. } s. st. Bd. stärkste des Spektrums	8
		6319			A. }
610—608		6235	K. R. schw. Bde.	10	

Beschreibung (Tabelle 10): Sämtliche Banden haben relativ scharfe Kanten nach Rot. Die erste ist ziemlich schwach (1 und 2), die zweite sehr stark und mit Vorkanten versehen (3, 4, 5), die folgende wieder schwach und mit weniger scharfer Kante (6 und 7). (8, 9) ist entschieden die kräftigste von allen mit gut ausgebildeter Kante. Als letzte zeigt sich eine schwache, undeutliche Bande (10); es ist bemerkenswert, daß alle Banden im Vergleich

zu denen des mit Nitrat bzw. Oxyd erzeugten Spektrums in der Sauerstoffflamme schmal sind und durch große, völlig dunkle Zwischenräume getrennt sind. —

Es folgt nun das mit dem Quarzspektrographen gewonnene Zahlenmaterial (Tabelle 11).

Tabelle 11.

Strontiumnitrat oder Oxyd in Sauerstoffflamme.

(Tafel III, 1.)

(Platte XXXV.)

Eder u. Valenta	Olmsted	Auerbach	λ	Intensität u. Charakter; Bemerkungen	Nr.					
3612		3505	3288	K. V. } fraglich wegen H ₂ O-Bande	1					
			3337		K. V. }	2				
			3389,5		K. V. weit abgeschattiert nach Rot	3				
			3445,8	K. V. schw.	K. V.	4				
			3500		5					
			3524		6					
			3544		7					
			3566		8					
			3584		9					
		3623	3652							
		3639								
		3641,8								
		3646,0								
		3649,0								
		3652,2								
3655										
3663	3661	u. s. st. Bande K. R.?					10			
3690	3707	u. K. R.?					starker			
3706								K. V. st.	kontinuierl.	
3735,3										Grund
3743,5										
3760,0										
3779,3	3782	K. V. s. st.								
3783,0										
3786,7										
3791										
3790,9										
3794,0										
3797,6	3804	3806	K. V. st.							
3803,7										
3809,6										
3813										
3870					3897	3876	K. V. schw.	starker		
3914,3									3896,3	K. V. st.
3946,1	3939	3976	K. V.	Grund						
3976										
3993,8										
4014,3	4015	3996,8	K. V.							
4027,0										
3806			4029,9	u. K. V.	18					
						4045				

Tabelle 11 (Fortsetzung).

Eder u. Valenta	Olmsted	Auerbach	λ	Intensität u. Charakter; Bemerkungen	Nr.
	4058,74		4058,1	u. K. V.	19
	4080,6				
	4093,80		4094,8	K. V.	20
	4102,0				
	4113,99	4114	4113,6	K. V.	21
	4134,8	4136	4133	K. V. schw.	22
	4163,27				
	4167,4	4168	4167,7	K. V. st.	23
	4183				
	4189				
	4197,1				
	4210,0				
	4224				
4259	4237				
4292	4281,4	4282	4279,6	K. V. st.	24
	4303,1		4301,9	„ „	25
4328	4324,8				
	4341,3	4347	4340	K. V. st.	26
4357	4362,1	4355	4352,2	„ „	27
4391	4384				
	4400,38	4403	4400,3	K. V. st.	28
4430	4421,46	4423	4421,3	„ „	29
	4442,8				
4470	4463,7		4468	K. V.	30
4505	4484,1				
	4524,5		4526	K. V. schm. Bande	31
	4545,82		4551	Mi. schm. Bande (beiderseits ziem- lich scharf begrenzt)	32
	4565,4	4563	4563	Mi.	33
	4589,4	4583			
	4644,0				
	4653,6				
	4673,6		4677	Mi. schm. Bande	34
	4693,4		4696	K. V. schm.	35
	4727,0				
	4747,2				
	4754,5				
	4765,0				
			4784	schm. Bande (od. Linie?)	36
			4935	K. V. schw.	37
			5109	Mi. br. u. Bande	38
			5212	u. K. V.	39
			5251	K. V. schm. Bde.	40
			5297	Mi. br. u. Bde.	41
			5368	„ „ „	42
			5445	K. V. schw.	43
			5471	„ „	44
			5494	„ „	45

Bei Benutzung von Strontiumnitrat ergab sich dasselbe Spektrum, nur waren die Banden etwas weniger deutlich ausgebildet. Die mit Strontiumchlorid gefarbte Flamme zeigt sämtliche in Tabelle 11

aufgeführte Banden, außerdem aber noch eine Anzahl besonderer Banden, die nachfolgende Tabelle 12 enthält.

Tabelle 12.
Strontiumchlorid in Sauerstoffflamme; die besonderen Banden.
(Tafel III, 2.) (Platte XXXV.)

λ	Intensität u. Charakter; Bemerkungen	Nr.
4032,7	A. } st.	1
4013,8	u. K. V. }	2
4003,9	A. } st.	3
3987,1	u. K. V. }	4
3963,3	sf. K. V. s. st.	5
3938,4	„ „ „	6
3927,4	Mi. g. schw. Bde.	7
3912,1	A. } z. st.	8
3895,2	u. K. V. }	9

Ich muß hier darauf verzichten, die Resultate Olmsted's als Vergleich beizufügen. Bei den hier in Frage kommenden Chloridbanden liegen die Kanten so dicht aneinander, daß ich sie mit meinem Quarzspektrographen nicht aufgelöst erhalte, wie Olmsted. Ich muß mich deshalb darauf beschränken, Köpfe bzw. Maxima der Bandengruppen zu messen, so daß meine Zahlen nur relativen Wert haben. Doch genügen sie für den hier allein beabsichtigten Vergleich mit dem Spektrum der Chlorflamme. Übrigens betone ich noch, daß selbst, wenn mir ein Apparat mit größerer Dispersion zur Verfügung stehen würde, seine Benutzung an der Lichtschwäche der Banden in der Chlorflamme scheitern müßte. In der Chlorflamme habe ich sämtliche Banden der Tabelle 12 erhalten, ohne daß mir irgend eine Verschiedenheit aufgefallen wäre, außer diesen aber noch eine Gruppe sehr schwacher Banden, deren Wellenlängen folgende sind:

Tabelle 13.
Banden in der Chlorflamme.
(Tafel III, 3.) (Platte XXXI.)

λ	Intensität u. Charakter; Bemerkungen	Nr.
4437	K. V. schw. Bde.	1
4415	Mi. s. schm. g. schw. Bde.	2
4353	K. V. schw. Bde.	3
4335	Mi. s. schm. g. schw. Bde.	4

Endlich stelle ich noch eine Tabelle zusammen, die das Auftreten von Linien charakterisieren soll:

Tabelle 14.
Strontiumlinien in der

Sauerstoffflamme, gefärbt mit			Chlorflamme	Nr.
Oxyd	Nitrat	Chlorid		
5522	—	—	—	1
4962	4962	4962	—	2
4872	4872	4872	—	3
4832	4832	4832	—	4
4812	4812	4812	—	5
4784	4784	4784	—	6
4742	4742	4742	—	7
4722	4722	4722	—	8
4608	4608	4608	4608 z. schw.	9
4216	4216	4216	4216 s. schw.	10
4078	4078	4078	4078 s. st.	11

§ 13. Diskussion der Spektren.

Die Beobachtungen haben auch bei Strontium keine Anhaltspunkte für die Existenz von Nitratbanden ergeben. Noch weniger als bei Calcium erscheint mir hier die Dissoziation als Grund für dieses negative Resultat wahrscheinlich, da ich das Strontiumnitrat im Schüttelapparate verwandte. Es gelangt hierbei dauernd so rasch neues Salz in die Flamme, daß man wohl auch das Vorhandensein unzeretzter Produkte in der Flamme annehmen muß.

Ähnlich wie bei Calcium zeigt sich bei Strontium — wir betrachten zunächst wieder den langwelligen Teil des Spektrums auf Grund der Gitteraufnahmen — in der mit Oxyd (oder Nitrat) gefärbten Sauerstoffflamme im Rot außerordentlich breite, verwaschene Banden, von denen sich eine beispielsweise über einen Bereich von mehr als 200 Å. erstreckt. Bringt man nun Chlorid in die Flamme, so treten diese verwaschenen Banden natürlich auch auf und stören die Chloridbanden derart, daß eine exakte Feststellung überhaupt unmöglich ist. Demzufolge sind auch die Angaben von Eder und Valenta recht abweichend von denen von mir in der Chlorflamme erhaltenen Zahlen. Hier sind nämlich alle genannten Unzuträglichkeiten völlig beseitigt; wir erhalten in der Chlorflamme einen ganz neuen Anblick vom Spektrum. Die verwaschenen übermäßig breiten Banden sind verschwunden, Kanten treten sehr deutlich hervor, und die Breite der Banden läßt sich beurteilen; Einzelheiten, wie

schmale Vorbanden (Tabelle 10, Nr. 3) und dergleichen, werden erst sichtbar. Mitscherlich hat im wesentlichen die Hauptbanden gesehen, aber auch bei ihm finden sich an zwei Stellen ($\lambda = 600$ bis 645 und $\lambda = 610$ bis 608) noch Banden, die sicherlich nicht dem Chlorid angehören, da er sie auch in der Sauerstoffflamme sieht (Tabelle 8). Bei sorgfältigem Ausschluß von Sauerstoff konnte ich feststellen, daß die Strontiumchlorflamme mit der durch Oxyd oder Nitrat gefärbten Sauerstoffflamme keine einzige Bande gemeinsam hat. Ganz besonders empfindlich ist das Auftreten der gelb-orangen Bande (Tabelle 8, Nr. 12—18), hier genügen schon ganz geringe Spuren von Sauerstoff, um diese Banden erscheinen zu lassen; sie verhält sich analog wie die grüne Bande des Calciums.

Andererseits aber hat sich ergeben, daß die Banden der Chlorflamme bei Benutzung von Chlorid auch in der Sauerstoffflamme auftreten. Besser als Tabelle 9 zeigt dies ein direkter Vergleich der Spektren durch Übereinanderlegen. Man erkennt auf diese Weise oft noch gerade das Vorhandensein einer Bande und kann sie unschwer identifizieren, wo mit Ausmessen nicht mehr viel zu erreichen ist und die Übereinstimmung der Zahlenwerte zu wünschen übrig läßt.

Ich muß an dieser Stelle noch erwähnen, daß zu meinen eben angeführten Ergebnissen in eigenartigem Gegensatz das Spektrogramm steht, das Hagenbach und Konen²¹⁾ in ihrem Atlas der Emissionsspektren für die Strontiumflamme veröffentlichen. Sie geben an, daß sie Strontiumnitrat in die Leuchtgassauerstoffflamme eingeführt haben und trotzdem erhalten sie, wie deutlich zu sehen, eine Anzahl von Banden mit Kanten, die nach meinen Untersuchungen ganz zweifellos dem Chlorid angehören. Auch die Banden im Ultraviolett sind identisch mit solchen, die ich nur bei Verwendung von Chlorid bzw. in der Chlorflamme konstatieren konnte. Die Werte für die Kanten, die ich bei Hagenbach und Konen ablese, stimmen gut mit den meinigen überein. In der kurzen Besprechung des Spektrums erwähnen Hagenbach und Konen auch die beiden Kanten $\lambda = 6731$ und $\lambda = 6597$, deren Zugehörigkeit zum Chlorid nach Eder und Valenta sie hervorheben, aber offenbar anzweifeln. Auf Grund meiner Ergebnisse mit der Chlorflamme glaube ich bestimmt sagen zu dürfen, daß bei der Hervorbringung dieses Spektrums Chlor in irgendwelcher Form anwesend gewesen sein muß.

Bemerkenswert erscheint mir wiederum, daß auch bei Strontium an die Stelle der breiten, verwaschenen Banden in der Sauerstoffflamme in der Chlorflamme schmalere, mit Kanten versehene, treten, während die Andeutungen von Kannelierung besitzende gelborange Bandengruppe der Sauerstoffflamme in der Chlorflamme ausbleibt, ohne daß andere Banden in diesem Spektralgebiete auftauchen.

Wir gehen nun zu der Besprechung des kurzwelligen Spektralgebietes über. In Tabelle 11 habe ich die Resultate Olmsteds wieder vollständig mit angegeben. Ist die Übereinstimmung meiner Werte mit den seinigen auf den ersten Blick keine so gute, wie bei Calcium, so erklärt sich das durch den Charakter der Strontiumbanden: diese sind sehr dicht gelagert und besitzen sehr zahlreiche Kanten, die ich größtenteils nicht aufgelöst erhalte. Ein eingehender Vergleich unter Heranziehung von Olmsteds Tabellen zeigt jedoch, daß ich, was die stärkeren Banden anbelangt, in guter Übereinstimmung mit Olmsted bin und sonstige Abweichungen sind oft darauf zurückzuführen, daß Olmsted Mitten von Banden mißt oder schwächere Banden bei mir durch den sehr stark ausgebildeten kontinuierlichen Grund verdeckt sind.

Offenbar infolge der höheren Temperatur meiner Flamme habe ich eine ganze Anzahl neuer Banden erhalten. Interessant ist, daß diese sich bis jenseits $\lambda = 3300$ erstrecken. Auerbach scheint bei $\lambda = 3505$ eine Spur derselben gesehen zu haben. Ich messe hier insgesamt 9 Kanten nach Violett. Auch im sichtbaren Gebiet zwischen $\lambda = 4784$ und $\lambda = 5494$ habe ich Banden erhalten, die, soviel mir bekannt, noch nicht beobachtet wurden.

Was nun die Chlorflamme anbelangt, so konnte ich wiederum konstatieren, daß dieses ganze System sogenannter Metallbanden nicht erscheint. Dieses Ausbleiben ist sicherlich nicht auf zu niedrige Temperatur oder dergleichen zurückzuführen, ist doch die Strontiumchlorflamme durchaus nicht ohne alle Banden im Ultraviolett. So zeigt sie sämtliche Banden der Tabelle 12, wie die mit Chlorid gefärbte Sauerstoffflamme.

Analoge Besonderheiten wie bei Calcium habe ich bei Strontium nicht gefunden. Die neuen Banden, die ich in der Chlorflamme allein erhalte, sind leider außerordentlich schwach. Infolgedessen ist es möglich, daß sie in der mit Chlorid gefärbten Sauerstoffflamme zwar auftreten, aber durch die Metallbanden bzw. den kontinuierlichen Hintergrund völlig verdeckt werden. Ich bin daher nicht in der Lage, hierüber irgend eine Entscheidung zu fallen.

Wiederum sehr auffallend zeigt Tabelle 14 die Linienarmut der Chlorflamme. Zwar erhalten wir hier außer der sogenannten Flammenlinie des Strontiums $\lambda = 4078$ noch zwei weitere, aber es ist zu betonen, daß die Flammenlinie mit ungeheurer überwiegender Intensität auftritt; die Linie $\lambda = 4216$ ist übrigens nur bei langen Expositionszeiten, und auch dann nur schwach zu sehen.

C. Barium.

§ 14. Allgemeines.

Barium nimmt, was sein Spektrum anbelangt, eine Sonderstellung unter den Erdalkalien ein. Es zeigt nämlich eine ungeheure Menge von kompliziert aufgebauten und sehr dicht gelagerten Banden. Kayser²²⁾ schätzt die Anzahl der Bandenlinien insgesamt auf 20—30 Tausend Untersuchungen mit geringerer Dispersion, auf denen die älteren Angaben fußen, können hier natürlich nichts ausrichten. Es liegen aber neuerdings schon Arbeiten vor, so von Olmsted⁶⁾ und insbesondere von Börsch,¹²⁾ die mit ganz großer Dispersion — letzterer mit einem Konkavgitter von 6 m Krümmungsradius — erfolgreich in den komplizierten Bau des Spektrums eingedrungen sind. Da ich mit meinen Hilfsmitteln diese Detailarbeiten in bezug auf Systematik und Genauigkeit nicht überbieten kann, so habe ich von vornherein darauf verzichtet, meine Spektrogramme einer vollständigen Ausmessung zu unterwerfen; ich beschränke mich vielmehr darauf, das Verhalten der verschiedenen Banden zu untersuchen und gebe nur, soweit es mir von Wert erscheint, Zahlen an.

Zur Flammenfärbung wurde Chlorid und Nitrat verwandt (Metall stand mir nicht zur Verfügung, auf eine Beschaffung verzichtete ich nach den Erfahrungen mit Strontium). Während Barium der Sauerstoffflamme eine grünlich-weiße Farbe verleiht, zeigt die Chlorflamme einen mehr tiefgrünen Farbton. Allerdings ist die Intensität der Flamme nicht groß, so daß die Aufnahme des Spektrums mit dem Gitterspektrographen Schwierigkeiten machte.

§ 15. Diskussion der Spektren; Ausmessung.

Wie bei Calcium und Strontium habe ich keine dem Nitrat zugehörigen Banden erhalten. Die sogenannten Metallbanden fand ich in der Sauerstoffflamme auch bei Verwendung von Nitrat gut

ausgebildet. Überhaupt scheint mir die Sauerstoff-Wasserstoff-Knallgasflamme wesentlich günstigere Bedingungen für die Beobachtung derselben zu bieten. Olmsted, der bei seinen Versuchen das Leuchtgas-Sauerstoffgebläse benutzt, erhält nur bis $\lambda = 3813$ Banden, während es mir gelungen ist, solche deutlich bis $\lambda = 2376$ zu verfolgen und noch etwa bis $\lambda = 2330$ Andeutungen zu finden, also ca. 1500 A. weiter ins Ultraviolett hinein. Ich messe insgesamt 32 neue Kanten nach Violett, die mit wenigen Ausnahmen deutlich hervortreten und nur stellenweise durch die stark ausgebildeten Wasserbanden gestört werden (an diesen Stellen verzichte ich auf Messungen). Dieser Befund ist insofern beachtenswert, als allgemein nur wenige Bandengruppen bekannt sind, die soweit im Ultraviolett liegen. Für Barium im besonderen ergibt sich daraus, daß es ein kompliziert aufgebautes Bandenspektrum besitzt, welches sich von $\lambda = 7100$ bis ca. $\lambda = 2330$ erstreckt, d. h. über ein Intervall von ca. 4800 A., mithin fast über das ganze Spektrum; die Sonderstellung des Bariums unter den Erdalkalien wird durch diese bemerkenswerte Tatsache besonders augenfällig. Einige 100 A. weiter ins Ultraviolett als Olmsted haben Eder und Valenta⁵⁾ sogar in der Bunsenflamme „Spuren anscheinend regelmäßig gelagerter Banden“ beobachtet. Auch Auerbach²³⁾ mißt noch bis ca. 3600. Ich beginne mit meinen Messungen erst dort, wo Olmsteds Angaben aufhören (ca. 3813). Die wenigen Zahlen von Auerbach und Eder und Valenta führe ich mit an. (Tab. 15.)

Wir wenden uns hierauf den Versuchen in der Chlorflamme zu. Da die sogenannten Metallbanden des Bariums größtenteils im sichtbaren Spektralgebiet liegen, so ist man in den Stand gesetzt, ihr Verhalten auch mittels Okularbeobachtung zu verfolgen. Auf diese Weise konnte ich feststellen, daß diese Banden allerdings in der Chlorflamme ausbleiben. Doch gelingt es verhältnismäßig schwer, sie zum Verschwinden zu bringen. Läßt man nicht viel Chlor in die Flamme gelangen, so bemerkt man die Banden zwar schwach, aber noch deutlich. Es ist das insofern auffallend, als sie überhaupt (auch in der Sauerstoffflamme) keine sehr große Intensität besitzen. Man sollte daher annehmen, falls sie durch Sauerstoff bedingt sind, müßte schon bei einigermaßen durchgeführtem Ausschluß dieses Gases ihre Intensität bis zur Unmerklichkeit herabgedrückt werden. Vergleichen wir damit einmal das Verhalten der starken grünen bzw. orangen Bandengruppe bei Calcium bzw. Strontium; diese sind in der Sauerstoffflamme von ganz enormer

Tabelle 15.

Neue Bariumbanden im Ultraviolett. Sauerstoffflamme.

(Tafel IV, 1 u. 2.)

(Platte XXXVIII.)

Eder u. Valenta	Auerbach	λ	Intensität u. Charakter; Bemerkungen	Nr.		
Spuren bis ↓ 3400	3723 3630	3803	s. st. sf. K. V.	1		
		3715		2		
		3629		3		
				3549	schw. K. V.	4
				3516		5
				3469	s. st. K. V.	6
				3417	z. schw. K. V.	7
				3393	st. K. V.	8
				3346		9
				3319		10
				3274		11
				3226	K. V. zweifelhaft wegen H ₂ O-Bande Lücke, da Messung wegen H ₂ O-Bande unmöglich	12
				3053	z. st. K. V. trotz H ₂ O-Bande sichtbar	13
				3016		14
				2994		15
				2956		16
					Lücke, da Messung wegen H ₂ O-Bande unmöglich	
				2794	z. schw. K. V.	17
				2783		18
				2765		19
				2736		20
				2710		21
				2686		schw. K. V. in H ₂ O-Bande eingelagert Lücke wegen H ₂ O-Bande
				2662	23	
				2584	schw. K. V.	24
				2557		25
				2529		26
				2513		27
				2487		28
				2460		29
				2435		30
				2411		31
		2376	32			
		Spuren bis 2330				

Intensität, sie zum Verschwinden zu bringen, müßte die Beseitigung des Sauerstoffes in viel vollkommenerem Maße verlangen, als bei den schwachen oben erwähnten Bariumbanden. Das ist aber nicht der Fall. Es hat nach alledem den Anschein, als wenn die besagten Calcium- und Strontiumbanden in dem Maße verschwinden als der Ausschluß von Sauerstoff durchgeführt wird, während die

Bariumbanden an Intensität abnehmen, je mehr Chlor in die Flamme gebracht wird. Da jedoch diese beiden Bedingungen nicht unabhängig voneinander sind, so läßt sich hier keine völlig sichere Entscheidung treffen.

Olmsted²⁴⁾ beschreibt eine Gruppe breiter verwaschener Banden, die er dem Oxyd zuschreibt. Ein unterschiedliches Verhalten dieser konnte ich nicht beobachten, doch treten sie überhaupt nicht stark hervor; in der Chlorflamme blieben sie aus. Was die Chloridbanden im sichtbaren Spektralgebiet anbelangt, so zeigen sich in der Chlorflamme dieselben wie in der mit Chlorid gefärbten Sauerstoffflamme. Das haben insbesondere auch die Aufnahmen mit dem Gitterspektrographen dargetan, die nichts wesentlich Neues boten. Auch in dieser treten sie hinreichend deutlich hervor und werden durch die Metallbanden kaum gestört. Infolgedessen sind ihre Wellenlängen genügend bekannt, so daß ich auf Angabe von Zahlen verzichten kann.

Im Ultraviolett dagegen gewährt die Chlorflamme wiederum wesentliche Vorteile und führt zu neuen Resultaten. Hier ist in der Sauerstoffflamme das kontinuierliche Spektrum übermäßig stark; darauf führe ich es zurück, daß Olmsted keine ultravioletten Chloridbanden des Bariums beobachten konnte. In der Chlorflamme hingegen habe ich eine derartige Bandengruppe gefunden. Sie erscheint zwar nur sehr schwach, aber die Banden lassen sich trotzdem ausmessen, da sie sich von völlig dunklem Hintergrunde abheben. Übrigens hat King⁷⁾ im elektrischen Ofen bei Verwendung von Bariumchlorid ultraviolette Banden erhalten. Der negative Befund Olmsteds steht hiermit in Widerspruch. Merkwürdigerweise fallen gewisse Bromidbanden Olmsteds mit diesen King'schen Banden fast zusammen, so daß der Ursprung letzterer bisher ziemlich unklar war. Durch die — in Anbetracht des unscharfen Aussehens der Banden — gute Übereinstimmung der Zahlenwerte Kings mit den meinigen, wie sie die Tabelle 16 zeigt, dürfte jedoch die Identität dieser Banden erwiesen und ihr Charakter als Chloridbanden sicher gestellt sein.

Nachdem ich diese Banden in der Chlorflamme festgestellt hatte, gelang es mir noch nachträglich, auch in der Sauerstoffflamme Andeutungen derselben zu bemerken. Ein eingehenderer Vergleich ihrer Struktur ist jedoch wegen des starken kontinuierlichen Hintergrundes und der störenden Metallbanden leider unmöglich (Platte XXXVIII).

Tabelle 16.

Neue Bariumchloridbanden im Ultraviolett. Barium in Chlorflamme.

(Tafel IV, 2 u. 3.)

(Platte XXXVI.)

King	λ	Intensität u. Charakter; Bemerkungen	Nr.
3961	3963	schw. Bde. u. K. R.	1
3922	3922	z. sf. K. R. st. Bde.	2
3872	3873	z. sf. K. R. st. Bde.	3
2822	3823	u. z. st. K. R.	4
3768	3774	z. st. br. Bde. (g. u. K. R.?)	5
3725	3726	u. z. st. K. R.	6
3694	3691	K. R. (einer schw. Bde.?)	7
—	3666	Mi. einer schw. Bde.	8
3646	3647	u. K. R. s. schw. Bde.	9
—	3604	u. K. R. s. schw. Bde.	10

Schließlich haben wir noch das Verhalten der Bariumlinien in den verschiedenen Flammen zu erwähnen. Die Bariumflamme ist überhaupt nicht linienreich, so daß der Unterschied von Sauerstoff- und Chlorflamme nicht sehr deutlich bemerkbar werden kann.

Tabelle 17.

Bariumlinien in der

Sauerstoffflamme	Chlorflamme
5536	5536
4554	4554
4131	—
3892	—
3501	—

D. Magnesium.

§ 16. Einige Versuche mit Magnesium.

Magnesium gehört zu den Elementen, welche in der Bunsenflamme kein deutlich bemerkbares Spektrum ergeben. Bunsen²⁵⁾ selbst hat überhaupt kein solches erhalten. Nur Gouy²⁶⁾ beobachtet bei Verwendung eines Zerstäubers das Magnesiumspektrum in der Spitze des Bunsenbrenners, sonst ist dasselbe nur in heißen Flammen, im Bogen oder Funken erhalten worden, vor allem aber bei Verbrennung von Magnesium. Demzufolge war es mir von vornherein zweifelhaft, ob in der Chlorflamme etwas zu erreichen wäre. Ich habe einige Versuche mit Magnesiumchlorid in der Chlorflamme

gemacht, jedoch mit negativem Resultat. Schließlich versuchte ich noch mit metallischem Magnesiumpulver weiter zu kommen. Es wäre denkbar gewesen, daß durch die intensive Vereinigung von Metall und Chlor eine stärkere Emission verursacht werden würde. Leider wurde diese Erwartung nicht bestätigt. Hiernach scheint es also im Sichtbaren (Olmsted hat einige ganz schwache Banden im Ultraviolett gefunden) überhaupt kein dem Magnesiumchlorid charakteristisches Spektrum zu geben. Doch bleiben hier alle weiteren Schlußfolgerungen unsicher, da ein Ausbleiben auch auf nicht genügend hohe Temperatur zurückgeführt werden kann, eine Annahme, die bei der großen Unempfindlichkeit der spektralanalytischen Reaktion des Magnesiums, wie wir oben gesehen haben, gar nicht von der Hand zu weisen ist. Ich habe daher weitere Versuche mit Magnesium als zwecklos aufgeben.

Kapitel 2.

Kupfer und einige andere Schwermetalle.

E. Kupfer.

§ 17. Allgemeines.

Die große spektralanalytische Empfindlichkeit des Kupfers in der Flamme hat schon früh die Aufmerksamkeit auf die Spektren dieses Elementes gelenkt, vor allem aber der auffallende Farbenunterschied, den man bei Verwendung von chlorhaltigen und chlorfreien Verbindungen in der Flamme beobachtet. Die Ergebnisse Mitscherlichs,¹⁾ die wir schon oben erwähnten, brachten hier den ersten bedeutungsvollen Fortschritt, insofern als die blaue Flammenfärbung einer Chlorverbindung des Kupfers zugewiesen wurde, die grüne dagegen dem Kupferoxyd. Trotzdem ist späterhin noch die Herkunft des blauviolettten Bandenspektrums strittig gewesen, da es häufig beobachtet wurde, wo anscheinend Kupfer gar nicht vorhanden. Eine Erklärung fanden diese Widersprüche durch die außerordentliche Empfindlichkeit des Spektrums; selbst Spuren von Kupfer und Chlor genügen, um es erscheinen zu lassen. Wichtig für die Erzeugung des Spektrums ist, daß, was die Menge des in die Flamme gebrachten Materials anbelangt, ein Optimum existiert, wie Lecoq⁴⁾ zuerst erkannt hat. Für meine Versuche benutzte ich einerseits Kupferchlorür, andererseits Kupferoxydul. Beides ließ sich gut im Schüttelapparat verwenden. Bei ersterem habe ich die richtige

Menge stets einzuhalten gesucht. Letzteres ist bei spektralanalytischen Beobachtungen bisher recht selten angewandt, meist ist eine Chlorverbindung benutzt worden. Es hat das seinen Grund darin, daß die Chloride infolge ihrer größeren Flüchtigkeit oft günstiger sind. Dieser Umstand kam aber für mich, da ich mit der Sauerstoff-Wasserstoff-Knallgasflamme arbeitete, nicht in Betracht. Auf diese Weise konnte ich in der Sauerstoffflamme ohne jede Chlorbeimengung das Kupferspektrum erzeugen; in der Chlorflamme andererseits bei Ausschluß von Sauerstoff das spektralanalytische Verhalten des Kupfers beobachten.

§ 18. Diskussion der Spektren; Ausmessung.

Eine Anzahl eingehender Untersuchungen über das Bandenspektrum des Kupfers in der Sauerstoffflamme, so von Hartley,²⁷⁾ Hartley und Ramage²⁸⁾ sowie Lanzrath²⁹⁾ liegen bislang vor. Auch Kien, der sich in erster Linie mit dem Chloridspektrum beschäftigt, mißt zugleich eine Menge der Bandenlinien, die hier äußerst zahlreich vorhanden sind. Ich habe es daher für überflüssig gehalten, dieselben Messungen noch einmal durchzuführen. Alle bisherigen Versuche verzichteten jedoch, soviel mir bekannt, auf den ultravioletten Teil. Um diese Lücke in den bisherigen Beobachtungen auszufüllen, unternahm ich es, mittels Quarzspektrographen das Spektrum zu untersuchen auf das Vorhandensein etwaiger ultravioletter Banden. Eine Existenz solcher ist einigermaßen wahrscheinlich: im Sichtbaren besteht das Spektrum aus einer Anzahl von Kanten nach Violett, deren Abschattierung nach Rot aus einer großen Menge eng aneinander liegender Banden besteht. Bis etwa $\lambda = 4280$ nimmt die Intensität zu, erreicht hier ihr Maximum, um dann sehr schnell abzufallen. Einzelne Beobachter haben noch bei $\lambda = 3777$ eine äußerst schwache Kante gesehen. Ich vermutete daher eine Fortsetzung des Bandenspektrums, allerdings in geringer Intensität, ins Ultraviolett hinein. Diese Erwartung wurde nun in der Tat bestätigt. Schon bei Expositionszeiten von nur 6 Minuten (bei den endgültigen Aufnahmen belichtete ich bis zu 15 Minuten) erhielt ich ganz deutlich Banden jenseits von 3777. Der Charakter der neuen Banden ist ganz analog denen im Sichtbaren. Wir sehen eine aus einer Unzahl von Bandenlinien aufgebaute Bandengruppe. Die Kanten sind wenig deutlich hervortretend. Die geringe Dispersion des Quarzspektrographen trennt auch die einzelnen Banden-

Tabelle 18.
Neue Kupferbanden im Ultraviolett. Kupferoxydul in Sauerstoffflamme.

(Tafel IV, 4.)

(Platte XXXIX.)

λ	Intensität u. Charakter; Bemerkungen	Nr.
3999		1
3973 <	folgen 3 undeutliche Linien	2
3965		3
3957		4
3951		5
3944		6
3939		7
3933		8
3926		9
3923		10
3915	stark hervortretend	11
3904 <	undeutliche Linie	12
3898?		13
3892	stärker	14
3885 } .		15
3880 }	z. undeutlich	16
3872 }		17
3862 <	undeutliche Linie	18
3853?		19
3844		20
3838 <	Anhäufung von Linien	21
3799,3 <	K. V. (?)	22
3777 <	Anhäufung von Linien	23
3749 <	starke K. V.	24
3743	Beginn einer neuen Bande, ganz schwache Linien	25
3737	stärker hervortretend	26
3730		27
3720	hervortretend (K?)	28
3713 <		29
3684 <	Anhäufung von Linien	30
3658 <	K. V.	31
3630 <	Anhäufung von Linien	32
3623	hervortretend (K?)	33
3617	undeutliche Linien	34
3612		35
3607		36
3602		37
3593		38
3590		39
3583 <	K. V.	40
3572 <	undeutliche Linien	41
3568 <	K. V.	42
3498	undeutliche Linie	43
3472	aus Anhäufung von Linien hervortretend	44
3432	K. V. { einzelne Linien sind nicht mehr zu unter-	45
3428	„ { scheiden, da schwach und zusammenfließend	46

linien nur unvollkommen, da diese sich stellenweise derart anhäufen, daß sie fast den Eindruck eines kontinuierlichen Spektrums hervorrufen. Es dürfte jedoch kaum möglich sein, in diesem Spektralgebiet ($\lambda = 3800$ bis 3500), noch dazu bei der geringen Lichtstärke der Banden, mit Gitterapparaten Erfolg zu haben und eine bessere Auflösung zu erzielen. Aus diesem Grunde habe ich mich entschlossen, auf meinen Spektrogrammen auch die Bandenlinien, soweit sie einigermaßen zu erkennen sind, zur Messung heranzuziehen; ich gebe die Zahlen mit einigem Vorbehalte wieder (s. Tabelle 18). Jede Intensitätsangabe wäre hier so unsicher, daß ich lieber darauf verzichtet habe; nur die deutlicher hervortretenden Linien markiere ich als solche. Im übrigen sei auf das Spektrogramm verwiesen.

Im Rot ist das Kupferspektrum bisher wenig untersucht worden, und daher verhältnismäßig unbekannt geblieben. Aus diesem Grunde möchte ich die Werte von sechs Banden, die ich in diesem Spektralgebiete bemerkt habe, hier anführen. Lockyer³⁰⁾ allein gibt Zahlen für zwei Banden an, auf seiner Zeichnung sind vier zu sehen, die wohl zweifellos mit den meinigen identisch sind. Übrigens habe ich die Banden Nr. 2 und 4 (siehe Tabelle 19) schwach auch im Bogen erhalten.

Tabelle 19.
Kupferbanden im Rot. Kupferoxydul in Sauerstoffflamme.
(Platte XXXIX.)

Lockyer	λ	Bemerkungen	Nr.
6050	6050	K. V. schm. Bde.	1
	6066	K. V. breitere Bde.	2
6130	6155	K. V. schm. Bde.	3
	6174	K. V. breitere Bde.	4
	6314	u. K. V?	5
	6427	?	6

Bringt man eine chlorhaltige Kupferverbindung in die Sauerstoffflamme, so erhält man ebenfalls die Banden der Tabelle 18 und die bekannten Banden im Sichtbaren, außerdem aber noch Chloridbanden (die Knallgasflamme zeigt hier eine weißliche Farbe, da ziemlich das ganze Spektrum erhellt ist). Es findet also eine Über-einanderlagerung beider Bandenarten statt, die um so störender ist, als beide von nahezu gleich starker Intensität sind. Infolgedessen ist die Erkennung der Chloridbanden sehr erschwert, stellenweise fast unmöglich gemacht. Kien³¹⁾ hat versucht, durch Einführen

von Chloroform in die Flamme die Chloridbanden stärker hervortreten zu lassen und die störenden Banden zurückzudrängen, aber eine saubere vollständige Trennung erlaubt eben nur die Chlorflamme. Hier verschwindet das gesamte Kupferbandenspektrum, und es bleiben nur die Chloridbanden übrig, die mit außerordent-

Tabelle 20.
Kupfer in Chlorflamme.

(Tafel IV, 6.)

(Platte XXXVII.)

Derichsweiler	Kien	λ	Intensität u. Charakter; Bemerkungen	Nr.
	5679,1	5617	z. sf. K. V. schm. schw. Bde.	1
	5590,4			
	5480,3	5497	sf. K. V. schm. st. Bde.	2
	5434,81			
		5404	" "	3
	5371,45			
	5324,31			
	5257,91	5258	" "	4
	5202,6	5201	u. K. V. z. schw. Bde.	5
	5150	5156	u. K. V. z. st. Bde.	6
5087	5091	5091	u. K. V. st. Bde.	7
5047	5050	5052	" "	8
4983	4982	4980	sf. K. V. st. Bde.	9
4946	4950,13	4943	" "	10
4883	4881,37	4878	s. sf. K. V. s. st. Bde.	11
4847	4846,79	4843	" "	12
4787	4789	4791	K. V. st. Bde.	13
4757	4757,6	4755	" "	14
4704?	4691,2	4708	u. K. V. st. Bde.	15
4663?	4664	4661	" "	16
4612?	4618?	4611	" "	17
4580	4578,94	4578	sf. K. V. schm. st. Bde.	18
4522?	4515	4521	sf. K. V. br. st. Bde.	19
4493	4493,63	4492	s. sf. K. V. schm. s. st. Bde.	20
4434	4433	4434	s. sf. K. V. br. st. Bde.	21
4412	4412,14	4410	s. sf. K. V. schm. s. st. Bde.	22
4354	4353,892	4352	s. sf. K. V. br. s. st. Bde.	23
4333	4333,254	4331	s. sf. K. V. schw. s. st. Bde.	24
4280	4279,70	4280	sf. K. V. br. s. st. Bde.	25
4259	4259,12	4259	sf. K. V. schm. s. st. Bde.	26
4216	4217,16	4218	s. u. K. V. br. st. Bde.	27
4188	4188,3	4190	u. K. V. schm. st. Bde.	28
—	4150	4159	u. K. V. (?) br. st. Bde.	29
4122	4114	4123	u. K. V. schm. st. Bde.	30
	4063	4089	g. u. br. z. st. Bde. (K. V.?)	31
	4031?	4059	" "	32
		4020	u. K. V. br. z. st. Bde.	33
		4003	" "	34
		3955	sf. K. V. z. st.	35
		3896	" "	36
		3839	K. V. z. schw.	37
		3788	K. V. schw.	38

licher Intensität auftreten. Infolgedessen habe ich auch weiterhin nach dem Ultraviolett noch einige Banden bemerken können. Zunächst habe ich das Zahlenmaterial in vorstehender Tabelle aufgeführt, um dann das Spektrum zu diskutieren.

Sehr stark und auffallend sind die Abweichungen meiner Zahlen Nr. 1—3 von den Angaben Kiens, so daß man fast an verschiedene Banden denken könnte. In der Chlorflamme sind die fraglichen Banden so deutlich und scharf, daß die Ungenauigkeiten der Messungen relativ gering sind. In der Sauerstoffflamme dagegen tritt gerade in diesem Wellenlängenbereich ein sehr starkes, kontinuierliches Spektrum auf, welches die Chloridbanden außerordentlich stört. Vielleicht ist auch hieraus die mangelnde Übereinstimmung der Messungen an dieser Stelle zu erklären. Bei einer ganzen Anzahl von Banden (z. B. Nr. 9, 10, 11, 20, 22, 23) erhalte ich etwas kleinere Wellenlängenwerte als Kien und auch Derichsweiler.³²⁾ Da die Kanten nach Violett hin gerichtet sind, so bedeutet es, daß ich die äußerste Grenze der Kanten ein wenig weiter nach Violett beobachte. Auch das dürfte vielleicht in einzelnen Fällen zurückzuführen sein auf die völlige Beseitigung aller störenden Banden in der Chlorflamme.

Sehr in die Augen fallend ist die periodisch sich verändernde Schärfe und Intensität der Chloridbanden. Die Anzahl neuer Banden (Nr. 34—38), die ich bis ins Ultraviolett verfolgen konnte, fügen sich dieser Gesetzmäßigkeit gut ein. Man sieht deutlich trotz der insgesamt abnehmenden Intensität noch ein ausgeprägtes Maximum der Schärfe. Alles in allem zeigt Tabelle 20, daß in der Sauerstoffflamme und in der Chlorflamme dieselben Chloridbanden auftreten (falls man nicht den Abweichungen bei Nr. 1—3 Gewicht beilegt!). Man hätte daraus zu schließen, daß der Kombination Kupfer-Chlorflamme kein eigentümliches Spektrum zukommt.

Auch in der Sauerstoffflamme beobachtet man, wenn Kupfer-Chlorverbindungen hineingebracht werden, neben der blauen bzw. grünen stellenweise Andeutungen einer rotbraunen Färbung. In der Chlorflamme zeigt diese sich sehr stark in dem Saum und bildet einen schönen Kontrast zur blauvioletten Flamme selbst. Das Spektrum dieses rotbraunen Lichtes ist ein diffuses. Die Spektralaufnahmen in der Chlorflamme im Rot und Orange liefern ein schwaches kontinuierliches Spektrum (etwa von $\lambda = 5600$ — 6700 mit Maximum bei ca. $\lambda = 6400$). Daraus wäre zu schließen, daß auch der Kern der Chlorflamme dieses rotbraune Licht emittiert,

infolge der enorm überwiegenden violetten Banden dieses aber dem Auge nicht bemerkbar wird, während im Saum die letzteren fehlen und nur die rotbraune Färbung vorhanden ist. Es ist das in guter Übereinstimmung mit der Annahme, die dem Kupferchlorür die violetten Banden, dem Kupferchlorid das rötliche kontinuierliche Spektrum zuschreibt. Die Bildung des Chlorürs erfolgt wahrscheinlich nur im inneren Teil der Flamme, die des Chlorids dagegen auch und insbesondere im Saume, so daß die Emission des rotbraunen Lichtes in der ganzen Flamme verständlich wird.

Auch bei Kupfer habe ich die enorme Linienarmut der Chlorflamme beobachten können, die nachfolgende Tabelle veranschaulicht diese Tatsache sehr deutlich.

Tabelle 21.
Kupferlinien in der

Sauerstoffflamme gefärbt mit		Chlorflamme
Kupferoxydul	Kupferchlorür	
5782	5782	—
5700	5700	—
5106	5106	—
4651	—	} durch Chlorid- banden verdeckt
4275	—	
4063	4063	—
3677	3677	—
3382	3382	—
3338	3338	—
3274} sehr	3274} sehr	3274} schwach
3248} stark	3248} stark	
2961	2961	—
2767	2767	—
2619	2619	—
2492	2492	—
—	2424	—

F. Mangan.

§ 19. Das spektralanalytische Verhalten des Mangans in der Chlorflamme.

Das Spektrum des Mangans in der Sauerstoffflamme ist eines der schönsten Bandenspektren. Die Färbung der Flamme erscheint dem Auge blaßgrün. Wohl Mitscherlich hat als erster das Spektrum eingehender untersucht und eine Zeichnung davon gegeben. Das aus einer Anzahl schön ausgebildeter Bandengruppen mit Kanten nach Violett bestehende Spektrum ist früher meist dem Oxyd zugeschrieben worden. Diacon bringt Manganchlorür in die

Chlorflamme (Mitscherlich hat bei Mangan keine Versuche mit dieser Flamme gemacht) und beschreibt seine Beobachtungen folgendermaßen: „Le chlorure de manganèse donne un spectre très net mais qui ne m'a pas paru différer de celui que l'on observe avec le sels de ce métal dans la flamme du gaz“ (p. 282).

Es bleibt hiernach also fraglich, ob das gewöhnliche Spektrum auch in der Chlorflamme auftritt oder noch besondere Chloridbanden vorhanden sind; solche sind allerdings in der Sauerstoffflamme bei Verwendung von Chlorid späterhin niemals beobachtet worden. Die Arbeiten von Hartley³³⁾ haben die Zugehörigkeit des in der Sauerstoffflamme erscheinenden Bandenspektrums zum Metall wahrscheinlich gemacht. Durch meine Versuche mit Mangan in der Chlorflamme konnte ich die Beobachtungen von Diacon nicht bestätigen. Ich verwandte Manganchlorür, das ich pulverisiert mittels Schüttelapparates in die Chlorflamme brachte. Ließ ich zunächst den Wasserstoff mit dem Sauerstoff der Luft verbrennen, so erhielt ich deutlich die charakteristische grüne Färbung. Sobald ich aber Chlor zuführte, und durch den äußeren Chlormantel der Luftsauerstoff ausgeschlossen wurde, verschwand die grüne Färbung sofort vollständig, ohne daß sich ein anderer, wenn auch nur schwacher, Farbton gezeigt hätte: Die Chlorflamme blieb völlig farblos. Hiernach glaube ich es als gesichert annehmen zu dürfen, daß ein dem Manganchlorid, bzw. Chlorür zugehöriges Spektrum nicht existiert. Der Befund Diacons dürfte sich wohl dadurch erklären lassen, daß ihm ein hinreichender Ausschluß des Sauerstoffes nicht gelungen ist, wie das bei seiner Erzeugung der Flamme kaum anders zu erwarten ist. Ferner zeigen meine Versuche, daß das bekannte Manganbandenspektrum in der Chlorflamme gänzlich ausbleibt.

G. Blei.

§ 20. Die Spektren des Bleies.

Soviel mir bekannt, ist das in Hagenbachs und Konens Atlas enthaltene Spektrogramm (Nr. 119) die einzigste bisher veröffentlichte Photographie eines Bleispektrums. Okulare Beobachtungen liegen verschiedene vor. Mitscherlichs Zeichnungen lassen einen Unterschied der Spektren in der Chlorflamme und in der Sauerstoffflamme erkennen. Diacon konstatiert: „Le chlorure de plombe fait apparaître un grand nombre des lignes brillants dont la dis-

position m'a paru différer du spectre de ce métal dans la flamme du gaz.“

In der Tat sind beide Spektren bei okularer Betrachtung nur schwer zu unterscheiden, da Charakter und Lage der Banden ähnlich sind, die photographische Platte zeigt jedoch deutlich, daß wir es mit zwei gänzlich verschiedenen Spektren zu tun haben. In der Sauerstoffflamme verwandte ich Bleioxyd mittels Schüttelapparates, das ein helles, grauweißes Licht gibt. Bei Expositionen von 15 bis 30 Minuten erhielt ich ein Spektrum (Tafel XII, 2 u. 4), das sich von $\lambda = 6600$ bis in die Ausläufer der ersten Wasserbande erstreckte, etwa bis $\lambda = 3340$; die Banden haben fast alle ziemlich deutliche Kanten nach Violett, sind also nach Rot abgeschattiert. Zwischen $\lambda = 4200$ und $\lambda = 3700$ erscheinen sie auf starkem kontinuierlichen Hintergrund. Deswegen ist es offenbar Lecoq auch nur gelungen, von 627 bis 420 Banden zu erhalten. Die Chlorflamme mit Bleichlorid beschickt (Tafel XII, 7), zeigte eine ausgesprochen bleigraue Färbung, ihr Spektrum erweist sich bei eingehendem Vergleich als gänzlich verschieden von dem oben beschriebenen. Im Rot und Gelb werden an Stelle der Banden in der Sauerstoffflamme schwache kontinuierliche Aufhellungen sichtbar, die sehr wahrscheinlich auch in dieser vorhanden sind, aber durch die Banden verdeckt werden. Dann folgen eine Anzahl sehr verwaschener Banden (mit Kanten nach Violett?), ein Maximum der Intensität in demselben Wellenlängenbereich und auf kontinuierlichem Grunde ähnlicher Struktur, wie in der Sauerstoffflamme. Bei ca. $\lambda = 4250$ hören die Banden auf und es bleibt nur noch ein kontinuierliches Spektrum bis ca. $\lambda = 3300$ sichtbar. Bemerkenswert erscheint mir das Vorhandensein des kontinuierlichen Spektrums, auch in der Chlorflamme. Wir können daraus schließen, daß es dem Oxyd nicht zugeschrieben werden darf.

Von Linien ist eine beträchtliche Anzahl in der Sauerstoffflamme vorhanden, während die Chlorflamme ihre Linienarmut sehr deutlich zeigt (s. Tabelle 22).

H. Nickel.

§ 21. Die Spektren des Nickels.

Nickel ist noch so gut wie gar nicht in der Flamme spektral-analytisch untersucht worden. Als einziger ist Diacon zu nennen, der nur deutliche Unterschiede des Spektrums von dem des Kobalts

Tabelle 22.
Linien des Bleies in der

Sauerstoffflamme	Chlorflamme
4058	4058
3740	—
3684	3684
3640	3640
3570	—
2833	2833
2802	2802
2663	—
2614	—
2577	—
2477	—
2446	—
2444	—
2402	—
2394	—

konstatiert. In der Sauerstoffflamme verwandte ich Nitrat, das ich auf Kohlenstäbchen in die Flamme hielt, wodurch eine weißlich-grüne, bisweilen sehr helle Färbung entsteht. Die Farbe der Chlorflamme (es wurde Nickelchlorür mittels Schüttelapparates hineingebracht) ist gänzlich verschieden, nämlich ausgesprochen hellrosa. Danach sind auch die Spektren ganz andere: in der Sauerstoffflamme (Tafel XII, 1) ist es außerordentlich verwaschen, insgesamt erstreckt es sich von ca. $\lambda = 6700$ bis ca. 3900. Man bemerkt aber doch eine ganze Anzahl von unscharfen Banden. Ein Maximum der Intensität ist ähnlich gelegen wie bei Blei. Um $\lambda = 4200$ wird noch eine kontinuierliche Aufhellung bemerkbar. Das Spektrum der Chlorflamme (Tafel XII, 5) weist ebenfalls starken kontinuierlichen Hintergrund auf, daneben aber etwas deutlicher Banden, die bis ca. $\lambda = 3800$ verfolgt werden können und von denen in der Sauerstoffflamme verschieden sind. Auf Einzelheiten gehe ich wegen des unscharfen Charakters des ganzen Spektrums nicht ein, weswegen auch eine Ausmessung unterbleiben muß.

Sehr auffallend ist der enorme Linienreichtum des Spektrums; ich verzichte daher auf Angabe der einzelnen Linien und beschränke mich auf eine Abzählung:

Anzahl der Linien in der Sauerstoffflamme ca. 80
 „ „ „ „ „ Chlorflamme „ 30.

Hieraus geht hervor, daß die Linienarmut der Chlorflamme nur eine relative ist.

I. Kobalt.

§ 22. Die Spektren des Kobalts.

Kobalt ist von einer ganzen Anzahl von Beobachtern untersucht worden, so von Diacon, Lecoq, Lockyer, Hagenbach und Konen. Diacon sagt: „Aussi est-il facile de distinguer malgré le grand nombre de lignes qui les constituent des différences tranchées entre les spectres de ces deux sels; les raies rouges sont plus nombreuses avec le Nickel, les raies vert-jaunâtre avec le Cobalt.“ Lecoq erhält sogar in der Bunsenflamme bei Anwesenheit von Chlorid zahlreiche, sehr unscharfe Banden, die bei Zuführung von Salzsäure deutlicher werden. Meine Versuche machen es wahrscheinlich, daß es sich hierbei um Chloridbanden gehandelt hat (Kaysers hat es zweifelhaft gelassen, ob es Metall- oder Chloridbanden seien). Die Färbung ist in der Sauerstoffflamme (mit Kobaltnitrat auf Kohlenstäbchen) weißlich-braun, dagegen in der Chlorflamme (Kobaltchlorür mittels Schüttelapparates hineingebracht), ähnlich wie bei Nickel, rosa, doch etwas ins Bläuliche gehend. In der Sauerstoffflamme (Tafel XII, 3) sind Banden kaum zu erkennen, vielleicht im Rot, sonst ist das Spektrum kontinuierlich, wie es auch Hagenbach und Konen³⁴⁾ erhalten haben, jedoch mit starkem Maximum bei ca. $\lambda = 4500$ und Minimum bei ca. 5000; insgesamt erstreckt es sich etwa von $\lambda = 6800$ bis $\lambda = 4000$. In der Chlorflamme (Tafel XII, 6) beginnt es, abgesehen von einer sehr schwachen Aufhellung in Rot bei ca. $\lambda = 4900$ und endet etwa bei 4000. Es ist sehr lichtschwach; kontinuierlicher Hintergrund ist vorhanden, wenn auch nicht stark. Auf ihm bemerkt man ziemlich schmale, aber verwaschene Banden in dem angegebenen Intervall, wahrscheinlich hat Lecoq einige von diesen gesehen. Jedenfalls ist das Spektrum in der Chlorflamme von dem in der Sauerstoffflamme verschieden.

Die auftretenden Linien sind bei Kobalt sogar noch zahlreicher als bei Nickel, eine ungefähre Abzählung ergibt:

Anzahl der Linien in der Sauerstoffflamme	ca. 120,
„ „ „ „ „ Chlorflamme	„ 30.

Schließlich habe ich noch einige Vorversuche mit Wismut gemacht: Die Färbung der Chlorwismutflamme ist weißlich-grau, ähnlich wie bei Blei. Die hierbei zu benutzenden Verbindungen sind jedoch so teuer, daß eine mit einigem Materialverbrauch verbundene

photographische Fixierung der Spektren äußerst kostspielig geworden wäre. Ich habe daher von einer eingehenden Untersuchung, die auch kaum ein besonderes prinzipielles Interesse geboten hätte, Abstand genommen.

Mit den insgesamt besprochenen zehn Elementen dürfte die Zahl derjenigen erschöpft sein, deren spektralanalytisches Verhalten in der Flamme einer genaueren Untersuchung unter den hier vorliegenden Gesichtspunkten zugänglich ist.

IV. Allgemeine Ergebnisse der experimentellen Befunde.

§ 23. Die charakteristischen Eigenschaften der Chlorflamme.

Nachdem im vorstehenden das gesamte Beobachtungsmaterial und mit ihm die Einzelergebnisse mitgeteilt worden sind, sind wir nun in der Lage, einige allgemeine Schlußfolgerungen zu ziehen. Den systematisch durchgeführten Vergleich der Spektren in der Sauerstoff- und in der Chlorflamme werden wir nur dann recht deuten können, wenn wir die Verschiedenheiten beider Flammen in jeder Beziehung in Betracht ziehen. Als nächstliegender prinzipieller Unterschied ist für das Zustandekommen der Spektren in der Chlorflamme das Fehlen des Sauerstoffes anzusehen. Man könnte also zunächst alle Besonderheiten der Chlorflamme hierauf zurückführen. Danach hätten wir alle Banden, die hier ausbleiben — allgemein gesprochen — der Mitwirkung des Sauerstoffes zuzuschreiben. Es wäre das also die große Anzahl abgeschatteter Banden, die wir bis ins Ultraviolett hinein bei fast sämtlichen untersuchten Elementen in der Sauerstoffflamme erhalten haben. Hiergegen bestehen aber doch einige Bedenken. Die betreffenden Banden des Bleies z. B. sind stets in Analogie mit denen von Gold und Antimon dem Metall zugeschrieben worden, und bei den anderen Elementen liegen die Verhältnisse doch sehr ähnlich. Man wird also geneigt sein, für ihr Ausbleiben in der Chlorflamme nach einer anderen Ursache zu suchen. Hier eröffnet sich nun auch in der Tat ein Ausweg, der uns durch den zweiten allgemeinen Befund unserer Versuche gewiesen ist: die Linienarmut der Chlorflamme, die wir in allen Fällen konstatieren konnten. Das Nichtauftreten z. B. der kräftigen und charakterischen Linien H und K des Calciums in der Chlorflamme trotz der hohen Temperatur von ca. 2400° C ist sehr

überraschend. Hier wird man erst recht nicht das Fehlen des Sauerstoffes als Erklärung heranziehen wollen, um so weniger als einige Linien in der Chlorflamme tatsächlich erscheinen, so daß man dann gezwungen wäre, sonst stets gemeinsam beobachteten Linien eine gänzlich verschiedene Herkunft zuzuschreiben. Wir werden also nach alledem konsequenterweise dazu geführt, nach einer weiteren besonderen Eigenschaft der Chlorflamme zu suchen, die die besprochenen Tatsachen zu erklären vermag. Eine solche ist tatsächlich schon gefunden worden durch Beobachtungen von Franck und Pringsheim. In ihrer jüngsten Veröffentlichung³⁵⁾ teilen sie die Resultate einer Untersuchung mit, die das elektrische und optische Verhalten der Chlorflamme zum Gegenstand hat. Schon Franck und Wood³⁶⁾ hatten feststellen können, daß die Fluoreszenz an Joddampf durch Beimengung eines neutralen Gases beeinflußt wird, und zwar um so stärker, je elektronegativer dieses ist. Eine äußerst starke derartige Wirkung hat dementsprechend Chlor. Aus diesem Grunde vermuteten Franck und Pringsheim auch ein abnormes Verhalten der Chlorflamme, was die Unipolarität der Leitung durch die Flamme anbelangt. In der Tat konnten sie die direkte Umkehr der Unipolarität beobachten und durch direkte Messungen der Beweglichkeit der negativen Träger zeigen, daß diese in der Chlorflamme sehr gering ist, ja kleiner als die der positiven. Diese charakteristische Eigenschaft der Chlorflamme ziehen Franck und Pringsheim nun als Erklärungsmöglichkeit für das Nichtauftreten von Linien, wie es Fredenhagen bei den Alkalien beobachtet hat, heran. Diese Annahme findet eine Stütze in folgendem Versuch: Es gelingt ihnen nämlich, auch in der Chlorflamme die Natriumlinie sichtbar zu machen, wenn sie einen Funken zwischen natriumhaltigen Elektroden in der Chlorflamme übergehen lassen; die Funkenbahn, obgleich mitten im Chlor, leuchtet hell in der Farbe der D-Linie. Wie Franck und Pringsheim aber selbst zugeben, bleibt hier die Möglichkeit offen, daß das Erscheinen der D-Linie der durch den Funken bedingten Temperaturerhöhung und der verstärkten Dampfbildung zuzuschreiben ist, nicht aber einer direkten Veränderung elektrischer Eigenschaften der Chlorflamme. Allerdings sind nun die Alkalien, insbesondere Natrium, mit der enormen Empfindlichkeit der spektralanalytischen Reaktion und der großen Affinität zum Sauerstoff für eine Entscheidung wenig günstig. Ich habe aber bei Calcium eine ähnliche, noch weiter gehende Beobachtung schon vor der Veröffentlichung von Franck und Pringsheim gelegent-

lich meiner Versuche mit Flammenfärbung mittels des Induktionsfunktens gemacht. Es ergab sich nämlich, daß, wenn die Chlorflamme in der oben angegebenen Weise durch einen dicht über der Brenneröffnung zwischen Calciumelektroden übergehenden Funken gefärbt wurde, eine große Anzahl von Linien, z. B. auch H und K in der Flamme erschienen. Dabei ist die vorhandene Calciumdampfmenge sicherlich geringer als bei Hineinstreuen des Calciumsalzes, wo H und K ausbleiben. Damit ist deutlich gezeigt, daß selbst in beträchtlicher Entfernung von der Funkenbahn die Emission der Spektrallinien verstärkt wird, ein Vorgang, der kaum anders als elektrisch erklärt werden kann.

§ 24. Die Herkunft der verschiedenen Banden.

Ist nach alledem die Linienarmut der Chlorflamme höchstwahrscheinlich auf ihre eigenartigen elektrischen Eigenschaften zurückzuführen, so erscheint mir dieselbe Erklärung für das Ausbleiben der mehrfach erwähnten Banden nicht unwahrscheinlich. Nimmt man insbesondere nach Stark³⁷⁾ an, daß durch den Prozeß der Anlagerung von Elektronen an positive Restatome die Emission gewisser Banden erfolgt, so wird es verständlich, daß bei der geringen Anzahl freier Elektronen und ihrer herabgesetzten Beweglichkeit in der Chlorflamme eine derartige Emission kaum zustande kommen kann. Auf diese Weise würde das Verschwinden auch dem Metall selbst angehöriger Banden in der Chlorflamme eine Erklärung finden (s. S. 324).

Außer diesen besitzen die Erdalkalien noch eine Reihe breiter verwaschener Banden, diese sind ziemlich übereinstimmend dem Oxyd zugeschrieben worden und ihr diffuser, strukturloser Charakter, wie auch ihr Verschwinden in der Chlorflamme, machen diese Annahme sehr wahrscheinlich. Die grüne Bandengruppe des Calciums (Tabelle I, Nr. 15—19) und die orange des Strontiums (Tabelle 8, Nr. 17—19) scheinen mir jedoch nicht zu dieser Kategorie gezählt werden zu dürfen. Erstens ist ihr Aussehen ein ganz anderes wie das der erwähnten Oxydbanden: sie sind von viel stärkerer Intensität und zeigen Andeutungen von Kannelierung. Ferner treten an ihrer Stelle in der Chlorflamme überhaupt keine neuen Banden auf, wie das bei den breiten Oxydbanden der Fall ist (auf letzterem Umstande beruht es wohl auch, daß Kirchhoff und Bunsen bei Benutzung verschiedener Verbindungen und Befeuchtung der Salzperle mit

Salzsäure anscheinend dieselben Spektren erhielten). Sie andererseits zu den Metallbanden obiger Art zu rechnen, dagegen spricht ihr abweichendes Verhalten, wie wir es früher erörtert haben (vgl. S. 324). Es bleibt also kaum etwas anderes übrig, als ihre Emission auf den Vorgang der Oxydation zurückzuführen, die Emissionszentren könnten dabei natürlich Metallatome sein. Man würde sie vielleicht in diesem Sinne kurz Oxydationsbanden nennen dürfen.

Daß derartige Annahmen mehr oder weniger durch die Tatsachen gefordert werden, beweist m. E. der sehr eigenartige experimentelle Befund bei Calcium: das Auftreten besonderer Bandengruppen bei der Kombination Metall-Chlorflamme und Chlorid-Sauerstoffflamme (s. S. 312). Ich beschränke mich darauf, diese merkwürdige Tatsache zu konstatieren, ohne eine Erklärung derselben versuchen zu wollen.

V. Zusammenfassung der Resultate.

1. Zur spektralanalytischen Untersuchung wurde neben der Sauerstoff-Wasserstoff-Knallgasflamme eine Chlor-Wasserstoff-Knallgasflamme verwandt, deren Temperatur 2300 bis 2400° C beträgt.

2. Es wurden insgesamt neun Elemente (Calcium, Strontium, Barium, Magnesium, Kupfer, Mangan, Blei, Nickel und Kobalt) in diesen beiden Flammen auf ihr spektralanalytisches Verhalten untersucht.

3. Von sieben dieser Elemente wurden zum ersten Male die Spektren der Chlor-Wasserstoffflamme bis ins Ultraviolett hinein photographisch, teilweise mit Gitterspektrograph, fixiert.

4. Auf diese Weise gelang es, die Chlorspektren isoliert zu erhalten.

5. Allgemein hat sich ergeben, daß — abgesehen von den Chloridbanden — keine Banden existieren, die der Sauerstoff- und der Chlor-Wasserstoffflamme gemeinsam sind.

6. Die Chlor-Wasserstoffflamme ist durch eine für alle untersuchten Elemente vorhandene relative Linienarmut charakterisiert.

7. Besondere Nitratbanden konnten in keinem Falle beobachtet werden.

8. Für Calcium und Strontium scheint man außer den Metall- und Oxydbanden noch besondere Oxydationsbanden annehmen zu müssen.

Im einzelnen ergab sich:

9. Calcium: Einige neue, bisher in der Flamme noch nicht beobachtete Chloridbanden (oder Linien?); ferner ein Vorhandensein besonderer Banden, die für die Kombination Metall-Chlorflamme und Chlorid-Sauerstoffflamme charakteristisch sind.

10. Strontium: In der Sauerstoffflamme eine Gruppe neuer Banden im Ultraviolett bis $\lambda = 3300$; es wurde die Nichtexistenz eines Nitratspektrums nachgewiesen.

11. Barium: In der Sauerstoffflamme eine große Anzahl neuer ultravioletter Banden bis $\lambda = 2330$; in der Chlorflamme eine neue Gruppe ultravioletter Chloridbanden, die mit solchen von King im elektrischen Ofen erhaltenen übereinstimmen, hierdurch ist der Charakter der Kingschen Banden als Chloridbanden sichergestellt.

12. Kupfer: In der Sauerstoffflamme neue Banden zwischen $\lambda = 4000$ und $\lambda = 3400$; in der Chlorflamme eine Fortsetzung der bekannten Chloridbanden bis ins Ultraviolett; es zeigte sich, daß das rotbraune Licht des Saumes der Chlorflamme auch von dem blauen Flammenkern emittiert wird.

13. Mangan: Das Ausbleiben des bekannten Manganbandenspektrums und die Nichtexistenz von Chloridbanden.

14. Blei, Nickel, Kobalt: Auf Grund von Spektrogrammen eine nachweisliche Verschiedenheit der Spektren in der Sauerstoff- und in der Chlorflamme; in letzterer tritt neben Banden ein kontinuierliches Spektrum auf.

Die vorliegende Arbeit wurde im theoretisch-physikalischen Institut der Universität Leipzig ausgeführt. Es ist mir eine angenehme Pflicht, dem Direktor, Herrn Professor Dr. Des Coudres, für das überaus liebenswürdige Entgegenkommen zu danken, mit dem er mir in allen Fällen die Mittel des Institutes zur Verfügung gestellt und für das freundliche Interesse, das er mir gegenüber stets bewiesen hat. Herrn Privatdozenten Dr. Fredenhagen, der mich auf die Wichtigkeit der Chlorflamme aufmerksam machte, bin ich für mannigfache Ratschläge besonders dankbar.

Literatur.

1) Beiträge zur Spektralanalyse. Pogg. Ann. 116. 499. 1862. — Über die Spektren der Verbindungen und der einfachen Körper. Pogg. Ann. 121. 459. 1864.

2) Diacon, Recherches sur l'influence des éléments electronegatifs sur les spectres des métaux. Ann. chim. et phys. (4) 6. 5. 1865.

- 3) Fredenhagen, Spektralanalytische Studien. *Ann. d. Phys.* **20**. 133. 1906.
- 4) Lecoq de Boisbaudran, *Spectres lumineux*. Paris 1874.
- 5) Eder u. Valenta, Über den Verlauf der Bunsenschen Flammenreaktionen im ultravioletten Spektrum. *Beiträge zur Photochemie*. Halle 1903. S. 87.
- 6) Olmsted, Die Bandenspektren nahe verwandter Verbindungen. *Zeitschr. f. wiss. Phot.* **4**. 255. 1906.
- 7) King, Über Emissionsspektren von Metallen im elektrischen Ofen. *Ann. d. Phys.* **16**. 360. 1905.
- 8) Hagenbach u. Konen. *Atlas der Emissionsspektren*.
- 9) Meisenbach, Untersuchungen über den roten Teil des mit Calciumchlorid erzeugten Bogenspektrums. *Zeitschr. f. wiss. Photogr.* **6**. 258. 1908.
- 10) Hartley, *Trans. Roy. Dublin. Soc.* (2) **9**. 85. 1908. (Die Originalarbeit liegt mir nicht vor, ich zitiere nach Kayser, *Handbuch V.* 255.)
- 11) Hemsalech u. Watteville, *C. R.* **146**. 748. 1908.
- 12) Börsch, Das Bandenspektrum des Bariums und Untersuchungen über die Struktur der Banden in den Verbindungsspektren von Barium-Haloidverbindungen. *Zeitschr. f. wiss. Phot.* **7**. 299. 1909.
- 13) Hans Schmidt, Prüfung der Strahlungsgesetze der Bunsenflamme. *Inaug.-Dissert.* Berlin 1909.
- 14) Die Vergleichswerte sind entnommen der Zusammenstellung in Kayser's *Handbuch V.*
- 15) l. c.
- 16) l. c.
- 17) l. c.
- 18) l. c. Text S. 81.
- 19) Kirchhoff, Untersuchungen über das Sonnenspektrum und die Spektren der chemischen Elemente. *Kayser, Handbuch V.*
- 20) l. c. Die Werte habe ich aus den Zeichnungen berechnet.
- 21) l. c. Nr. 43 u. 55.
- 22) Kayser, *Handbuch V.* 153.
- 23) Auerbach, Spektroskopische Untersuchungen über das Verhalten der Metallsalze in Flammen von verschiedener Temperatur. *Zeitschr. f. wiss. Phot.* **7**. 30. 1909.
- 24) l. c. S. 286.
- 25) Bunsen, Spektralanalytische Untersuchungen. *Pogg. Ann.* **155**. 230. 1875.
- 26) Gouy, *C. R.* **84**. 231. 1877.
- 27) Hartley, *Phil. Trans.* **185 A**. 161. 1894.
- 28) Hartley u. Ramage, *Trans. Dublin. Soc.* (2) **7**. 339. 1901.
- 29) Lanzrath, Über das Bandenspektrum des Kupfers in der Knallgasflamme. *Dissert.* Bonn 1904; *Kayser, Handbuch V.* 414.
- 30) Lockyer, *Proc. Roy. Soc.* **43**. 117. 1887.
- 31) Kien, Über das Flammenspektrum des Kupferchlorids. *Zeitschr. f. wiss. Phot.* **6**. 337. 1908.
- 32) Derichsweiler, Die Bandenspektren der Kupferhaloide. *Zeitschr. f. wiss. Phot.* **4**. 401. 1906.
- 33) *Proc. Roy. Soc.* **56**. 192. 1894.
- 34) l. c. Nr. 36.
- 35) Franck u. Pringsheim, *Verhandl. d. Deutsch. Phys. Ges.* **13**. 328. 1911.

36) Franck u. Wood, Über die Beeinflussung der Fluoreszenz von Jod und Quecksilberdampf durch Beimengung von Gasen mit verschiedener Affinität zum Elektron. *Verhandl. d. Deutsch. Phys. Ges.* **13**, 78. 1911.

37) Über zwei Linienpektren des Quecksilbers. *Ann. d. Phys.* **16**, 400. 1905.

Verzeichnis der Spektrogramme.*)

Tafel VIII.

- 1) Calciumnitrat in Sauerstoffknallgasflamme. Exposition 20 Minuten. Aufnahme mit Gitter.
- 2) Calciummetall in Sauerstoffknallgasflamme. Exposition 5 Minuten. Aufnahme mit Gitter.
- 3) Calciumchlorid in Sauerstoffknallgasflamme. Exposition 12 Minuten. Aufnahme mit Gitter.
- 4) Calcium in Chlorknallgasflamme bei Zutritt von Sauerstoff. Exposition 110 Min. Aufnahme mit Gitter.
- 5) Calcium in Chlorknallgasflamme. Exposition 120 Minuten. Aufnahme mit Gitter.

Tafel IX.

- 1) Calciummetall in Sauerstoffknallgasflamme. Exposition 10 Minuten. Aufnahme mit Quarzspektrograph.
- 2) Calciumchlorid in Sauerstoffknallgasflamme. Exposition 2 Minuten. Aufnahme mit Quarzspektrograph.
- 3) Calcium in Chlorknallgasflamme. a) Exposition 70 Minuten. Aufnahme mit Quarzspektrograph. b) Exposition 10 Minuten.
- 4) Strontiumoxyd in Sauerstoffknallgasflamme. Exposition 60 Minuten. Aufnahme mit Gitter.
- 5) Strontiumchlorid in Sauerstoffknallgasflamme. Exposition 5 Minuten. Aufnahme mit Gitter. (Das Spektrogramm ist wahrscheinlich etwas nach rechts verschoben.)
- 6) Strontium in Chlorknallgasflamme. Exposition 140 Minuten. Aufnahme mit Gitter.

Tafel X.

- 1) Strontiumoxyd in Sauerstoffknallgasflamme. Exposition 9 Minuten. Aufnahme mit Quarzspektrograph.
- 2) Strontiumchlorid in Sauerstoffknallgasflamme. Exposition 15 Minuten. Aufnahme mit Quarzspektrograph.
- 3) Strontium in Chlorknallgasflamme. a) Exposition 70 Minuten. Aufnahme mit Quarzspektrograph. b) Exposition 10 Minuten.

*) Die auf den Tafeln angegebenen Wellenlängenskalen sollen eine bessere Orientierung ermöglichen. Es empfiehlt sich nach diesen Maßstäbe herzustellen, die mit den Spektrogrammen zur Deckung gebracht werden können.

Tafel XI.

Alle weiteren Aufnahmen mit Quarzspektrograph.

- 1) Bariumnitrat in Sauerstoffknallgasflamme. Exposition 9 Minuten.
- 2) Bariumchlorid in Sauerstoffknallgasflamme. Exposition 10 Minuten.
- 3) Barium in Chlorknallgasflamme. Exposition 90 Minuten.
- 4) Kupferoxydul in Sauerstoffknallgasflamme. Exposition 15 Minuten.
- 5) Kupferchlorür in Sauerstoffknallgasflamme. Exposition 12 Minuten.
- 6) Kupfer in Chlorknallgasflamme. Exposition 40 Minuten.

Tafel XII.

- 1) Nickelnitrat in Sauerstoffknallgasflamme. Exposition 35 Minuten. (Flamme fahl-grün.)
- 2) bzw. 4) Bleioxyd in Sauerstoffknallgasflamme. Exposition 30 bzw. 15 Minuten. (Flamme weiß-grau.)
- 3) Kobaltnitrat in Sauerstoffknallgasflamme. Exposition 35 Minuten. (Flamme weißlich-braun.)
- 5) Nickel in Chlorknallgasflamme. Exposition 60 Minuten. (Flamme rosa.)
- 6) Kobalt in Chlorknallgasflamme. Exposition 45 Minuten. (Flamme bläulich-rosa.)
- 7) Blei in Chlorknallgasflamme. Exposition 45 Minuten. (Flamme blei-grau.)

Referate.

Bücherbesprechungen.

J. M. Eder und **E. Valenta**, Atlas typischer Spektren. Herausgegeben von dem Komitee zur Verwaltung der Erbschaft Treitl. Kaiserliche Akademie der Wissenschaften. Wien 1911 bei A. Hölder. Folio, XV u. 143 Seiten, 53 Tafeln.

Gewöhnlich nimmt man an, das Spektrum eines Elementes sei bekannt, wenn in einer Tabelle die Wellenlängen seiner Linien zusammengestellt sind. In der Tat ist damit nur der erste Schritt getan, der es allenfalls ermöglicht, das Vorhandensein des Elementes in einer Lichtquelle zu erkennen. Aber eine solche Tabelle ist nur eine Art von Abstraktion, ein Gerippe, dem alles Besondere und Persönliche des betreffenden Spektrums abgestreift worden ist. Das Knochengestell muß erst mit Fleisch und Blut umkleidet werden, damit eine besondere bestimmte Person daraus wird; es verhält sich wie eine Röntgenphotographie eines Menschen zur gewöhnlichen Photographie.

Diese Personifizierung geschieht durch Angabe des Aussehens der einzelnen Linien, ihre Schärfe oder Unschärfe, Breite, Dunkelheit und

zahlreiche andere Charakteristika, die sich freilich mit Werten nicht geben lassen. Da hilft vielmehr nur die Photographie, und so wird eine gute photographische Reproduktion des Spektrums zum unentbehrlichen Hilfsmittel des spektroskopischen Studiums. Wir wissen längst, daß Linien verschiedener Art verschieden aussehen; in extremen Fällen wird ein Blick dem Eingeweihten sagen, ob eine Linie zur Haupt-, ersten oder zweiten Nebenserie gehört.

Noch viel wichtiger als für die Linienspektren ist aber die Kenntnis des Aussehens für die Bandenspektren; die unendlich wechselnde Art, wie in einer Bande die Intensität sich ändert, wie in Bandengruppen die Unschärfe von Gruppe zu Gruppe variiert, und anderes, was dem deutlich entgegentritt, der sich viel mit diesen Dingen beschäftigt, ist außerordentlich charakteristisch für das Spektrum, läßt sich aber nicht mit Worten, sondern nur durch eine Photographie mitteilen.

Freilich muß die Photographie gut sein. Das ist die große Schwierigkeit, an der so oft der gute Wille, Kenntnisse anderen mitzuteilen, scheitert. Gewiß die Hälfte aller in Zeitschriften veröffentlichten Photographien verfehlt ihren Zweck völlig; sie erwecken in dem Beschauer nur den Eindruck, als sei der Autor ein Stümper auf dem Gebiete der Spektralphotographie. Erst wenn man selbst Erfahrungen gemacht hat, nach guten Negativen dürftigste Autotypien erhalten hat, lernt man richtige Beurteilung, versteht die in allen Abhandlungen sich wiederholende Klage, daß die Reproduktion nicht das zeige, was sie solle, und gibt es schließlich auf, Abbildungen von Spektren zu veröffentlichen.

Ich kenne nun einen Autor, dessen Reproduktionen den Originalen entsprechen: J. M. Eder. Als Vorstand eines staatlichen Lehrinstitutes für Reproduktion und als Meister der Spektralphotographie vereinigt er die Bedingungen, die zum Gelingen nötig sind: er weiß, worauf es bei der Photographie ankommt und er kennt die technischen Mittel, die zum Herausbringen dieser Einzelheiten nötig sind. In den zahlreichen Abhandlungen, die Eder teils allein, teils mit E. Valenta veröffentlicht hat, sind die wundervollen Tafeln nicht der unwichtigste Teil.

So ist es mit großer Freude zu begrüßen, daß die beiden sich wiederum vereinigt haben zur Herausgabe des vorliegenden Werkes, das sicherlich ein wichtiges Förderungsmittel der Spektroskopie werden wird. Es zerfällt in drei Teile: Flammenspektren, Bogenspektren, Funkenspektren. Nach meiner Meinung ist der erste Teil der wertvollste: Flammenspektren enthalten am meisten Banden und jene nicht wohl mit Worten zu beschreibenden Eigenschaften; Flammenspektren sind daher am wenigsten ohne Abbildungen zu beschreiben, Funkenspektren am ehesten; Flammenspektren sind daher auch am schwierigsten zu reproduzieren, und man hat es gewöhnlich unterlassen. Wir haben eigentlich nur von Hartley solche Reproduktionen, und ein Vergleich von dessen Bildern mit dem neuen Atlas zeigt am besten den ungeheuren Unterschied. Ich würde daher gerade diesen Teil des Atlas noch weiter ausgedehnt wünschen.

Es sind so ziemlich sämtliche existierende Elemente, soweit sie nicht Geißleröhren zur Erzeugung des Spektrums notwendig machen, in dem Atlas berücksichtigt. Auf 53 Tafeln mit je 12 oder mehr Spektralstreifen findet man alles, was zwischen den Grenzen $\lambda 8000$ und $\lambda 1800$ liegt, und zwar, was praktisch wichtig ist, in Abbildungen des prismatischen und des Gitterspektrums. Dem Atlas ist noch ein ausführlicher Text zugefügt, der bei jedem Element die wichtigste messende Literatur, die Methoden zur Erzeugung des Spektrums und andere Mitteilungen bringt, die zum Teil Neues enthalten. Für jedes Element findet sich eine Tabelle des Bogen- und Funkenspektrums teils nach eigenen Messungen der Autoren, teils nach den besten fremden Messungen. So ist der Atlas eine Art von Handbuch geworden, der für jedes Element die wesentlichen Ergebnisse der Forschung bringt. Er wird wohl in keinem Laboratorium fehlen dürfen, welches sich ernsthaft mit Spektroskopie beschäftigt, und ich mache mit Freude auf das ausgezeichnete Werk aufmerksam.

Nur eines bedaure ich an dem Werke: die Beibehaltung der Zahlenangaben nach dem Rowlandschen System der Wellenlängen. Die Einführung dieses Systems vor etwa 30 Jahren hat damals die Spektroskopie ungeheuer gefördert, die Genauigkeit der Messungen um reichlich eine Dezimale erhöht, und viele falsche Ansichten, z. B. über die sogen. basischen Linien sofort beseitigt. Aber jetzt sind wir darüber hinausgewachsen, das Rowlandsche System ist kein Förderungsmittel sondern ein Hindernismittel geworden. Die in ihm steckenden Ungenauigkeiten werden allen Spektralmessungen eingeimpft, dadurch die Unstimmigkeiten in Messungen verschiedener Autoren hervorgerufen, und die große Fehlergrenze auch bei guten Meßmethoden bedingt. Dem soll das internationale System der Einheiten abhelfen, welches die Genauigkeitsgrenze wieder um eine Dezimale hinausgeschoben hat und damit die nach dem Charakter der Spektrallinien praktisch erreichbare Grenze bei den meisten Linien erreicht, bei vielen wohl schon überschritten hat.

Es handelt sich nun darum, möglichst schnell den Übergang von einem System zum anderen zu machen. Für eine ganze Anzahl von Elementen ist dieser Übergang durch Neumessung bereits geschehen und ihre Zahl wächst zusehends. Bei den anderen Elementen sollte man durch Umrechnung — wozu die nötigen Grundlagen vorhanden sind — den Übergang vorbereiten. Freilich wird bei solchen Elementen die Genauigkeit durch die Umrechnung nicht gesteigert, aber die Benutzung der schon nach J. A. aufgestellten Tabellen erleichtert und befördert. Eder und Valenta haben diesen Schritt nicht gemacht, sie haben sogar umgekehrt gelegentlich Messungen nach den neuen Einheiten auf die alten umgerechnet. So wird das große prachtvolle Werk, das zu einer mächtigen Förderung der internationalen Einheiten hätte mitwirken können, für diesen Zweck verloren gehen. H. Kayser.

Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie

X. Band.

1912.

Heft 11.

Das Absorptionsspektrum des Toluols im Ultravioletten.

Von

Friedrich Cremer.

Mit 1 Figur.

Eine Gruppe chemisch nahe verwandter Körper stellen die sog. aromatischen Verbindungen dar, d. i. jene organischen Verbindungen, die sich vom Benzolkern C_6H_6 ableiten und aus diesem durch Substitution eines H-Atoms durch andere Atome oder Atomgruppen hervorgehen. Gerade diese enge chemische Verwandtschaft macht die Benzolderivate zugleich zu einem sehr dankbaren Gegenstande für spektroskopische Untersuchungen, da es beim Studium chemisch sich nahe stehender Körper am ersten gelingen wird, einen Einblick in den Zusammenhang zwischen Absorption und Konstitution zu gewinnen. Ist es gelungen, Regeln und Gesetze aufzustellen, nach denen die Spektren dieser einzelnen Verbindungen geordnet sind, und sind ferner feste Regeln und Gesetze gewonnen, nach denen das Spektrum sich ändert, wenn wir von einer Verbindung zur anderen, von einer Gruppe von Verbindungen zu einer anderen verwandten Gruppe übergehen, so ist die Spektroskopie damit um ein Beträchtliches der Lösung ihrer Aufgabe näher gekommen, uns Aufschluß zu geben über das Wesen, die Kräfte und Bewegungen der Atome oder der auf ihnen befindlichen elektrischen Ladungen.

Von früheren derartigen Untersuchungen innerhalb der Gruppe der Benzolderivate sind zu erwähnen die Arbeiten von Pauer,¹⁾ Grebe²⁾ und Hartley.³⁾ Pauer begnügt sich mit der einfachen Feststellung verhältnismäßig weniger, stärker hervortretender Absorptionslinien, während die weit vollkommeneren Arbeiten von Grebe und Hartley, namentlich bei letzterem, von der Gesetz-

mäßigkeit in den einzelnen Spektren nur ein sehr unvollkommenes Bild geben. Mit spezielleren Untersuchungen beschäftigen sich die ebenfalls aus dem Bonner physikalischen Institut hervorgegangenen Arbeiten von Mies,⁴⁾ Koch⁵⁾ und Grebe,⁶⁾ die der Untersuchung des Paraxylols, des Anilins und des Benzols gewidmet sind. Ein weiteres Glied in der Kette solcher Untersuchungen möge auch die vorliegende Arbeit bilden, die auf Anregung des Herrn Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. Kayser unternommen wurde und sich eingehend mit der Absorption des Toluols befaßt. Das Toluol ($C_6H_5 \cdot CH_3$) geht aus dem Benzolkern unmittelbar hervor, wenn wir ein Wasserstoffatom durch die Methylgruppe CH_3 ersetzen.

Versuchsordnung.

Zur Untersuchung des Toluols benutzte ich die bewährte von Konen angegebene Anordnung, wie sie schon seit Jahren im Bonner physikalischen Institut angewandt worden ist. Sie verwendet als Lichtquelle den Aluminiumfunken unter Wasser, der ein schönes nur durch wenige Aluminium-Umkehrlinien unterbrochenes und weit (bis etwa 230) ins Ultraviolette reichendes, kontinuierliches Spektrum liefert. Im einzelnen war die Einrichtung meiner Versuche sowie die Anordnung der Apparate (Lichtquelle, Linsen, Absorptionsgefäße usw.) genau so, wie sie in den Arbeiten von Grebe, Mies und Koch ausführlich beschrieben ist.

Als Spektralapparat diente ein Quarzspektrograph der Firma Ad. Hilger Ltd.-London, der so justiert wurde, daß in dem für meine Untersuchungen in Betracht kommenden Bereiche (230—275) die Dispersion durchschnittlich 9.5 A.E. pro mm der photographischen Platte betrug. Die Belichtungszeit betrug bei Dämpfen $\frac{1}{2}$ —1 Stunde, bei Lösungen in Alkohol $\frac{3}{4}$ —2 Stunden.

Die Messung der Wellenlängen erfolgte mittels der Teilmaschine des Bonner Instituts, die in Kaysers Handbuch der Spektroskopie ausführlich beschrieben ist. Zur Berechnung der Wellenlängen des unnormalen Prismenspektrums diente mir die Cornusche Dispersionsformel $\lambda = \lambda_0 + \frac{c_0}{D - d_0}$, deren Konstanten λ_0 , c_0 und d_0 jedesmal aus der Ablenkung D dreier Normalen neu zu berechnen sind. Als Normalen dienten mir dabei 3 Linien eines bei halb abgeblendetem Spalt über die Platte geworfenen Funkenspektrums des Eisens. Bei späteren Messungen erfolgte die Berechnung der

Wellenlängen der Bequemlichkeit halber durch geradlinige Interpolation, indem ich dreizehn in Abständen von ca. 25 Å.-E. gelegene Normalen meinen Messungen zugrunde legte. Es zeigte sich, daß der bei dieser geradlinigen Interpolation gemachte Fehler 0,2 Å.-E nicht überstieg, ein Fehler, der mit Rücksicht auf die außerordentlich geringe Intensität der meisten Banden ohne Bedenken vernachlässigt werden darf.

Zur Untersuchung gelangten Toluoldämpfe und Lösungen des Toluols in Alkohol. Die Genauigkeit beträgt bei schärferen Dampfbanden $\pm 0,5$ Å.-E. Die meisten Dampfbanden des Toluols, das sich unter den Benzolderivaten durch Unschärfe seiner Banden ganz besonders auszeichnet, waren jedoch so schwach zu erkennen, daß Fehler von ± 2 Å.-E. leicht möglich sind. Insbesondere gilt dies von den Banden im äußersten Ultraviolet sowie den verwaschenen Bandenköpfen der Lösungen.

Die verwendete Substanz war von Merck in Darmstadt bezogen.

Toluoldämpfe.

Die Untersuchung der Toluoldämpfe erfolgte bei Atmosphärendruck. Da die beim Toluoldampf ohnehin schon außerordentlich starke Absorption mit der Temperatur schnell zunimmt, mußte, um kontinuierliche Absorption möglichst zu vermeiden, bei höheren Temperaturen die Dicke der absorbierenden Schicht entsprechend verringert werden. Aus diesem Grunde variierte die Länge des Absorptionsgefäßes zwischen $d = 25$ cm bei $t = 3^{\circ}$ und $d = 0,25$ cm bei $t = 100^{\circ}$. Die Resultate meiner Messungen sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Wie aus nachstehender Tabelle ersichtlich, treten bei sämtlichen Temperaturen fast alle Bandenköpfe wieder auf, soweit sie nicht infolge kontinuierlicher Absorption unsichtbar geworden sind. Abgesehen von kleineren Schwankungen, die auf die unvermeidlichen Ungenauigkeiten in den Messungen der unscharfen Bandenköpfe zurückzuführen sind, erscheinen sämtliche Köpfe wieder genau an derselben Stelle; eine Verschiebung nach Rot oder Violett hin, die nicht innerhalb der erwähnten Versuchsfehler fele, ist nirgendwo wahrzunehmen. Weder steigende Temperatur noch Änderung der Schichtdicke haben auf die Lage der Bandenköpfe irgendwelchen Einfluß ausüben können. Von der Untersuchung der Dämpfe bei noch höheren Temperaturen (der Siedepunkt des Toluols liegt bei 112° C) glaubte ich daher absehen zu dürfen; die untersuchten

Tabelle I.
Bei * beginnt kontinuierliche Absorption.

$t = 4^\circ$ $d = 25 \text{ cm}$	5° 10	10° 10	17° 10	30° 10	40° 2,5	50° 2,5	60° 2,5	75° 1
						2314,8		
						25,5		
						41,4		
					2354,3	58,7		
2393,9	94,0	93,8	92,7	95,4				
2407,8	07,5	08,0	07,0	07,4	07,2	07,6	07,2	07,2
19,0	20,2	20,4	19,6	20,4	19,2	19,8		19,9
		24,0						24,1
32,5	32,8	33,0	32,4	33,1	32,4	32,0		34,0
	44,2		44,6					
50,2	49,8	48,4	49,7	48,7	47,9	48,8	48,1	49,0
62,4		62,2				61,9	*	
63,9	64,4	64,7	64,4	64,3	64,5	64,0		63,9
70,6	70,9	71,1	70,7	71,2	70,5	70,6		70,0
76,1	76,5	77,2	77,4	77,2	76,9	76,7		77,6
	83,0	83,2						
89,0	87,9	89,2	88,8					
	90,6	91,6	90,6	90,4	90,1	89,7		90,5
		94,9	94,6		93,7	95,8		
2501,8	02,0	03,6	03,1	03,2	02,8			
	04,4	05,7	04,9	05,3		04,2		
	07,3	07,5	07,2	07,8	07,5			
	11,0	10,5	11,7	12,2	11,6	10,0		
15,5	16,8	16,8	16,7	17,3	17,2	16,1		
22,0	21,6	22,5	21,6	22,7	22,0	21,7		
	23,5	24,7	24,0		24,7			
		28,7	28,5	29,8	29,2			
35,7	36,5	36,4	36,3	36,8	36,0	36,2		36,2
	38,6	38,9	38,8		38,7			
	40,9	40,3	41,0		40,3			
49,7	50,1	50,1	50,3	50,2	50,2	49,8		50,4
54,1	53,9	54,0	54,2	54,5	53,8	53,8		
59,2	60,0	60,4	60,2	60,2	59,4	59,2		60,0
64,9	64,9	65,2	65,3	65,0	64,9	64,9		65,0
	67,0	67,4	67,5		67,3			
	69,5	70,2	70,4					
	71,8	72,3	72,4		71,9			
								77,8
79,5	79,7	78,8	79,2	79,5	79,4	79,3	79,6	79,3
83,7	84,8	85,1	85,4	85,2	85,0	84,7		84,8
	89,3	89,3	89,7		89,3	90,1		
		95,4	96,3		95,5	94,8		
2600,8	00,0	00,4	00,6	00,2	00,4	00,2		
02,5	02,0	03,0	02,9		02,5			
	06,7	07,0	06,7		06,5			
	12,0	12,1	12,8		12,5			
11,5								
15,0	14,5	15,0	15,0	15,0	14,9	14,7		14,7
18,7		19,4	19,7	19,7	18,7	19,6		
23,3		23,7	24,0	23,8	23,5			
30,2	30,0	30,2	30,6	30,8	30,1	30,0		29,8

Tabelle I.

Bei * beginnt kontinuierliche Absorption.

90° 0,5	100° 0,25	λ		n = $\frac{10^7}{\lambda}$		Intensität
		gefundenen Mittelwert	berechnet	gefunden	berechnet	
07,2 20,5 *		2394,0	2393,4	4177,0	4178,2	
		2407,4	2406,6	53,9	55,2	
		19,9	22,1	32,4	28,7	
		24,0	25,8	25,4	22,3	
		32,8	33,4	10,4	09,5	
		44,4	43,7	4091,6	4092,1	
		48,9	47,6	83,5	85,7	
		62,1	60,2	61,6	64,7	
		64,3	64,1	57,9	58,3	hervortretend
		70,7	71,9	47,4	45,5	
		76,9	75,8	37,3	39,1	
		83,1	83,1	27,2	27,3	
		88,7	87,0	18,2	20,9	
		90,5	91,0	15,3	14,5	
		94,8	94,9	08,2	08,1	
		2502,8	2502,9	3995,5	3995,3	
		04,9	06,9	92,2	89,0	
		07,5	08,5	88,0	86,4	
		11,2	12,6	82,2	80,0	
		16,6	16,6	73,6	73,6	
		22,0	20,7	65,1	67,2	
		24,2	24,7	61,7	60,8	
		29,1	28,8	54,0	54,4	
		36,3	37,0	42,8	41,9	hervortretend
		38,8	36,8	39,0	41,7	
		40,6	41,0	36,1	35,5	
		50,2	49,3	21,5	22,7	hervortretend
		54,9	54,1	15,3	16,3	
	59,7	59,8	06,5	03,5		
	65,7	66,0	3898,5	3897,1		
		67,3	68,2	95,1	93,8	stark hervortretend
		70,0	70,2	91,1	90,7	
		72,1	72,4	88,0	87,4	
	78,1	77,9	76,7	79,1	81,0	
	80,3	79,5	80,9	76,7	74,6	hervortretend
	85,6	84,9	85,2	68,6	68,2	hervortretend
		89,5	89,0	61,7	61,8	
		95,5	93,8	52,8	55,4	
	00,7	2600,3	98,1	45,7	49,0	stark hervortretend
	03,1	02,7	2602,7	42,2	42,1	sehr stark hervortret.
		06,7	07,1	36,3	35,7	
	11,5	12,1	11,4	28,5	29,3	
	15,1	14,9	15,8	24,2	22,9	hervortretend
		19,3	20,2	17,8	16,5	
		23,7	24,6	11,4	10,1	
	30,7	30,3	29,0	01,8	03,7	stark hervortretend

Tabelle I (Fortsetzung).

$t = 4^\circ$ $d = 25 \text{ cm}$	5°	10°	17°	30°	40°	50°	60°	75°
	10	10	10	10	2,5	2,5	2,5	1
2634,3	34,9	34,6	35,4	35,2	34,8	34,7		34,4
38,9	39,0	38,8	39,2		39,3	39,0		39,4
42,8	42,5	42,2	42,7	43,0	42,8	42,9		42,7
46,7	47,2	47,0	47,2	47,6	46,8	46,7		46,8
50,6	51,1	50,4	51,5	51,7	50,6	50,5		51,2
54,2		55,3	55,5	55,5	54,9	54,9		54,9
59,0	59,6	59,4	60,1	60,1	59,1	59,3		59,0
62,4		62,7	63,1					
66,8	67,1	67,0	67,7	68,0	67,4	66,6		66,7
70,7	71,2	71,3	71,6	72,5	72,0	71,0		71,0
73,8	73,5	73,7	74,1					73,3
75,9	75,7	75,6	76,2		76,2			75,4
78,1	77,6	77,9	78,3	78,8	78,7		78,9	
80,0	80,7	79,7	80,1	80,7	80,2	79,3	80,8	79,4
83,6	83,5	83,5						83,4
	85,5		85,3	84,4	84,4	85,6		
	86,6	86,3	86,1	87,6	86,5	86,6		86,2
93,3	92,5	91,8	92,5	93,2	92,1	92,0		93,0
2704,8	04,1	04,9	05,4	05,3	04,7	04,2	04,6	04,5
12,9	12,4	13,1	12,8	13,3	12,8	12,8	12,9	12,9
24,3	24,7	24,9		25,0	25,0	23,2	24,3	24,2

Intervalle zeigen deutlich, daß die Lagerung der Bandenköpfe von Temperatur und Schichtdicke völlig unabhängig ist.

Das Spektrum des Toluols ist wie das des bisher untersuchten Benzols, Paraxylols und Anilins ein ausgesprochenes Bandenspektrum; sämtliche Banden sind unaufgelöst, haben ihre Köpfe nach Violett hin und sind nach Rot hin abgeschattiert.

Eine Angabe der Breite der einzelnen Banden, wie Hartley es versucht hat, erwies sich als unmöglich, da bei unveränderter Schichtdicke mit steigender Temperatur eine erhebliche Verbreiterung der Banden nach Rot hin stattfindet. Weiterhin ist die Breite der Banden abhängig von Belichtungsdauer und Art der Entwicklung, so daß die Angaben Hartleys als rein zufällige zu betrachten und des weiteren völlig bedeutungslos sind. Zudem kommt es für unsere Zwecke nur auf die Lage der Köpfe an, die, wie oben gezeigt, von allen derartigen Faktoren völlig unabhängig ist.

Bei konstanter Schichtdicke nimmt mit steigender Temperatur die Intensität der Bandenköpfe scheinbar mehr und mehr ab, da letztere immer mehr in den Bereich der sich verbreiternden Nachbar-

Tabelle 1 (Fortsetzung).

90° 0,5	100° 0,25	λ		$n = \frac{10^7}{\lambda}$		Intensität	
		gefunden Mittelwert	berechnet	gefunden	berechnet		
	35,4	2634,9	2633,5	3795,2	3797,3	stark hervortretend	
		39,1	37,9	89,2	90,9		
	42,7	42,7	42,4	83,9	84,5		
		47,0	46,8	77,9	78,1		
	51,8	51,1	51,3	72,0	71,7		
		55,0	55,8	66,4	65,4		
	59,6	59,5	60,3	60,1	59,0		
		62,8	64,8	55,4	52,6		
66,4	67,8	67,2		49,3			sehr stark hervortret. hervortretend
	71,9	71,5		43,2			
74,0		73,7	73,9	40,1	39,8		
		75,8		37,1			
79,3		78,5	78,5	33,2	33,4		
	80,7	80,1		30,9			
		83,5	83,1	26,5	27,0		
		85,1		24,4			
86,0	86,5	86,5	87,7	22,3	20,7		
92,5	92,5	92,5		13,9			
98,8		98,8		05,4			
04,0	05,3	2704,7		3697,3			
07,0	07,3	07,2		94,1			
12,5	12,5	12,8		85,9			
19,3	18,6	19,0		78,0			
24,3	24,1	24,4		70,8			

bande fallen. Bei der bei $t = 30^\circ$ gemachten Aufnahme ist z. B. die Verbreiterung der intensiveren Banden schon soweit vorgeschritten, daß im Vergleich zu $t = 20^\circ$ eine Reihe der weniger intensiven bereits verschwunden ist.

Nimmt die Temperatur bei gleicher Schichtdicke immer mehr zu, so macht sich im mittleren Bereiche des Absorptionsgebietes immer mehr die kontinuierliche Absorption geltend, die, einer Art langen Bande vergleichbar, bei $t = 75^\circ$ und namentlich bei $t = 60^\circ$ und $t = 90^\circ$ das Spektrum schon so sehr geschwächt hat, daß bei den letztgenannten Temperaturen fast alles Licht zwischen 241 und 267 absorbiert wird. Im übrigen scheint mit steigender Temperatur die Intensität der längsten Wellen etwas zuzunehmen, während im äußersten U.-V. die Banden bei allen Temperaturen nur schwach angedeutet sind und kaum meßbare, verwaschene Kanten zeigen.

Lösungen des Toluols in Alkohol.

Als geeignetstes Lösungsmittel des Toluols erwies sich bei meinen Versuchen der Alkohol, wie schon aus den ersten Auf-

nahmen, die bei einer Konzentration von $\frac{1}{5}\%$ in Äther, Alkohol und Chloroform gemacht wurden, deutlich hervorging. Die Untersuchung erstreckte sich daher des weiteren ausschließlich auf Lösungen in Alkohol, und zwar kamen zur Verwendung Konzentrationen von 1:2500, 1:1250, 1:500, 1:200, 1:100, 1:50, 1:20, 1:10, 1:5 und 1:2. Die von mir gewählten Schichtdicken betragen: 1,8 mm für die Lösungen 1:2500, 1:1250 und 1:500, 0,3 mm für 1:200, 1:100 und 1:50, während ich für die vier letzten Versuche kapillare Schicht (ca. 0,02 mm) verwandte. Die Belichtungszeiten betragen $\frac{3}{4}$ —2 Stunden. In Tabelle 2 sind die Resultate meiner Messungen zusammengestellt, wobei die Zahlen, ebenso wie oben, sich auf die Wellenlängen der gefundenen Bandenköpfe beziehen.

Wie bei den Absorptionsspektren der Dämpfe, so ist auch in den Spektren der Lösungen des Toluols eine Verschiebung der Banden mit wachsender Konzentration (was Mies für Paraxylol gefunden hat) nirgendwo wahrzunehmen; auch bei den Lösungen des Toluols erweist sich die Lage der Bandenköpfe als völlig unabhängig von Konzentration und Schichtdicke; desgleichen scheint eine Verbreiterung der Banden, wie wir sie bei den Dämpfen mit steigender Temperatur gefunden hatten, bei den Lösungen mit wachsender Konzentration nirgendwo einzutreten.

Pauer findet in flüssigem Toluol Banden bei 2680—2705 und 2615—2637, in Lösung fand er außer diesen beiden eine dritte bei 264—266, Zahlen, die mit den von mir gefundenen sehr gut übereinstimmen. Bei der Konzentration 1:2 wurde bei mir alles Licht von 272 an absorbiert, obwohl ich die Expositionsdauer auf 3 Stunden ausgedehnt hatte; vielleicht hätte sich mit Hilfe eines lichtdurchlässigeren Apparates oder bei noch längerer Expositionszeit auch bei meinen Versuchen selbst mit konzentrierter Lösung noch ein Resultat erzielen lassen; doch würden, wie die Pauerschen Zahlen zeigen, sich keine neuen Banden haben finden lassen; ich glaubte daher von dieser langwierigen Arbeit absehen zu dürfen.

Was den Zusammenhang zwischen Dampf- und Flüssigkeitsspektrum anbetrifft, so habe ich in Tabelle 3 die einander entsprechenden Bandenköpfe beider Spektren übereinandergesetzt.

Wie die Tabelle 3 zeigt, treten die intensiveren Banden des Dampfes auch bei den Lösungen ziemlich vollständig wieder auf, nur ist das Flüssigkeitsspektrum gegen das Dampfspektrum um 13—15 Å.-E. nach Rot hin verschoben. Wenn bei einigen sehr

Tabelle 2.

I : 2500 1,8 mm	I : 1250 1,8	I : 500 1,8	I : 200 0,3	I : 100 0,3	I : 50 0,3	I : 20 0,02	I : 10 0,02	I : 5 0,02	I : 2 0,02	Mittel	Pauer
2679,8	80,1	79,7	79,4	80,1	80,6	79,5	80,0	80,1	2720	2680,0	2680—2705
45,2	44,7	45,1	44,5	45,3	44,1	45,1	45,0	44,8	kontinuier-	44,9	2640—2660
12,7	13,2	12,9	13,4	13,0	14,3	13,4	14,3	13,7	liche	13,4	2615—2637
	2597,9	97,3			98,3		97,6		Absorption	2597,8	
		82,2					82,6	82,1		82,3	
		65,3			64,2		64,5			64,7	
		50,7		49,8	48,9		51,0	50,0		50,1	
		35,4		34,9	35,2		34,6			35,0	
					17,5		16,9	17,5		17,3	
					2475,6		76,0	75,7		2475,8	
					20,7		20,4	20,5		20,5	

Tabelle 3.

Lösung	2680	2644,9	2613,4	2597,8	2582,3	2564,7	2550,1	2535,0	2517,3	2475,8	2420,5
Dampf	2667,2	2630,3	2600,3	2584,9	2567,3	2550,1	2536,3	2522,0	2502,8	2464,3	2407,4
Differenz	12,8	14,6	13,1	12,9	15	14,6	13,8	13	14,5	11,5	13,1

intensiven Dampfbanden (2671,5, 2634,9, 2602,7 2565,1) die entsprechenden Banden der Lösungen fehlen, so ist dies offenbar darauf zurückzuführen, daß letztere von den sehr breiten Nachbarbanden (2680,0, 2644,9, 2613,4, 2582,3) überdeckt werden und infolgedessen bei der Messung nicht beobachtet worden sind.

Gesetzmäßigkeiten im Spektrum.

1. Des Toluoldampfes.

Bereits Grebe hebt in seiner Arbeit hervor, daß das Spektrum des Toluols eine auffallende Regelmäßigkeit in der Anordnung der einzelnen Banden aufweist. Obwohl eine ähnliche Zerlegung des Spektrums, wie Grebe sie vorgenommen hat, nämlich in Serien, deren einzelne Banden eine arithmetische Reihe mit einem Abstände von 62—66 A.-E. je zweier aufeinanderfolgender Glieder bilden, auch bei den von mir gefundenen Werten genau in derselben Weise durchführbar war, zudem sich noch eine größere Zahl solcher Serien aufstellen ließ unter Verwendung sämtlicher gefundener Bandenköpfe, so scheint mir diese Anordnung doch mehr eine zufällige und willkürliche als eine notwendige, durch den inneren molekularen Bau des Toluols bedingte zu sein.

Schon eine oberflächliche Beobachtung meiner Aufnahmen ließ sofort deutlich erkennen, daß wir an den Stellen $\lambda = 2667$, 2602, 2567 und 2536 Köpfe von stark hervortretenden Hauptserien zu suchen haben, die nach Rot abgeschattiert sind und an Intensität rapide abnehmen. Ein Versuch, das gesamte Spektrum nach diesem Gesichtspunkte zu ordnen, führte denn auch leicht unter Zugrundelegung der gefundenen Schwingungszahlen (Tabelle 1) zu folgender Zergliederung (Tabelle 4).

Sämtliche gefundenen Banden sind ausnahmslos in dieser Tabelle untergebracht. Wie man sieht, zerfällt das gesamte Spektrum des Toluoldampfes in 11 Serien, deren Köpfe nach Violett gelegen und die nach Rot abgeschattiert sind. Die Anzahl der Banden einer Serie nimmt nach kürzeren Wellen hin schnell ab, die Serienköpfe nähern sich nach dem violetten Ende hin mehr und mehr, so daß in den Serien X und XI nur die Köpfe noch deutlich hervortreten.

Der gesetzmäßige Bau der einzelnen Serien sowie die Gesetzmäßigkeit in der Anordnung der einzelnen Serien untereinander tritt in obiger Tabelle klar zutage. Die vertikalen Differenzen sind sowohl in horizontaler als auch in vertikaler Richtung konstant (im

Tabelle 4.

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI
***3749 ₆	**3842 ₆	53 **3895 ₇	*3943 ₄₅	3988 ₆	4027 ₀	4062 ₄	—	4132 ₇	22	4177
*3743 ₉₃	3836 ₇	52 3888 ₉	3936 ₄₆	3982 ₈	4018 ₃	*4058 ₆	4092 ₈	4125 ₈	4154	
3737 ₉₂	3829 ₅	50 3879 ₃	—	3974 ₉	4015 ₇	—	4084	—		
3731 ₉₃	*3824 ₆	52 *3876 ₇	*3922 ₄₃	3905 ₃	4008 ₆	4047 ₁₀		4110		
3724 ₉₄	3818 ₇	51 *3869 ₇	3915 ₄₆	3962 ₈	—	4037				
3714 ₉₇	3811 ₉	51 3862 ₉	—	3954 ₈	3996 ₄					
—	**3802 ₇	51 3853 ₈	3906 ₄	—	3992					
3705 ₉₀	**3795 ₆	51 **3846 ₇	3898 ₄₁	3939 ₇						
3697 ₉₂	3789 ₅		3891							
3694 ₉₀	3784 ₆									
3686 ₉₂	3778 ₈									
3678 ₉₄	3772 ₆									
3671 ₉₅	3766 ₆									
	3760 ₄									
	3755 ₅									
	3755 ₇									
	—									
	3740 ₈									
	3733 ₇									
	3726 ₇									
	3722 ₄									

*** sehr stark hervortretend
 ** stark hervortretend
 * hervortretend

Mittel $D = 6,4$), d. h. die Schwingungszahlen je zweier aufeinanderfolgender Bandenköpfe haben in sämtlichen Serien die konstante Differenz D ; jede Serie hat also die Form

$$n = n_0 + Dp \quad (p = 0, 1, 2, \dots) \quad (1)$$

wo n_0 die Schwingungszahl des betreffenden Serienkopfes bedeutet, während für p die Reihe der ganzen Zahlen $p = 0, 1, 2, \dots$ zu setzen ist. Betrachten wir die Lage der einzelnen Serien untereinander, indem wir die ersten horizontalen Differenzen bilden, so zeigt sich, daß letztere in vertikaler Richtung konstant sind. Auch in horizontaler Richtung scheint eine Gesetzmäßigkeit vorzuliegen, insofern für die Serien II—XI die ersten horizontalen Differenzen nach Violett hin gleichmäßig abnehmen. Die Serien II—XI bilden demnach eine besondere Gruppe, deren Köpfe nach dem 3. Deslandresschen Gesetz einer Gleichung von der Form

$$n_0 = A + Bm + Cm^2 \quad (m = 1, 2, \dots, 10) \quad (2)$$

genügen. Da nun für die Banden jeder einzelnen Serie die obige Formel (1) $n = n_0 + Dp$ gilt, so muß sich das ganze Spektrum des Toluols (mit Ausnahme der Serie I) ausdrücken lassen durch die Formel

$$n = A + Bm + Cm^2 + Dp \quad \left(\begin{matrix} m = 1, 2, \dots, 10 \\ p = 1, 2, \dots \end{matrix} \right) \quad (3)$$

Die Feststellung einer derartigen Gesetzmäßigkeit ermöglicht es uns, mit Hilfe obiger Grundgleichung (3) des Toluols aus den gefundenen, infolge von Messungsfehlern jedoch nur ungenauen Schwingungszahlen die wahren Werte der absorbierten Schwingungen zu berechnen. Da jedoch Serie I in obige Gleichung nicht eingeht, so werden auch diese berechneten Werte keinen Anspruch auf absolute Genauigkeit machen können; doch dürfte es sich bei dieser Ungenauigkeit nur um kleine Bruchteile einer A.-E. handeln. Es ergibt sich demnach für das Absorptionsspektrum des Toluols folgendes System von Gleichungen:

Serie	II.	$n_p = A +$	$B +$	$C + Dp$	$(p = 0, 1, 2, \dots, 19)$
„	III.	$n_p = A +$	$2B +$	$4C + Dp$	$(p = 0, 1 \dots 7)$
„	IV.	$n_p = A +$	$3B +$	$9C + Dp$	$(p = 0, 1, 2 \dots 8)$
„	V.	$n_p = A +$	$4B +$	$16C + Dp$	$(p = 0, 1 \dots 7)$
„	VI.	$n_p = A +$	$5B +$	$25C + Dp$	$(p = 0, 1, \dots 6)$
„	VII.	$n_p = A +$	$6B +$	$36C + Dp$	$(p = 0, 1 \dots 4)$
„	VIII.	$n_p = A +$	$7B +$	$49C + Dp$	$(p = 0, 1, 2)$
„	IX.	$n_p = A +$	$8B +$	$64C + Dp$	$(p = 0, 1, 2, 3)$
„	X.	$n_p = A +$	$9B +$	$81C$	
„	XI.	$n_p = A +$	$10B +$	$100C$	

Tabelle 5.

II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI
3842,1 42	3893,8 95	3941,9 43	3986,4 88	4027,3 27	4064,7 62	4098,5 —	4128,7 32	5155,2 54	4178,2 77
3835,7 36	3887,4 88	3935,5 36	3980,0 82	4020,9 18	4058,3 58	4092,1 92	4122,3 25		
3829,3 29	3881,0 79	3929,1 —	3973,6 74	4014,5 15	4051,9 —	4085,7 84	4115,9 —		
3822,9 24	3874,6 76	3922,7 22	3967,2 65	4008,1 08	4045,5 47		4109,5 10		
3816,5 17	3868,2 68	3916,3 15	3960,8 62	4001,7 —	4039,1 37				
3810,1 11	3861,8 62	3909,9 —	3954,4 54	3995,3 96					
3803,7 02	3855,4 53	3903,5 06	3948,0 —	3989,0 92					
3797,3 95	3849,0 46	3897,1 98	3941,7 43						
3790,9 89		3890,7 91							
3784,5 84									
3778,1 78									
3771,7 72									
3765,4 66									
3759,0 60									
3752,6 55									
3746,2 —									
3739,8 40									
3733,4 33									
3727,0 26									
3720,7 22									

	Horizontale Differenzen:									
	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI
1. Differenz	51,7	48,1	44,5	40,9	37,4	33,8	30,2	26,6	23,0	
2. Differenz		3,6	3,6	3,6	3,5	3,6	3,6	3,6	3,6	

Setzen wir in diese Gleichungen die für n_p gefundenen Werte, soweit sie ermittelt worden sind, ein und berechnen die Konstanten

A , B , C , D nach der Methode der kleinsten Quadrate, so ergeben sich folgende Näherungswerte:

$$\begin{aligned} A &= 3786,859 \\ B &= 57,047 \\ C &= -1,790 \\ D &= -6,393305 \end{aligned}$$

Berechnet man nun mittels der hierdurch gewonnenen Formel $n = 3786,859 + m \cdot 57,047 - m^2 \cdot 1,79 - p \cdot 6,3933$ ($m = 1, 2, 3 \dots 10$) ($p = 0, 1, 2 \dots$) die wahren Werte für n , so erhält man vorstehende Tabelle der Schwingungszahlen für die Serien II—XI (Tabelle 5).

Auf diese Weise finden wir auch diejenigen Schwingungszahlen, die bei der Messung — sei es infolge allzu geringer Intensität, sei es infolge Zusammenfallens mit anderen Banden — nicht beobachtet worden sind. In der Tabelle 5 sind die wahren, berechneten Werte und die bei der Messung gefundenen Zahlen (abgekürzt auf ganze Å.-E.) übereinandergesetzt. Wie man sieht, beträgt die Abweichung im allgemeinen nicht mehr als 0—2 Schwingungen, nur bei einigen wenigen, sehr schwachen und kaum meßbaren Bandenköpfen erreicht die Differenz die Zahl 3—4. Aus den berechneten Schwingungszahlen ersieht man ohne weiteres den sehr gesetzmäßigen und äußerst einfachen Bau des Toluolspektrums. Der Vollständigkeit halber sind am Schlusse der Tabelle 1 die gemessenen Mittelwerte und die nach der Methode der kleinsten Quadrate berechneten Werte der Wellenlängen λ sowie der Schwingungszahlen $n = \frac{1}{\lambda} \cdot 10^7$ zusammengestellt.

Ein sehr anschauliches Bild und eine recht klare Vorstellung von dem Bau des Dampfspektrums gewinnt man durch eine graphische Darstellung des Spektrums, indem man auf der Abszissenachse die berechneten Schwingungszahlen aufträgt und die Ordinatenachse zur Intensitätsachse wählt (siehe Figur.)

Die 11 Serien des Spektrums treten in dieser Figur klar hervor. Der Anfang der Serie I und das Ende der Serie II fallen übereinander; dasselbe gilt für die Serien III u. IV, IV u. V. Offenbar finden derartige Übereinanderlagerungen auch zwischen den übrigen Serien statt; nur sind hier die Endbanden der Serien wegen ihrer geringen Intensität bei der Messung nicht beobachtet worden.

Eigentümlich nehmen sich in der graphischen Darstellung des Toluolspektrums einige sehr stark hervortretenden Banden aus, wie

sie namentlich innerhalb der Serien II u. III. (bei $n = 3797, 3804, 3823, 3849, 3868, 3875, 3923, 4058$) sich geltend machen. Vielleicht ist die auffällig starke Intensität dieser wenigen Banden auf sehr lebhaftes Schwingen ein und desselben oder einiger weniger Atome zurückzuführen, und es wäre ein wesentlicher Schritt zur Erklärung dieser eigentümlichen Erscheinung getan, wenn es gelänge, auch in der Lage dieser anscheinend störenden Banden eine Gesetzmäßigkeit festzustellen.

Desgleichen bleibt noch die eine Frage zu beantworten, weshalb die Serie I, die doch zweifellos mit den übrigen Serien ebenfalls in einem gesetzmäßigen Zusammenhange steht, gleichsam eine besondere Gruppe darstellt, indem sie nicht wie die Gruppe II–XI dem 3. Deslandresschen Gesetze folgend der im übrigen das gesamte Spektrum erschöpfenden obigen Gleichung $n = A + Bm + Cm^2 + D\lambda$ genügt.

2. Der Toluollösung.

Daß auch im Spektrum der Toluollösungen Gesetzmäßigkeiten vorhanden sind, erkennt man schon aus der oben angeführten Tatsache, daß das Spektrum der Lösung sich vom Dampfspektrum nur durch eine Verschiebung um 13 bis 15 Å.-E. nach Rot hin unterscheidet. In der Tat bilden auch die Absorptionsbanden der Lösung eine auffallend gesetzmäßig gebaute Serie, indem ihre Schwingungszahlen eine arithmetische Reihe bilden, deren Glieder um die konstante (ebenso beim Dampfspektrum!) Zahl 23 resp. ganzzahlige Multipla von 23 differieren (Tabelle 6

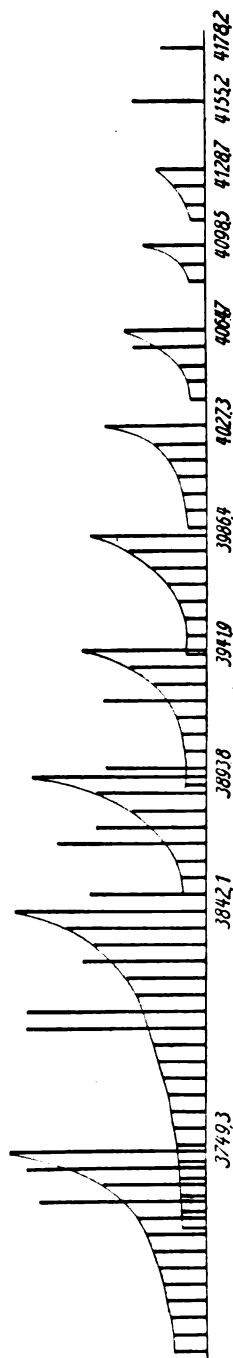


Tabelle 6.

<i>n</i>	Differenz
3731,5	23 + 26
3780,9	23 + 23
3826,4	23
3849,4	23
3872,5	26
3899,1	22
3921,4	23
3944,8	27
3972,2	23 + 23 + 21
4039,1	23 + 23 + 23 + 23
4131,4	

Frühere Untersuchungen.

Von früheren Untersuchungen gebe ich die Messungen von Grebe, Pauer und Hartley wieder, die in Tabelle 7 zusammengestellt sind.

Ein Vergleich mit meinen Messungen zeigt, daß die Zahlen Pauers mit meinen genau übereinstimmen; sämtliche von Pauer gefundenen „Linien“ treten bei mir wieder auf, sich auszeichnend durch starke Intensität, und zwar genau an derselben Stelle. Daß Pauer nicht mehr Banden gefunden hat, ist wohl auf seine mangelhafte Lichtquelle — er benutzte das wenig kontinuierliche Funkenspektrum des Cadmiums — zurückzuführen.

Auch die weit zahlreichere Banden enthaltenden Messungen Grebes zeigen mit meinen Messungen eine recht erfreuliche Übereinstimmung. Doch scheint bei ihm namentlich in der Gegend von 263 eine Verschiebung um einige A.-E. nach Violett hin vorzuliegen. Dies ist wohl darauf zurückzuführen, daß Grebe sein vielleicht nicht ganz normales Spektrum durch Extrapolation mittels vier Normalen gemessen hat, die weit außerhalb des zu messenden Bereiches lagen — es waren dies die 4 Al-Umkehrlinien 3961, 3943, 3092, 3081. — Zudem ist in Betracht zu ziehen, daß Grebe mit einer Dispersion gearbeitet hat, die die meines Spektrographen kaum zur Hälfte erreichte.

Tabelle 7.

Pauer	Cremer	Grebe	Hartley	Pauer	Cremer	G ebe	Hartley
	2724,5	2723		2570	2570	2569	
	19	16		**	67,5		2568
	13	11			65		
	07,5				60	58	
	04,5	03			54	54	53
	2699	2696		50	50		
	92,5	92	2690	40	40,5	40	41—46
	86,5	90	88		39		
	85	85		*	36		
2680	83,5	83	82	30	29		30—33
	80			25	24		27
	78,5	78			22	21	
	76	76			16,5		
	74		73—78		11		
72	* 71,5	70	70—72		07,5	06	
	*** 67	* 65			05		
	63	61			03		
	59,5	58			2494,5	2492	
	55	53			90,5		
	51	50			88,5		
46	47	46			83	81	
42	42,5	41	42—51	75	76,5		
	39	37	37—40		71	71	2471—74
	—	32			* 64,5		
35	** 34,5	* 28	33—35		62	52	
30	** 30	* 25	31		49		
	24	22			44		
	19,5	17			32,5		
15	* 15	14			24	23	
	12		10		20		17—24
	07	06	06—08		07,5	11	
02	*** 02,5	02	04—05			2398	2397—03
00	** 00,5	2599	2599—02		2394		
	2595,5		94—96			76?	75—83
2590	89,5	89	89—91			69?	
85	* 85	84			58?		59
80	* 79,5	77			54?		55
	77,5				41?		49
	72	73	71				42

* hervortretend, ** stark hervortretend, *** sehr stark hervortretend.

Die Übereinstimmung mit den schon mehr abweichenden Messungen Hartleys ist ebenfalls als eine noch auffallend genaue zu bezeichnen, wenn man bedenkt, daß den Messungen Hartleys wegen des als Lichtquelle verwendeten Cadmiumfunken, der ihm ein sehr mangelhaft kontinuierliches Spektrum lieferte, nicht allzu große Genauigkeit beizulegen ist.

Auch Hartley hat versucht, die von ihm gefundenen Bandenköpfe gesetzmäßig zu ordnen. Doch zeigt die von ihm angeführte

Tabelle namentlich in bezug auf die gegenseitige Lage der von ihm angeführten Serien eine so große Regellosigkeit und Willkür, daß es sich erübrigt, hier näher darauf einzugehen.

Indes ist auch die von mir verwendete Lichtquelle — der Al-Funke unter Wasser — noch keineswegs als ideal zu bezeichnen, da, wie schon bei Beschreibung der Versuchsanordnung erwähnt, der kontinuierliche Grund von umgekehrten Aluminiumlinien unterbrochen wird. Die Ränder dieser in den Bereich des Absorptionsgebietes fallenden Linien sind nach Violett hin gelegen und haben die Wellenlängen 2660,3, 2651,7, 2575,5, 2568,5, 2371,5, 2366. Auch aus diesem Grunde sind bei den in den Bereich dieser Linien fallenden Bandenköpfen größere Ungenauigkeiten keineswegs ausgeschlossen.

Zusammenfassung der Resultate.

Zum Schluß möchte ich die Resultate vorliegender Arbeit kurz in folgende Sätze zusammenfassen:

1. Das Spektrum des Toluoldampfes ist ein ausgesprochenes Bandenspektrum. Der Absorptionsbereich erstreckt sich von $\lambda = 235 - 273$ A.-E. Die einzelnen Banden sind unaufgelöst, haben ihre Kante nach Violett und sind nach Rot abgeschattiert.

2. Die Lage der Bandenköpfe ist völlig unabhängig von Schichtdicke und Temperatur des absorbierenden Dampfes.

3. Bei konstanter Schichtdicke findet mit wachsender Temperatur eine Verbreiterung der Banden nach Rot hin statt; unter gleicher Voraussetzung macht sich im mittleren Teile des Absorptionsgebietes die kontinuierliche Absorption mehr und mehr geltend.

4. Das Spektrum der Toluollösungen ist ebenfalls ein Bandenspektrum mit nach Violett gelagerten Bandenköpfen. Die Lage der Bandenköpfe ist völlig unabhängig von Konzentration und Schichtdicke.

5. Die stärkeren Banden des Dampfspektrums treten im Spektrum der Lösung fast vollzählig wieder auf und zwar mit einer Verschiebung von 13—15 A.-E. nach Rot hin.

6. Die Banden des Lösungsspektrums bilden eine gesetzmäßig gebaute Serie; ihre Schwingungszahlen stellen eine arithmetische Reihe dar, deren aufeinanderfolgende Glieder einen konstanten Abstand haben.

7. Das Spektrum des Toluoldampfes zerfällt in 11 Serien, deren Köpfe bei $n_{oi} = 3749, 3842, 3894, 3942, 3986, 4027, 4065, 4099, 4129, 4155$ und 4178 liegen und die nach Rot hin abgeschattiert sind.

8. Die Schwingungszahlen der in den einzelnen Serien aufeinanderfolgenden Bandenköpfe haben für sämtliche 11 Serien die konstante Differenz $D = -6,393$. Jede Serie hat also die Form:

$$n_{ip} = n_{oi} + Dp \begin{pmatrix} i = 1, 2, 3 \dots 11 \\ p = 0, 1, 2 \dots \end{pmatrix}$$

9. Die 11 Serien des Toluolspektrums zerfallen in 2 Gruppen. Die erste Gruppe umfaßt nur die Serie I und ist gegeben durch die Gleichung

$$a) \quad n_{1p} = 3749,3 - 6,393p \quad (p = 0, 1, 2 \dots)$$

Die zweite Gruppe umfaßt die Serien II—XI; die Köpfe dieser Serien sind nach dem 3. Deslandresschen Gesetz geordnet und erfüllen die Gleichung:

$$n_{oi} = A + Bm + Cm^2 = 3786,859 + m \cdot 57,047 - m^2 \cdot 1,79 \quad \begin{pmatrix} i = 2, 3 \dots 11 \\ m = i - 1 \end{pmatrix}$$

Sämtliche Bandenköpfe der zweiten Seriengruppe (II—XI) sind also gegeben durch die Gleichung

$$b) \quad n_{ip} = 3786,859 + m \cdot 57,047 - m^2 \cdot 1,79 - p \cdot 6,393 \quad \begin{pmatrix} i = 2, 3 \dots 11 \\ p = 0, 1, 2 \dots \\ m = i - 1 \end{pmatrix}$$

Allen meinen verehrten akademischen Lehrern sei an dieser Stelle herzlichst gedankt. Ganz besonderen Dank aber schulde ich Herrn Geheimrat Prof. Dr. Kayser, der mich zu dieser Arbeit angeregt und ihrer Ausführung sein stets liebenswürdiges und förderndes Interesse entgegengebracht hat.

Auch Herrn Privatdozent Dr. Grebe bin ich für manche schätzenswerte Unterweisungen zu Dank verpflichtet.

Literatur.

- 1) J. Pauer, Absorption ultravioletter Strahlen durch Dämpfe und Flüssigkeiten. Wied. Ann. **61**, 363 ff.
- 2) L. Grebe, Über Absorption der Dämpfe des Benzols und einiger seiner Derivate im Ultraviolet. Zeitschr. f. wiss. Phot., **3**, 376 ff. 1905.
- 3) W. N. Hartley, The Absorption Spectra of the Vapours of Benzene and its Homologues, at Different Temperatures and Pressures, and of Solutions of Benzene. Phil. Trans. A. **208**, 475—528. London 1908.
- 4) W. Mies, Das Absorptionsspektrum des Paraxylols im Ultravioletten. Diss. Bonn 1909.
- 5) H. Koch, Absorption des Anilins im Ultravioletten. Diss. Bonn 1911. (Noch nicht veröffentlicht.)
- 6) L. Grebe, Über die ultraviolette Absorption des Benzols. Zeitschr. f. wiss. Phot., **IX**, H. 4, 130 ff. Leipzig 1910.
- 7) H. Kayser, Handbuch der Spektroskopie.

Wie entsteht das „Weiß“ auf der Autochromplatte?

Von

A. Schuller.

Mit 1 Figur.

(Aus dem photochemischen Laboratorium R. Ruth, Charlottenburg.)

In dieser Zeitschrift¹⁾ befaßte sich A. Forster mit der Frage „Wie entsteht das „Weiß“ auf Dr. Lumières Autochromplatten“. Der Autor geht von der Tatsache aus, daß die Autochromraster einen rötlichen Stich haben, und doch ist diese Rasterplatte imstande, die Farbe „Weiß“ fast einwandfrei wiederzugeben. Das heißt mit anderen Worten: die rötliche Autochromplatte nimmt mit weißem Lichte belichtet eine neutralgraue Farbe an.

Er widerlegt zuerst die allgemeine Ansicht, daß diese Erscheinung nur eine subjektive ist, d. h. daß der rötliche Grundton uns nur durch die Kontrastwirkung der anderen Farben als „Weiß“ erscheint. Es muß deshalb eine objektive Veränderung auf der Rasterplatte vor sich gegangen sein, welche er dann durch mikroskopische Untersuchung bestätigt. Forster kommt endlich zu dem Resultate, daß „das „Weiß“ entsteht durch Silbergranulationen, hervorgebracht durch „weiße“ Belichtung und die gebräuchliche Entwicklung. Es wird dadurch gewissermaßen ein neuer Raster erzeugt, welches ein „besseres Weiß“ gibt als die fabrikmäßig hergestellten Raster“.

An diese Publikation anknüpfend, veröffentlichte Dr. Erich Stenger eine interessante und originelle Idee,²⁾ wie man den Autochromraster (oder andere Rasterplatten, welche ähnliche Erscheinung zeigen) auf „Weiß“ abstimmen könnte. Er schlägt vor: „Die irgendwelchen Farbstich zeigende Rasterschicht wird fabrikmäßig dünn mit einer wenig empfindlichen panchromatischen Emulsion überzogen, diese dann auf irgendwelchem Wege durch den Raster hindurch mit „weißem“ Licht in einem für die Empfindlichkeit und Schichtdicke der Emulsion normalen Maße belichtet; es folgt die erste Entwicklung, die Bildumkehrung, die zweite Entwicklung, kurzes Fixieren, gutes Wassern und Trocknen. Es resultiert ein gut abgestimmter „weißer“ Raster, welcher als Grundlage der eigentlichen Farbrasterplatte mit hochempfindlicher panchromatischer Emulsion begossen und später in der üblichen Weise zu Farbrasterbildern verarbeitet wird.“

Beide Autoren ließen jedoch die Frage offen: Warum wird die Autochromplatte immer mit rötlicher Nuance hergestellt? Es ist nicht ohne weiteres einzusehen, warum man nicht ebensogut einen neutralgrauen Raster herstellen könnte; man müßte nur zu der gefärbten Stärkemischung — welche auf die klebrige Platte in der bekannten Weise aufgetragen wird — ein wenig grün gefärbte Stärkekörnchen zugeben, um sofort einen neutralgrauen Raster zu bekommen. Auf Grund von Erfahrungen in der Rasterherstellung bin ich zu der Überzeugung gekommen, daß diese Ansicht richtig ist. Ein Raster von einem bestimmten rötlichen Ton ist ebenso schwer herzustellen, wie ein neutralgrauer Raster.

Es scheint also, daß Lumière die Autochromplatten absichtlich rötlich herstellt bzw. — wie ich weiter unten zeigen werde — er ist dazu gezwungen, den Platten eine rötliche Nuance zu geben. Die tiefere Ursache zu erforschen, war Zweck dieser Arbeit.

Bisher war immer die Rede von dem „rötlichen“ Autochromraster und auch allgemein galt die Ansicht, daß der Autochromraster einen rötlichen Ton hat. Es ist leicht zu zeigen, daß diese Ansicht keine allgemeine Gültigkeit besitzt; vielmehr hängt die Rasterfarbe davon ab, wie man den Raster beleuchtet bzw. betrachtet.

Wenn man von einer Autochromplatte die Bromsilberschicht abzieht (bzw. mit warmem Wasser abwäscht oder eine Platte unbelichtet fixiert), so finden wir bei genauerem Betrachten sehr merkwürdige Erscheinungen.

Hält man eine solche Rasterplatte ungefähr in normalem Augenabstand gegen einen weißen Gegenstand, z. B. gegen den weißen Himmel, so zeigt die Platte einen deutlichen Rotstich. Bringt man aber die Platte immer näher zum Auge, so verschwindet dieser Rotstich allmählich, und wenn die Platte ganz nahe am Auge ist, so erscheinen uns dadurch die weißen Gegenstände sogar etwas grünlich.

Noch viel auffallender ist die Erscheinung, wenn der Raster mit parallelem Lichte beleuchtet wird. Betrachten wir zu diesem Zwecke die Rasterplatte bei einer künstlichen Lichtquelle, z. B. bei Gasglühlicht, in einer Entfernung von einigen Metern (Rasterplatte vom Auge ca. 1 m entfernt), so wird uns die Plattenmitte (die Verbindungslinie zwischen Auge und Lichtquelle) deutlich grün erscheinen, während die Ränder eine rötliche Nuance zeigen. Drehen wir nun noch die Platte derart, daß sie schief zwischen Auge und

Lichtquelle steht, so wird ein Teil der Platte (je nach dem Neigungswinkel der Platte) intensiv smaragdgrün, während die übrigen Teile eine purpurrote Färbung annehmen.

Diese im ersten Augenblicke höchst merkwürdigen Erscheinungen geben einen Fingerzeig zur Erklärung der oben aufgeworfenen Frage.

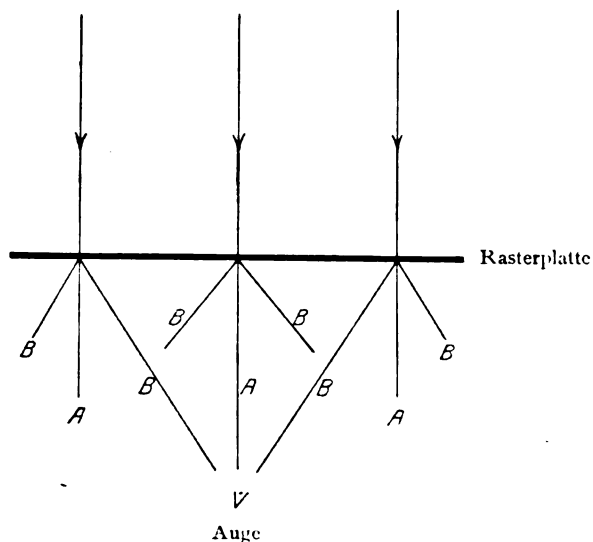
Es ist ohne weiteres klar, daß obige Erscheinungen von der optischen Inhomogenität der Rasterschicht bedingt sind. Die Stärkekörnchen sind eben nicht ganz flach gedrückt, geben also keine planparallele Schicht; das Medium, in dem sie eingebettet liegen (klebrige Harzunterschicht und Deckschicht), hat nicht denselben Brechungsindex wie die Filterelemente; die Rasterschicht zerstreut infolgedessen das durchfallende Licht teilweise, und wirkt wie eine Mattscheibe. Nun besitzen aber die verschieden angefärbten Raster-elemente nicht dasselbe Brechungsvermögen. Die oben angeführte Beobachtung, daß bei der Beleuchtung der Platte mit parallelem Lichte die Plattenmitte grün und die Ränder rot erscheinen, deutet darauf hin, daß das Licht von den roten Rasterelementen mehr zerstreut wird als von den grünen.

Betrachten wir das Licht, welches durch eine Autochromplatte (beleuchtet mit parallelem Lichte) durchgeht (s. Figur). Ein Teil des Lichtes setzt seinen Weg in derselben Richtung fort wie es auf die Platte fiel (bezeichnet mit A), während ein anderer Teil zerstreut wird (bezeichnet mit B). Angenommen die roten Rasterelemente zerstreuen das Licht mehr als die grünen, so müssen die von der Platte kommenden zerstreuten Lichtstrahlen (B) mehr Rot enthalten als die ungebrochenen Strahlen (A), bei welchen also die grünen Strahlen überwiegen müssen. Befindet sich das Auge gegenüber der Plattenmitte, so werden die Ränder auf der Platte rötlich und die Mitte grünlich erscheinen; dies entspricht also dem experimentellen Befund. Auch die anderen Erscheinungen lassen sich leicht mit der Annahme erklären, daß die roten Strahlen mehr zerstreut werden, als die grünen; Blau nimmt in dieser Beziehung eine mittlere Stellung ein.

Die durch das verschiedene Zerstreungsvermögen der grünen und roten Rasterelemente verursachten Erscheinungen müssen aber mehr oder weniger verschwinden, sobald der Raster mit einer Schicht bedeckt wird, welche das Licht mehr oder minder stark zerstreut. Neben dieser starken Zerstreung kommen eben die Zerstreungsunterschiede zwischen den roten und grünen Elementen

nicht mehr zur Geltung, und es entsteht eine Mischfarbe zwischen grün und rot, also eine neutralgraue Nuance. Eine solche ziemlich energisch farbenzerstreuende Schicht ist eine entwickelte Bromsilberemulsionsschicht; und tatsächlich verschwinden die oben erwähnten Erscheinungen, sobald der Raster mit einer genügend dicken bzw. genügend lichtzerstreuenden Silber-Gelatineschicht bedeckt ist. Dabei ist es gleichgültig, ob diese Schicht auf der Platte erzeugt wurde oder aber als solche auf sie gebracht wird. Dieser letztere Fall wurde experimentell versucht.

Eine hochempfindliche Trockenplatte (9×12) wurde in einem Kopierrahmen belichtet (Lichtquelle: Normal Benzinlampe; Ent-



fernung 1 m; Exposition 2 Minuten), kräftig entwickelt, fixiert und gewaschen. Die Emulsion wurde noch im nassen Zustande vom Glase abgeschabt, in eine Mensur gebracht, bei 40° geschmolzen und mit Wasser (40°) auf 10 ccm aufgefüllt. 5 ccm von dieser Lösung wurde auf einen Autochromraster ausgebreitet. Der Raster, welcher auf einer ausnivellierten Spiegelscheibe lag, wurde so weit nach der einen Seite geneigt, bis ein ziemlich gleichmäßiger Keil — bestehend aus Silber-Gelatinelösung — entstand. Nach dem Erstarren und Trocknen wurde also eine Rasterplatte erhalten, welche mit einer allmählich mehr und mehr lichtzerstreuenden Schicht bedeckt war. Diese Platte zeigte alsdann, daß dieses charakteristische rot-grüne Farbenspiel um so schwächer wurde,

je dicker die Silberschicht war, d. h. je stärker das Licht an dieser Stelle zerstreut wurde.

Mit dieser Platte wurde dann einer der von Forster so geschickt gewählten Versuche wiederholt.

Eine Autochromphotographie wurde mit einer schwarzen Pappscheibe — in welche ein kreisrundes Loch geschlagen wurde — derart bedeckt, daß die Öffnung auf eine rein weiße Stelle kam. Eine ähnliche Pappscheibe wurde auf den oben beschriebenen Raster (mit dem Silber-Gelatinekeil) gelegt und so lange verschoben, bis diese die gleiche Helligkeit besaß, wie jene auf dem „Weiß“ des Autochrombildes. Die beiden Öffnungen zeigten hierbei die gleiche Farbnuance, und zwar eine neutralgraue Färbung.

A. Forster gibt in seiner oben erwähnten Abhandlung noch an, daß man nicht immer von einem „weißen Gegenstand“ ein „weißes Bild“ erhält. Nach meinen Erfahrungen entstehen solche schlechte (rötliche) Weißen, wenn die weißen Stellen zu durchsichtig, zu transparent sind, d. h. wenn auf dieser Stelle die „Silbergranulation“ zu gering ist. Dies ist der Fall 1. bei Überexposition, 2. bei Aufnahmen von Objekten mit zu großen Kontrasten.

Die Ursache dieser Erscheinung liegt auf der Hand, wenn man bedenkt, daß bei geringerer Silbergranulation die Lichtzerstreuung auch eine geringere ist.

Die Resultate dieser Arbeit fasse ich folgendermaßen zusammen: Die Forstersche Anschauung „Durch Kontrastwirkung läßt sich das „Weiß“ auf den Autochromphotographien nicht erklären“ wurde bestätigt. Diese von Forster beschriebenen Erscheinungen lassen sich zwanglos mit dem verschiedenen Zerstreungsvermögen der roten, grünen und blauen Rasterelemente erklären; es wurde dabei gefunden, daß die roten Elemente am stärksten, die grünen am schwächsten lichtzerstreuend wirken; Blau nimmt eine Mittelstellung ein. Weiter wurde festgestellt, daß diese Unterschiede im Brechungsvermögen bzw. die dadurch bedingten Erscheinungen praktisch verschwinden, sobald eine genügend stark lichtzerstreuende Schicht mit dem Raster in innige Verbindung kommt.

Endlich könnte man sich noch die Frage stellen, warum zerstreuen die roten Elemente der Autochromplatte das Licht stärker als die grünen? Ist dies ein prinzipieller oder zufälliger Fehler? Ist dies absichtlich gemacht oder nicht? Die Antwort auf diese Frage müssen wir in der Technik der Rasterherstellung suchen.

Die Praxis der Rasterherstellung (ich verstehe darunter nur die unregelmäßigen Staubraster) hat gezeigt, daß die Rasterelemente eine verhältnismäßig ganz kolossale Anfärbung benötigen. Man betrachte nur die Dimensionen eines Rasterelementes bei dem Autochromraster. Die durchschnittliche Breite eines Stärkekörnchens ist 0,012—0,015 mm, die Dicke ungefähr die Hälfte, also ca. 0,006 mm. Diese äußerst dünne Schicht muß eine starke, volle, satte Anfärbung bekommen, welche fast der Grenzfarbe³⁾ entspricht. Wir besitzen zwar organische Farbstoffe, welche ein außerordentlich starkes Färbevermögen haben und schon in sehr verdünnten Lösungen intensiv gefärbt aussehen, und doch enthalten die Raster-elemente 30—35% manchmal sogar 50% (!) an Farbstoff. [Dies ist einer der wichtigsten Gründe, warum die Feinheit (bzw. die Dicke) der Rasterelemente nicht beliebig verringert werden kann.]

Dieser außerordentlich hohe Farbstoffzusatz beeinträchtigt selbstverständlich auch die Eigenschaften des Rastermaterials außerordentlich. Es verändert sich dadurch nicht nur das Lichtbrechungsvermögen, sondern auch die Hygroskopizität (z. B. bei Stärke, Gelatine, Casein), der Schmelzpunkt (Harze, Gelatine), die Löslichkeit (Gelatine) usw. Bei der Rasterherstellung trachtet man also danach, derartige Farbstoffe zu wählen, welche das Rastermaterial in gleicher Weise beeinflussen, oder aber, es wird diese Gleichheit mit anderen Mitteln (Zugabe von farblosen Stoffen von bestimmten Eigenschaften usw.) bewirkt.

Dieses Abstimmen macht manchmal Schwierigkeiten und man wird oft kleine Fehler mit in Kauf nehmen müssen, wie uns der vorliegende Fall bei der Autochromplatte zeigt.

Aus dem Obigen läßt sich also der Schluß ziehen, daß, wenn auch die von Dr. Stenger vorgeschlagene Methode theoretisch vollkommen richtig ist, man doch in der Praxis danach trachten wird 1. das Lichtzerstreuungsvermögen der Filterelemente nach Möglichkeit herabzudrücken, 2. die Lichtzerstreuung der drei Filterelemente untereinander gleichmäßig zu gestalten.

Anscheinend hat Lumière selbst diesen Weg eingeschlagen, da nach meiner Beobachtung die neueren Autochromraster 1. transparenter sind als die alten (sie zerstreuen das Licht weniger), 2. diesen charakteristisch grün-roten Farbenwechsel in geringerem Maße zeigen und dementsprechend auch einen schwächeren Rotstich aufweisen.

Anmerkungen.

- 1) Zeitschr. f. wiss. Phot. **IX.** H. 9. 291.
- 2) Photogr. Chronik Nr. **41.** 1911.
- 3) Siehe: Hübl: Die photographischen Lichtfilter. Verlag Knapp 1910.
(Eingegangen am 1. Dezember 1911.)

**Beschaffenheit und Verteilung der Emission im Bogenspektrum
verschiedener Metalle.**

Von

Heinrich Oellers.

Mit 1 Tafel.

**I. Methoden zur Untersuchung der Emissionsverteilung in den
Lichtquellen.**

Die Beobachtung, daß die Emission in den verschiedenen Teilen der Lichtquellen verschieden ist, reicht in die ersten Zeiten der Spektroskopie zurück, gleichwie auch die Erkenntnis, daß hierbei zwei verschiedene Momente zusammenwirken, nämlich einmal die Verteilung des emittierenden Dampfes und sodann eine Veränderung der Bedingungen der Emission innerhalb der Lichtquelle selbst. Ich nenne hier Miller, Stokes, Swan, Kirchhoff, Bunsen, Angström u. a.¹⁾ Die Beobachtungen dieser Art sind in gleicher Weise an irdischen wie an kosmischen Lichtquellen angestellt worden, z. B. an Flammen, Funken, an der Sonne, ihren Oberflächenerscheinungen und an Kometen. In älterer Zeit führte man alle diese Verschiedenheiten in der Emission zurück einerseits auf die Veränderung der Menge der leuchtenden Substanz in verschiedenen Teilen der Lichtquelle, andererseits auf den Wechsel der Temperatur, z. B. den Unterschied der Temperatur der Sonnenflecken und der Photosphäre, oder zwischen Hülle und Kern eines Bunsenbrenners.

Bei ihrer Untersuchung über die mehrfachen Spektren der Elemente haben dann Plücker und Hittorf²⁾ bekanntlich die Ansicht ausgesprochen, daß die verschiedenen Spektren der Elemente, wie sie sich in verschiedenen Teilen mancher Lichtquellen zeigen (z. B. Kern und Aureole eines Funkens), verschiedenen allotropen Modifikationen der Elemente entsprechen.

Der erste, der eine andere Auslegung der Erscheinungen versuchte, ist Lockyer gewesen. Er faßte die Verschiedenheit der

Emission in verschiedenen Teilen der Lichtquelle als ein Zeichen fortschreitender Dissoziation der Atome auf. Es verdient hervorgehoben zu werden, daß diese seine Auffassung gewissermaßen die neueren Hypothesen über einen fortschreitenden Zerfall der Elemente, sei es in Atome im chemischen Sinn oder in verschieden geladene Restatome, antizipiert hat. In der einschlägigen Literatur wird dies nur in ungenügender Weise zum Ausdruck gebracht, wenn auch freilich die experimentelle Grundlage bei Lockyer kaum zu so weittragenden Schlüssen berechtigen konnte.

Seitdem hat namentlich unter dem Einflusse der jüngsten Entwicklung der Elektronentheorie die Auffassung an Boden gewonnen, daß der verschiedenen Emission in verschiedenen Teilen einer Lichtquelle wenigstens in sehr vielen Fällen eine Verschiedenheit der Träger der Emission entsprechen müsse, wobei dann die Verschiedenheit der Träger in dem Unterschiede der elektrischen Ladung gesucht wird.

Zu diesem Interesse, das Untersuchungen der bezeichneten Art bieten, kommt noch ein anderes. Es hat sich im Laufe der letzten Jahre immer mehr gezeigt, daß die Zusammensetzung vor allem der Linienspektren eine äußerst variable ist und zugleich von zahlreichen äußeren Bedingungen abhängt. Insbesondere stellte sich heraus, daß man gewisse Linien, die man früher vielfach als Kennzeichen hoher Temperatur angesehen und als solche namentlich in der Astrophysik benutzt hat, unter Umständen auftreten, die die Heranziehung des Temperaturbegriffes zum mindestens als zweifelhaft erscheinen lassen müssen. Es mag genügen, hier auf den Zusammenhang mit dem Verhalten der enhanced lines und der Frage nach der Natur der Sonnenfleckenspektren sowie ferner der Klassifikation der Fixsterne u. a. hinzuweisen.

Zur Untersuchung der Emission der einzelnen Teile bieten sich verschiedene Methoden dar, die wir in derselben Reihenfolge auführen, in der sie im Laufe der Entwicklung der Spektroskopie benutzt worden sind.

Das nächstliegende Verfahren besteht darin, vor dem Spalt des Apparates, soweit das möglich ist, diejenigen Teile der Lichtquelle zu bringen, die man untersuchen will. Derartig sind die ersten Untersuchungen über Flammen und Geißleröhren gewesen.

Eine Verfeinerung der Methode besteht darin, daß man die zu prüfende Lichtquelle mittels einer Linse auf den Spalt projiziert und die verschiedenen Teile der Lichtquelle nacheinander untersucht.

Nach dieser Methode sind namentlich die ersten astrophysikalischen Untersuchungen gemacht, bei denen das Fernrohr dazu diente, das Bild der Lichtquelle zu entwerfen. Hierher gehören beispielsweise die ersten Untersuchungen der Sonnenfleckenspektren von Secchi, Lockyer, Huggins u. a. Auch die Arbeit von Beckmann³⁾ wäre hier zu nennen.

Eine abermalige Verfeinerung des gleichen Verfahrens ist die Methode der langen und kurzen Linien von Lockyer, die namentlich zum Studium des Bogens diente. Steht der Spalt vertikal, so wird das Bild des Bogens horizontal auf ihn projiziert, und die Linien der Bogenspektren erscheinen verschieden lang, je nach deren Verteilung zwischen dem Kern und den äußeren Hüllen. Außer den Arbeiten von Lockyer selbst mögen hier erwähnt werden die Untersuchungen von de Wetteville über Flammenspektren sowie u. a. die Untersuchung von Lewis über die Verteilung der Emission in einer Vakuumröhre. Weiterhin gehören hierher die Arbeiten von Thomas, Baldwin und Foley.⁴⁾

Die Untersuchung der Sonnenprotuberanzen war sodann der Anlaß zur Erfindung verschiedener anderer Verfahren, deren gemeinsamer Teil in der Benutzung der Tatsache besteht, daß jede Spektrallinie ein Bild des Spaltes ist. Stellt man also den Spalt radial zur Sonnenscheibe, benutzt genügende Dispersion und öffnet man den Spalt entsprechend, so erhält man ein Abbild der Protuberanz, die bekanntlich ein aus hellen Linien bestehendes Spektrum aussenden, in jeder dieser Linien. Diese Methode läßt sich dadurch ins Laboratorium übertragen, daß man ein genügend verkleinertes Bild der zu untersuchenden Lichtquelle auf den Spalt entwirft und diesen hinreichend öffnet. Entsprechende Beobachtungen sind namentlich angestellt worden u. a. in den weiter zu besprechenden Arbeiten von Lenard,⁵⁾ Hagenbach und Konen,⁶⁾ Puccianti⁷⁾ und Fabry und Buisson,⁸⁾ sowie Li Fo Ki.⁹⁾

Eine Abart dieser Methode ist hinwiederum die Benutzung der Prismenkamera, bei der man gänzlich ohne Spalt arbeitet. Sie hat wegen ihrer Lichtstärke vor allem in den Fällen Verwendung gefunden, in denen die Gestalt der Lichtquelle an und für sich bereits einigermaßen linienförmig ist. Es sei hier hingewiesen auf die Untersuchungen über das Flashspektrum, über die Spektren verschiedener Kometen und einiger Nebel.

Sodann ist das spektroheliographische Verfahren zu nennen, bei dem durch einen zweiten Spalt ein bestimmter Teil des Spek-

trums isoliert wird, und dann durch gleichzeitige Verschiebung des Bildes auf dem ersten und der Platte hinter dem zweiten Spalte ein monochromatisches Bild der Lichtquelle gewonnen wird. Diese Methode ist, wie bekannt, mit größtem Erfolge zum Studium der Sonnenatmosphäre benutzt worden. Auf irdische Lichtquellen hingegen hat man sie noch nicht in systematischer Weise angewandt. Es ist leicht ersichtlich, daß sich dazu nur solche Lichtquellen eignen würden, deren Form und Beschaffenheit während längerer Zeit als konstant angesehen werden können.

Endlich sei die Methode der absorbierenden Schirme genannt, die unter anderem bei der Untersuchung einiger Nebelflecken, der Helligkeitsverteilung des kontinuierlichen Lichtes über die Sonnenoberfläche sowie bei der Untersuchung der Mondfläche Dienste leistet. Jedoch ist sie zu einer detaillierten Untersuchung von linienreicheren Emissionsspektren nicht verwendbar. Von physikalischen Anwendungen gehören hierher die Arbeiten von Lenard sowie von Fabry und Buisson.

II. Übersicht über die bisherigen Untersuchungen.

Bei den im folgenden zu beschreibenden Versuchen habe ich mich ausschließlich des galvanischen Lichtbogens als Lichtquelle bedient, während durch Herrn B. Reißmann in ähnlicher Weise eine Untersuchung über Glimmentladung im Vakuum in Angriff genommen wurde. Ich gebe deshalb zunächst eine Übersicht über die bisherigen Forschungen, die die Verteilung der Emission im Lichtbogen betreffen. Dabei sind ausschließlich die Arbeiten mit Gleichstrom berücksichtigt, nicht dagegen die mit Wechselstrom, da bei diesem zu den Verschiedenheiten der Pole auch der Einfluß der Phase hinzukommt.

Die älteren Arbeiten von Lockyer, Secchi, Thomas, Baldwin und Foley findet man ausführlich besprochen in Kaysers Handbuch der Spektroskopie⁴⁾ und bei Beckmann.⁵⁾ Alle benutzen den Kohlebogen, in den sie Salze einführen und finden, daß die Verteilung der Linien im Bogen eine verschiedene ist. Im äußeren Rande des Bogens treten nur die langen Linien Lockyers auf; desgleichen gehen nur die langen Linien von Pol zu Pol durch.

Thomas kommt zu dem Schlusse, daß in der Hülle des Bogens Metalldämpfe vom positiven zum negativen Pole strömen, und daß die Intensität ihrer Emission ebenso wie ihre Breite vom positiven zum negativen Pole zunehme.

Miß Balwin glaubt an einen elektrolytischen Vorgang. Sie hält die Auffassung von Lockyer über den Einfluß der Temperatur für unrichtig und findet, daß die Metalllinien am negativen Pole verstärkt sind; ferner daß die elektropositiven Elemente wie Kalium, Natrium usw. am negativen Pole stärkere Linien zeigen als die weniger positiven Kupfer, Zink u. a.

Foley meint annehmen zu müssen, daß der Bogen ein elektrolytischer Vorgang sei. Das elektropositive Element strebe nach dem negativen, das elektronegative nach dem positiven Pole.

An diese Untersuchung knüpft unmittelbar an die Arbeit von Beckmann. Sein Ergebnis lautet, daß die Unterschiede, die bei den Bogenspektren zwischen Kern und Hülle auftreten, sich durch die Änderung der Bedingungen für leuchtende Dämpfe von innen nach außen erklären, nämlich abnehmende Temperatur und abnehmende Dichte, da Dämpfe sich einmal durch Diffusion nach außen verbreiten, immer mehr mit Luft mischen, andererseits durch die abnehmende Temperatur Kondensation oder auch Oxydation eintritt. Der Bogen ist nach Beckmann nicht elektrolytisch. In der Längsrichtung, also hauptsächlich in der Nähe der beiden Elektroden auftretende Unterschiede erklären sich durch die Temperaturdifferenz zwischen den beiden Polen und die dadurch bedingte Konvektion, Destillation und Diffusion.

Dieser Arbeit von Beckmann schließe ich eine Reihe von Untersuchungen an, in denen nachgewiesen wird, daß bei Verkleinerung der Stromstärke, beim Hineinbringen des Bogens in eine Wasserstoffatmosphäre oder auch im Bogen unter Wasser Funkenlinien auftreten, und zwar in der Nähe der Elektroden. Zu nennen wären z. B. die Arbeiten von Hale und Adams,¹⁰⁾ King,¹¹⁾ Duffield,¹²⁾ Fowler.¹³⁾ Hartmann¹⁴⁾ speziell beobachtet die Magnesiumlinie 4481 im Bogen unter Wasser; Hagenbach¹⁵⁾ findet im Kupferbogen zwischen Metallstäben an den beiden Ansatzstellen des Bogens an den Elektroden unter Atmosphärendruck sämtliche Funkenlinien des Kupfers. Fabry und Buisson,⁶⁾ die den Eisenbogen eingehender studieren, entdecken, daß derselbe unter gewöhnlichem Luftdrucke in zwei verschiedenen Erscheinungsformen auftreten kann, die sich durch Differenzen der elektrischen Charakteristiken voneinander unterscheiden. Bei der ersten Erscheinungsform werden von je einem leuchtenden Punkte auf den beiden Eisenstäben sämtliche Funkenlinien des Eisens emittiert, während der Bogen eigentliche sie nicht aufweist. In der zweiten Form ver-

schwinden die Funkenlinien am positiven Pole, während sie am negativen bestehen bleiben; dafür erscheint das Bandenspektrum der Luft, dessen zweite Gruppe von einem kleinen Fleck an der Anode ausgesandt wird, der an Stelle des die Funkenlinien emittierenden Punktes der ersten Form getreten ist. — Auch bei Nickel und Kupfer finden Fabry und Buisson die Funkenlinien.

Eine dritte Beobachtungsreihe wird eröffnet durch die okularen Untersuchungen Lenards.⁵⁾ Er wählt hauptsächlich die Alkalimetalle im Kohlebogen, bedient sich der Protuberanzenmethode oder bunter Gläser und findet, daß die Emission der verschiedenen Serien in verschiedenen Teilen des Bogens lokalisiert ist. Nach seiner Auffassung besteht der Bogen aus Hohlflammen, die einander räumlich einhüllen. Den Unterschied der verschiedenen Träger der Emission in den verschiedenen Hohlflammen findet Lenard in der Verschiedenheit der elektrischen Ladung. Über die Tragweite dieser Ergebnisse bestehen Meinungsverschiedenheiten.

Während es z. B. Hagenbach und Konen⁶⁾ gelang, die von Lenard okular gesehenen und eine weitere Anzahl von Linien zu photographieren und zu messen, war es weder ihnen noch anderen Beobachtern, wie z. B. Li Fo Ki und Kayser⁹⁾ möglich, die Angaben über die Hohlflammen zu bestätigen. Allerdings zeigte sich, wie Li Fo Ki ausführt, daß die Bilder des Bogens in den verschiedenen Serien verschiedene Größen zeigten, allein sie besaßen nicht das Aussehen von Hohlflammen, und die Beobachtungen ließen sich ebensogut erklären durch die verschiedene Intensität der einzelnen Linien, da sich durch Steigerung der Expositionszeit die Bilder der Nebenserien ebenso groß machen ließen, wie die der Hauptserie.

Puccianti⁷⁾ hingegen erhält in mehreren Arbeiten Ergebnisse, die denen Lenards analog sind. Er verwendet einen Spektrographen ohne Spalt und Kohleelektroden, die mit Salzen getränkt sind. Wenn die Menge des Salzes gering ist, so bekommt er Bilder verschiedener Größe, die am Rande heller sind als in der Mitte und als Hohlflammen aufgefaßt werden. Die entgegenstehenden Resultate von Li Fo Ki will er Fehlerquellen wie der Wirkung von Lichthöfen auf den photographischen Platten und der Benutzung zu großer Dampfmenge zuschreiben.

Ein ganz neues Moment bringt die Untersuchung von La Rosa,¹⁰⁾ der zum Schlusse kommt, daß die Anwesenheit von Sauerstoff zur Emission der Metalllinien der in der Kohle enthaltenen Verun-

reinigungen notwendig ist; freilich nicht in dem Sinne, daß die Emission den Oxyden zuzuschreiben sei, sondern in komplizierterer Weise. Nach ihm spielen chemische Prozesse (Bildung von Karbiden) beim Verschwinden oder Auftreten der Emissionslinien in verschiedenen Teilen des Bogens die Hauptrolle, insofern nämlich die Emission durch die Anwesenheit oder Abwesenheit des Dampfes der Kohlelektrode bedingt ist. — Im Zusammenhange damit stehen die Beobachtungen Occhialinis, über die Eigenschaften des Bogenspektrums im Momente der Zündung. Er findet, daß im Augenblicke des Entzündens über die ganze Länge des Bogens das Linienspektrum der Verunreinigungen auftritt, dann aber bald aus der Nähe der positiven Elektrode verschwindet.

Endlich ist zu nennen die schon früher mehrfach erwähnte Arbeit von Fabry und Buisson.⁸⁾ Sie benutzen mehrere Methoden zur Untersuchung des Bogens, u. a. auch die Protuberanzenmethode. Den Bogen erzeugen sie zwischen Stäben aus massivem Eisen und finden die beiden oben bereits erklärten Formen des Bogens, die auch in spektroskopischer Hinsicht deutliche Unterschiede aufweisen. Sie beobachten das Verhalten des Eisenbogens sowohl in gewöhnlicher freier Luft, als auch unter mehr oder minder reduziertem Drucke (bis etwa 1 mm). Die einzelnen monochromatischen Bogenbilder bestehen aus zwei von den Elektroden ausgehenden Flammen, deren Gestalt und relative Größe mit der Wellenlänge bedeutend wechselt, und somit in verschiedenen Regionen ganz verschieden ist. — Auch bei einigen anderen Metallen erzielen sie ähnliche Resultate, die jedoch weniger deutlich sind als beim Eisen.

Fassen wir nun zusammen, so dürften die Hauptpunkte, der in den vorstehenden Arbeiten festgestellten Ergebnisse etwa folgende sein:

1. Man muß unterscheiden zwischen dem Bogen aus Metallstäben und dem Bogen zwischen Kohlelektroden, die mit den zu untersuchenden Metallsalzen imprägniert sind. Die meisten Untersuchungen beziehen sich auf die letzteren.

2. Allgemein läßt sich sagen, daß die Emissionsverteilung im Bogen verschieden ist, einmal beim Übergang von der Anode zur Kathode, sodann wenn man Punkte vergleicht, die in transversaler Richtung zum Bogen gelegen sind (von innen nach außen), und endlich, wenn man verschiedene Zeitpunkte der Beobachtung ins Auge faßt (Zündung, Erlöschung des Bogens, Wechselstrom).

3. Wenn nur der Bogen im Gleichgewichtszustande berück-

sichtigt wird, so läßt sich sagen, daß in unmittelbarer Nähe der Elektroden die Emission im allgemeinen eine andere ist als in der Mitte des Bogens, ebenso in den äußeren Hüllen anders als in der Mitte. Brennt der Bogen zwischen Metallstäben, so findet man bei einer Reihe von Metallen und unter gewissen Bedingungen entweder an beiden Elektroden oder nur an der Kathode ein Spektrum, das aus den sogenannten Bogenlinien und, namentlich im Ultraviolett, aus den Funkenlinien zusammengesetzt ist. Die Emission dieser Funkenlinien ist auf kurze punktförmige Ansätze an den Elektroden beschränkt, während die Bogenlinien flammenartige Räume einnehmen, die von beiden Elektroden ausgehen. Geht man von der Achse des Bogens nach außen, so zeigt das Spektrum eine wechselnde Zusammensetzung. Benutzt man wiederum Elektroden aus Metall, so ist das Innere des Bogens am linienreichsten. Zahl und Helligkeit der Linien nimmt nach außen ab. Gleichzeitig verändert sich die Beschaffenheit und Anzahl etwaiger mitauf tretender Bandenspektren. In der äußersten Hülle sieht man nur die Linien, die den langen Linien Lockyers entsprechen, außerdem verschiedene Banden.

4. Wesentlich komplizierter werden die Erscheinungen, wenn man imprägnierte Kohlen als Elektroden benutzt. Je nach der Atmosphäre, in der der Bogen brennt, mischt sich alsdann zum Spektrum des Metalles und seiner Verbindungen das Spektrum des umgebenden Gases und seiner Verbindungen mit der Kohle. Unter Umständen treten alsdann die Metalllinien ausschließlich oder vorzugsweise am negativen Pole auf, in einzelnen Fällen auch am positiven. In manchen Fällen (Alkalien) nehmen die die betreffenden Linien emittierenden Räume die Gestalt von Hohlflammen an (Lenard, Puccianti), von deren Bedeutung noch weiterhin die Rede sein wird.

5. Über die Erklärung dieser Erscheinungen gehen die Meinungen weit auseinander. Eine Reihe von Autoren vertreten die Ansicht, daß im Bogen eine Art Elektrolyse anzunehmen sei, die das Wandern der Ionen der Metalle und damit ihre Emission erkläre. Andere glauben die Beobachtungen durch die zweifellos im Bogen stattfindenden Vorgänge der wechselnden Konvektion und Diffusion sowie der Verschiedenheit der Temperatur, Stromdichte und Dampfdichte erklären zu können. Eine weitere Deutung ist die von Lenard, der verschiedene Erregungsgrade und verschiedene Zentren der Emission annimmt (nach außen hin abnehmende elektrische

Dissoziation). Wieder andere glauben aus der Theorie der Gasleitung eine Erklärung zu gewinnen, indem sie das Leuchten zurückführen auf die Zusammenstöße der nach den Gesetzen der Gasentladung im Bogen bewegten positiven und negativen Elektronen. Endlich ist eine chemische Deutung der Vorgänge zu nennen, die namentlich auf den Bogen zwischen Kohleelektroden ihre Anwendung findet. Nach ihr finden im Kohlebogen chemische Prozesse statt, die nur in gewissen Teilen das untersuchte Metall in einem Zustande belassen, in dem es sein Linienspektrum zu emittieren imstande ist. Wie man sieht, ist die Komplikation außerordentlich groß, und das um so mehr, als sich die verschiedenen Erklärungsweisen keineswegs gegenseitig ausschließen, und es sogar im hohen Maße als wahrscheinlich bezeichnet werden muß, daß chemische und thermische Vorgänge mit den elektrischen parallel gehen. Ganz besonders trifft dies zu für den Bogen zwischen Kohleelektroden, wobei gerade für ihn die meisten Beobachtungen ausgeführt worden sind.

Im folgenden habe ich mir nun die Aufgabe gestellt, das Beobachtungsmaterial für den bisher wenig untersuchten Fall des Bogens zwischen Metallstäben zu erweitern; einmal, um auf diese Weise neuen Stoff zur Beurteilung der vorstehend besprochenen Kontroverse zu gewinnen, sodann aber auch, um auf diese Weise eine Reihe von Spektren einer Revision zu unterziehen und auf die etwaige Existenz weiterer bisher nicht beobachteter Linien zu prüfen.

III. Vorzüge und Fehlerquellen der Methode der Prismenkamera.

Was nun die Wahl der Methode anlangt, so ist bei meinen Versuchen vorzugsweise die der Prismenkamera zur Anwendung gekommen. Daneben wurden noch Konkavgitteraufnahmen in der Weise hergestellt, daß ähnlich wie bei Beckmann ein sehr vergrößertes Bild des Bogens auf den Spalt eines Rowlandschen Konkavgitters entworfen und die zu prüfende Region des Bogens abgeblendet wurde.

Die Methode der Prismenkamera bietet eine Reihe von Vorzügen und Nachteilen.

Von den Vorzügen besteht der erste darin, daß die Lichtstärke der benutzten Apparate sehr groß ist. Deshalb ist es möglich, mit sehr kurzen Expositionszeiten auszukommen, und man kann sich daher in gewissem Umfange von der Veränderung der Gestalt des

Bogens während der Expositionszeit unabhängig machen. Aus dem gleichen Grunde ist es möglich, auch die Anwesenheit sehr lichtschwacher Linien aus in ihrer Wellenlänge hergestellten Bildern zu erkennen, eventuell das Vorhandensein neuer Linien nachzuweisen. Ein weiterer Vorzug ist, daß man gleichzeitig die Bilder in dem Lichte aller in Frage kommenden Wellenlängen erhält und deshalb mit einem Blicke die Verteilung der Emission in den verschiedenen Teilen des Bogens übersehen kann.

Diesen Vorteilen steht eine Reihe von Nachteilen gegenüber. Zunächst bedarf es bei der Untersuchung linienreicherer Spekttra einer sehr erheblichen Dispersion, um die Bilder der einzelnen Linien zu trennen. Eine Untersuchung enger Doppellinien oder nahe zusammenliegender Linien ist kaum möglich. Sodann kommt zu den monochromatischen Bildern der Lichtquelle das kontunierliche Spektrum der beiden Elektroden, das wegen des Mangels eines Spaltes verhältnismäßig lichtstark ist, und ferner die Bilder in dem Lichte etwa auftretender Bandenspekttra. Da bei diesen letzten an eine Auflösung nicht zu denken ist, so haben die Bilder im Lichte dieser Banden das Aussehen breiter kontinuierlicher Streifen oder Flecken. Ein weiterer Nachteil ist darin zu suchen, daß es bei einer Prismenkamera im allgemeinen nicht möglich ist, die zu einer vollkommen optischen Abbildung erforderlichen Bedingungen einzuhalten. Damit nämlich die Bilder eine brauchbare Größe erhalten, ist es nötig, ohne Kollimator zu arbeiten. Dies hinwiederum bedingt, daß sowohl beim Prisma als auch beim Gitter ein gewisser Grad von Astigmatismus hervorgerufen und in die Bilder eingeführt wird. Ferner zeigt sich jede Verbreiterung der Linien in einer Verwaschenheit der Konturen des entsprechenden Bildes; und endlich ist es praktisch kaum möglich, mit einer einzigen Aufnahme ein befriedigendes Bild der Verteilung der Emission zu gewinnen, da die Bilder in den hellen Linien bereits solarisiert sind, wenn die in schwachen Linien eben sichtbar zu werden beginnen. Hierher gehört auch die Bemerkung, daß sowohl Expositionszeit wie Entwicklung von Einfluß sind auf die Größe der erhaltenen Bilder, und daß beide in Rechnung gezogen werden müssen, wenn man die Ausbreitung der Spektralemission innerhalb des Bogens für verschiedene Linien vergleichen will.

Trotzdem sind die Nachteile der Methode nicht hinreichend groß, um die Vorteile aufzuwiegen, falls man sich nur der spektroskopischen Kontrolle bedient, wie ich sie durch spektroskopische

Untersuchung einzelner Teile des Bogens direkt ausgeführt habe. Denn die durch die optische Abbildung herbeigeführte Verschlechterung der Bildbeschaffenheit kommt praktisch kaum in Frage gegenüber der Unschärfe, die durch die Bewegungen des Bogens und durch den Wechsel der aus den Elektroden erzeugten Dampfmenge hervorgerufen wird. Bei der Beurteilung der Ausdehnung der verschiedenen Emissionen und der relativen Gestalt der monochromatischen Flammenbilder muß man freilich mit einer gewissen Vorsicht zu Werke gehen, wie es sich bereits aus den erwähnten Versuchen von Li Fo Ki und Puccianti und aus der Natur des photographischen Verfahrens ergibt.

IV. Versuchsanordnung.

Es wurden drei verschiedene optische Anordnungen benutzt. Die erste besteht aus einem großen Rowlandschen Konkavgitter von 3,5 m Krümmungsradius, das von Prof. Ames an Prof. Konen in Münster geliehen wurde und im Institut der dortigen Universität gebraucht wird. Man bedient sich seiner in Verbindung mit einem Iridiumspalt von Töpfer in der Anordnung, die u. a. von Papenfus¹⁷⁾ beschrieben worden ist. Die hier benutzten Aufnahmen wurden meist in der dritten und vierten Ordnung hergestellt.

Der zweite Apparat besteht aus einem kleinen Rowlandschen Konkavgitter, das ähnlich wie von Eberhard nach der Abneyschen Methode sehr vollkommen montiert worden ist. Eine Beschreibung dieser Montierung findet sich u. a. bei Finger.¹⁸⁾

Die dritte Anordnung besteht in einer einfachen Prismenkamera mit der Modifikation, daß an Stelle des meist benutzten Prismas eine Kopie eines Rowlandschen Plangitters von Ives verwandt wurde, die sich durch ungewöhnliche Größe und Güte auszeichnete. Die nutzbare Fläche betrug 34×47 mm. Die Definition eines solchen Gitters ist für Zwecke wie der vorliegende mehr als ausreichend. Dabei ist die Dispersion recht groß; die Absorption im Ultraviolett in den Deckgläsern kam gegenüber der Absorption der benutzten abbildenden Linsen nicht in Betracht. Das Gitter war in einer geeigneten Holzfassung unmittelbar vor dem Objektiv der photographischen Kamera angebracht. Als Objektiv diente ein symmetrischer Orthostigmat von Steinheil. Seine lineare Öffnung betrug ca. 72 mm, die Brennweite 48 cm. Für die spektrographischen Aufnahmen wurde indessen nur die zweite Hälfte des Objek-

tives benutzt; die Brennweite wurde dadurch natürlich entsprechend vergrößert. Zwischen Gitter und Objektiv befand sich eine Irisblende und ein Momentverschluß. Die Kassette hatte bei dieser Versuchsanordnung vom Objektiv etwa einen Abstand von 130 cm, und ihre Stellung war senkrecht zur Richtung des den Apparat passierenden Strahlenbündels. Vor dem Gitter und der Linse, in schräger Stellung zur Längsrichtung des Apparates, wurde noch ein Schirm aus schwarzem Samt aufgestellt. Dieser diente dazu, die in der Richtung der Linsenachse liegenden Gegenstände abzublenken, um nur das seitlich abgelenkte Licht des Bogens in die Kamera eintreten zu lassen.

Die photographischen Platten wurden von Wratten & Wainwright (Croydon, England) bezogen, und zwar die für alle Lichtarten empfindlichen Marken panchromatic A und B im Format 6×24 cm. Da Gitter und Linse aus Glas bestanden, so war mit dieser Versuchsanordnung eine Untersuchung der ultravioletten Strahlung unmöglich. Deshalb wurde nur ein Teil des Spektrums erster Ordnung aufgenommen, der ungefähr im Bereiche von 7000 bis 3300 A.-E. lag. Die Expositionszeit variierte entsprechend der Helligkeit und Art des jeweiligen Lichtes und der Größe der angewandten Blende. Sie bewegte sich etwa zwischen den Grenzen von 3—20 Sekunden. Da jedoch die Strahlen kleinerer Wellenlänge chemisch wirksamer sind als die von großer, so erschien es notwendig, die angegebene Expositionszeit in den meisten Fällen zu teilen. Eine hinreichend große Glasküvette wurde mit einer Lösung von $K_2Cr_2O_7$ gefüllt, deren Gehalt so gewählt war, daß sie noch den Anfang der grünen Strahlung passieren ließ. Diese Küvette befand sich alsdann während der Hälfte bis zu zwei Drittel der Expositionszeit vor dem Gitter. Außerdem wurden, um den Einfluß der Expositionszeit beurteilen zu können, von den einzelnen Elementen Aufnahmen mit ganz verschiedener Expositionsdauer angefertigt.

Die Entwicklungszeit der Platten belief sich durchweg auf 10—15 Minuten; einzelne Aufnahmen wurden nachher abgeschwächt.

Was die elektrische Anordnung betrifft, so wurde bei Benutzung der Prismenkamera in dem unveränderlichen Abstände von 335 cm vom Plangitter eine Bogenlampe aufgestellt. Die genannte Entfernung genügte, den Flammenbogen noch als Spalt wirken zu lassen. Zur Erzeugung des Bogenlichtes wurde Gleichstrom verwandt. Die bei der Benutzung der Prismenkamera verfügbare

Spannung belief sich auf 110 Volt; bei den Aufnahmen mittels der Konkavgitter wurden mindestens 220 Volt angewandt. Die zu untersuchenden Elemente wurden in Stabform unmittelbar als Elektroden gebraucht; bei Thallium war eine entsprechende Quantität an Eisenelektroden angelotet. Um das Wandern des Bogens während der Expositionszeit möglichst zu beschränken, und somit einigermaßen konstante Ansatzpunkte zu erhalten, wurden die Elektroden scharf zugespitzt. Ihre Dicke betrug etwa 1—1,5 cm. Die Regulierung des Abstandes der Metallstifte geschah durch einen Handregulator; das Entzünden des Bogens durch Kontakt der beiden Elektroden, zuweilen jedoch, wenn ein bestimmter Abstand der Pole wünschenswert erschien, durch Zuhilfenahme eines Stäbchens homogener Kohle oder des betreffenden Elementes selbst. Erst wenn der Bogen stabil war, wurde mit der Aufnahme begonnen.

Die passende Herstellung des Bogenlichtes bereitete einige Schwierigkeiten. Die verhältnismäßig geringe Spannung von 110 Volt bei den Aufnahmen mit der Prismenkamera erlaubte auch nur geringe Längen des Lichtbogens und bedingte andererseits entsprechend höhere Stromstärken. Infolgedessen trat bei den Elementen mit niedrigem Schmelzpunkte schon nach einigen Sekunden ein Schmelzen der Elektrodenspitzen ein und die beiden Elemente Blei und Wismut, deren Bearbeitung anfänglich ebenfalls beabsichtigt war, und von denen eine Anzahl Aufnahmen gemacht wurden, konnten aus diesem Grunde nicht weiter berücksichtigt werden. Bei den leicht oxydierbaren Elementen zeigten sich sodann auch die bekannten durch Bildung der Oxyde hervorgerufenen Störungen.

Die benutzte Stromstärke variierte etwa zwischen 3 und 10 Amp.

Bei der Untersuchung jedes Elementes wurde die obere Elektrode der Lampe einmal zum negativen Pole gemacht und dann auch zum positiven. Dies geschah, um die Verteilung der Emission unabhängig von der Lage der Elektroden bestimmen zu können. Dementsprechend wurden von jedem Elemente zwei Reihen von Aufnahmen angefertigt und die Ergebnisse in je zwei Tabellen zusammengefaßt.

Es war zu erwarten, daß bei der getroffenen Anordnung die Spektre, die mittels der Prismenkamera aufgenommen waren, merklich normal sein würden. Daß dies in Wirklichkeit zutraf, wurde mit Hilfe des Spektrums einer Heliumröhre festgestellt. Die Heliumröhre, betrieben mit einem Funkeninduktorium, wurde exakt an Stelle des Bogens gebracht. Der kapillare Teil lieferte alsdann ein

verhältnismäßig scharfes und vollständiges Heliumspektrum, dessen Ausmessung einen für die vorliegenden Zwecke hinreichend linearen Verlauf der Wellenlängenkurve ergab. So fand ich als Mittelwert des Maßstabes 15,58 A.-E. auf 1 mm. Ich bemerke noch, daß eine Minute genügte, um eine sehr vollständige Aufnahme des Heliumspektrums zu erhalten, die vom äußersten Rot bis zur Grenze der Durchlässigkeit der Glasapparate reichte (Fig. 1). Durch geradlinige Interpolation zwischen bekannten Linien war es nunmehr leicht, die angenäherte Wellenlänge der monochromatischen Bilder zu bestimmen. Bei der Breite derselben war die Ausmessung der Platte auf der Teilmaschine natürlich zwecklos. Es genügte der Vergleich mit einem Maßstabe, an dem die Zehntelmillimeter noch mit Sicherheit abgeschätzt werden konnten. Bei einzelnen Linien projizierte ich die Platte mit nahezu 16facher Vergrößerung auf eine in Millimeter geteilte Skala. — Die Bestimmung der Wellenlängen an den mit Konkavgittern hergestellten Aufnahmen wurde entweder durch Vergleich mit früher von Prof. Konen ausgemessenen Aufnahmen oder in wenigen Fällen durch Ausmessung mittels einer Meßmaschine gemacht, deren Beschreibung man bei Papenfus findet.

V. Resultate.

Die folgenden Tabellen geben die Beschreibung der photographischen Aufnahmen des Bogenlichtes folgender Elemente: Kupfer, Silber, Magnesium, Calcium, Zink, Cadmium, Aluminium, Thallium und Zinn.

In der ersten Tabelle jedes Elementes ist das Beobachtungsmaterial zusammengestellt, das sich ergibt, wenn die untere der beiden Elektroden zum positiven Pole gemacht wird. Die zweite Tabelle enthält das Material bei umgekehrter Schaltung.

Sämtliche Tabellen sind in verschiedene Kolonnen eingeteilt.

Die erste Kolonne gibt die Serienbezeichnungen im Anschluß an Kaysers Handbuch, Band V. Die zweite Kolonne enthält die Wellenlängen der einzelnen Linien. Die fünfte und siebente kennzeichnet die Intensität der betreffenden Linie im Bogen bzw. im Funken. Für die in Kaysers Handbuch noch nicht publizierten Elemente Thallium, Zinn und Zink wurde die vorliegende Literatur, speziell die Messungen von Kayser und Runge verwertet. Die Wellenlängen der in genannten Werken nicht verzeichneten Linien sind, wie schon bemerkt worden, durch geradlinige Interpolation

zwischen bekannten Grenzen festgestellt. Wenn nun auch, wie sich dies aus der Methode der Untersuchung von selbst ergibt, das Meßverfahren im vorliegenden Falle nur eine verhältnismäßig rohe Annäherung zu bieten imstande ist, so dürfte doch die Fehlergrenze für gewöhnlich 2—3 Å.-E. nicht überschreiten, wie durch mehrfache Proben festgestellt worden ist. Wo eine hinreichende Übereinstimmung zwischen der Messung und der Angabe des Handbuches vorlag, wurde die Wellenlängenzahl diesem entnommen.

Die dritte und vierte Kolonne geben Aufschluß über die Verteilung der Emission an den Polen. Und zwar bedeutet ein + Zeichen die Verstärkung, ein — Zeichen die Schwächung der betreffenden Linien an dem fraglichen Pole. Bei einer Anzahl von Linien ließ sich, wie das auch die Tabellen erkennen lassen, über etwaige Intensitätsunterschiede an den Polen auf Grund der vorliegenden photographischen Aufnahmen entweder nichts oder doch nichts Sicheres entscheiden.

Die sechste Kolonne gibt meine Abschätzungen der Intensität der Linien an Hand der vorliegenden Platten. Nicht immer stimmen diese mit den im Handbuche notierten überein. Dies dürfte sich zum Teile aus der verschiedenen Art der Herstellung und dem Aussehen der photographischen Aufnahmen erklären. Immerhin dürften jedoch einige besonders deutliche Abweichungen zwischen den angegebenen und selbst abgeschätzten Intensitäten nicht ohne Bedeutung sein.

Die achte Kolonne bezeichnet jenes Element, dem eine Linie etwa als Verunreinigung angehört.

Die Reihenfolge der einzelnen Elemente in den Tabellen entspricht ihren spektroskopischen Eigentümlichkeiten.¹⁹⁾

Kupfer. Der Vergleich der Intensitäten bei verschiedener Orientierung des Bogens zeigt zunächst keine wesentlichen Unterschiede; die relativen Intensitäten sind durchweg die gleichen. Es ist daraus zu schließen, daß die stärkere Erwärmung, die die obere Elektrode infolge der aufsteigenden heißen Gase erfährt, keine Unterschiede bewirkt, die bei der benutzten Methode erkennbar wären.

Das kontinuierliche Spektrum ist in beiden Fällen am negativen Pole verstärkt. In der Gegend 4218 bis etwa 4123 und 3914 bis 3800 zeigen sich jedesmal am positiven Pole Anschwellungen der Intensität des kontinuierlichen Grundes, anscheinend verursacht durch die Nebeneinanderlagerung diffuser Bilder zahlreicher Linien.

Tabelle 1. Kupfer.

a) Positiver Pol unten.

Serie	Wellenlänge	Am + Pol	Am - Pol	Intensität			Fremde Elemente
				im Bogen		im Funken	
				frühere Ab- schätzungen	eigene Ab- schätzungen		
Bande	ca. 6170	-	+				
"	6074	-	+				
"	5894	-	+		2		Na
	51,51	-	+	1	1		
	5782,30	-	+	8	8	8	
	32,53	-	+	1	1	1	
P ₁	00,39	-	+	8	6	6	
	5536,06	-	+	4	1	3	
	5463,18	-	+	2	1	0	
	32,30	-	+	2	1	2	
	08,56	-	+	2	2	3	
	5391,89	-	+	4	2	2	
	5292,75	-	+	6	4	0	
	50,78	-	+	2	3	2	
IN I 4	20,25	-	+	6	6	6	
IN I 4	18,45	-	+	10	10	10	
	01,10	-	+	4	3	2	
IN II 4	5153,33	-	+	8	9	8	
	05,75	-	+	8	9	8	
	5076,42	-	+	2	2	1	
	34,48	-	+	1	2	1	
	23	-	+		2		
	14	-	+		2		
	4898,81	-	+		1		
	66,38	-	+	2	3	2	
	43	-	+		1		
	4794,23	-	+	2	4	0	
	67,69	-	+	2	3	1	
	28	-	+		1		
	04,77	-	+	8	8	5	
	4674,98	-	+	6	6	3	
	51,31	-	+	8	8	8	
	4587,19	-	+	10	10	8	
	39,89	-	+	8	8	3	
	31,04	-	+	8	8	2	
	09,60	-	+	4	4	4	
	07,62	-	+	6	6	1	
	4480,59	-	+	8	8	3	
	15,79	-	+	6	6	1	
	4378,40	-	+	8	8	1	
	54,91	-	+	2	2	0	
	36,17	-	+	2	2	0	
	29,00	-	+	2	1	0	
	4275,32	-	+	8	8	10	
	49,21	-	+	4	4	3	
	31,20	-	+	1	1	0	
	18	-	+		1		
	4177,87	-	+	4	5	2	
	23,38	-	+	2	3	1	
	05	-	+		1		

Tabelle 1 (Fortsetzung).

Serie	Wellenlänge	Am + Pol	Am - Pol	Intensität			Fremde Elemente
				im Bogen		im Funken	
				frühere Ab- schätzungen	eigene Ab- schätzungen		
IN I 5	4073,28	-	+	2	2	0	
	63,50	-	+	1	1	0	
IN I 5	62,94	-	+	10	10	7	
IN II 5	22,83	-	+	10	10	4	
	03,18	-	+	2	1	1	
	3976,12	-	+	1	2	0	
	47,09	-	+	1	1	1	
	33,20	-	+	1	2	0	
	14	+	-		1		
	3899,43	+	-	1	1	2	
	81,80	-	+	1	3	0	
II N I 5	61,88	-	+	2	2	1	
	60,64	-	+	4	4	2	
II N II 5	25,13	-	+	1	2	0	
	00,55	-	+	2	2	1	
	3771,96	-	+	4	1	1	
	59,53	-	+	2	1	1	
	41,32	-	+	2	2	2	
	21,76	-	+	1	1	0	
	12,05	-	+	2	1	0	
IN I 6	00,63	-	+	4	4	1	
	3688,60	-	+	2	2	0	
	84,75	-	+	2	2	1	
IN II 6	76,97	-	+	2	2	1	
	54,60	-	+	2	2	1	
	21,33	-	+	4	1	2	
	10,86	-	+	2	1	1	
	3599,20	-	+	6	4	4	
	80	+	-		1		
	63,99				1		
	45,05	-	+	2	1		
	27,55	-	+	4	3		
	20,07	-	+	2	2		
b) Positiver Pol oben.							
P ₁	5851,51	-	+	1	1		
	5782,30			8	8	8	
	32,53	-	+	1	1	1	
P ₁	00,39	-	+	8	5	6	
	5536,06	-	+	4	1	3	
	5432,30	-	+	2	1	2	
	08,56	-	+	2	1	3	
	5391,89	-	+	4	2	2	
	5292,75	-	+	6	4	6	
	50,78	-	+	2	2	2	
IN I 4	20,25			6	6	6	
IN I 4	18,45			10	10	10	
	01,10	-	+	4	2	2	
IN II 4	5153,33			8	8	10	
	05,75			8	8	8	
	5076,42	-	+	2	3	1	

Tabelle 1 (Fortsetzung).

Serie	Wellenlänge	Am + Pol	Am - Pol	Intensität			Fremde Elemente
				im Bogen		im Funken	
				frühere Ab- schätzungen	eigene Ab- schätzungen		
	5034,48	-	+	1	2	1	
	14	-	+		1		
	03	-	+		1		
	4899	-	+		1		
	66,38	-	+	2	3	2	
	43	-	+		1		
	4794,23	-	+	2	2	0	
	67,69	-	+	2	3	1	
	04,77	-	+	8	8	5	
	4674,98	-	+	6	6	6	
	51,31			8	8	8	
	4587,19	-	+	10	10	8	
	39,89	-	+	8	8	3	
	31,04	-	+	8	8	2	
	09,60	-	+	4	4	1	
	07,62	-	+	6	6	1	
	4480,59	-	+	8	8	3	
	15,79	-	+	6	6	1	
	4397,42	-	+	1	1	0	
	78,40			8	8	1	
	54,91	-	+	2	2	0	
	36,17	-	+	2	2	0	
	29,00	-	+	2	2	0	
	4275,32			8	8	10	
	59,63	-	+	6	6	1	
	49,21	-	+	4	4	3	
	31,20	-	+	1	2	0	
	18	-	+		1		
	4177,87	-	+	4	6	2	
	23,38	-	+	2	3	0	
	05	-	+		2		
	4073,82			2	2	0	
	63,50			1	1	3	
	62,94			10	10	0	
	22,83			10	10	0	
	03,18	-	+	2	2	1	
	3976,12	-	+	1	2	0	
	47,09	-	+	1	1	0	
	33,20	-	+	1	1	0	
	14	+	-		3		
	3899,43			1	1	2	
	81,80	+ ?	-	1	5	0	
	60,64	+ ?	-	4	6	2	
	25,13	-	+	1	4	0	
	00,55	-	+	2	3	1	
	3771,96	-	+	4	2	1	
	59,53	-	+	2	2	1	
	41,32	-	+	4	3	2	
	21,76	-	+	1	1	0	
	12,05	-	+	2	1	0	
	00,63	-	+	4	1	1	

Tabelle 1 (Fortsetzung).

Serie	Wellenlänge	Am + Pol	Am - Pol	Intensität		im Funken	Fremde Elemente
				im Bogen			
				frühere Ab- schätzungen	eigene Ab- schätzungen		
I N II 6	3684,75	—	+	2	6	1	
	54,6	—	+	2	4	1	
	21,33	—	+	4	3	2	
	10,86	—	+	2	2	1	
	3599,20	—	+	6	6	4	
	80	—	+		1		
	63	—	+		1		
	45,05	—	+	2	2	1	
	27,55	—	+	4	3	2	
	20,07	—	+	4	2	2	

(Fortsetzung folgt in Heft 12.)

Referate.**Bücherbesprechungen.**

Fr. Dessauer und **B. Wiesner.** Leitfaden des Röntgenverfahrens (336 S. mit 113 Abbildungen und 3 Tafeln);

Ernst Sommer. Röntgen-Kalender (mit vielen Illustrationen und Tafeln);

Ernst Sommer. Physikalische Nachbehandlung von Verletzungen (39 S. mit 7 Abbildungen und 5 Tafeln); sämtlich bei O. Nemann, Leipzig.

Die genannten Schriften stellen wertvolle Beiträge zur Röntgenliteratur dar; während die an dritter Stelle genannte Schrift vornehmlich das Interesse des Chirurgen bzw. physikalischen Therapeuten berührt, sind die beiden anderen Bücher auch in hohem Maße für Röntgen-Schwestern usw. geeignet.

K. Schaum.

W. Urban. Kompendium der gerichtlichen Photographie. 202 S. mit 103 Abbildungen und Skizzen. Leipzig 1909. O. Nemann.

Der als Autorität auf dem Gebiet der gerichtlichen Photographie bekannte Verf. gibt eine sorgfältig bearbeitete Übersicht über die Photographie im Dienste der Polizei und der Sachverständigen, sowie über die Einrichtung photographisch-kriminalistischer Laboratorien u. a.

K. Schaum.

Für die Redaktion verantwortlich: Prof. K. Schaum in Leipzig-Marienhöhe.

Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie, Photophysik und Photochemie

X. Band.

1912.

Heft 12.

Beschaffenheit und Verteilung der Emission im Bogenspektrum verschiedener Metalle.

Von

Heinrich Oellers.

(Fortsetzung aus Heft 11.)

Durchweg sind die Kupferlinien relativ stärker an den beiden Polen, und hier wiederum stärker am negativen Pole. Zur Beurteilung ihres Verhaltens und ihrer Intensität wurden in den vorstehenden Tabellen eine größere Anzahl von Aufnahmen mit den verschiedensten Expositionszeiten herangezogen. Es sei deshalb noch einiges hinzugefügt über das Aussehen und das Verhalten der einzelnen Bilder. Unter ihnen ist das am negativen Pole das breitere. Es umhüllt vielfach kappenförmig die Elektrode. Bei sehr kurzer Expositionszeit tritt häufiger der Fall ein, daß man nur das eine der beiden Polbilder erhält, meistens das negative. Hierbei spielen auch Zufälligkeiten eine Rolle, die mit der zufälligen Ansatzstelle des Bogens im Augenblick der Aufnahme zusammenhängen. Bei Steigerung der Expositionszeit erscheint auch der die beiden Pole verbindende Teil der Flammenbilder. Er hatte stets eine schlauchförmige, zuweilen tonnenförmige Gestalt und zerfiel beim Kupfer niemals in zwei völlig getrennte Flammen. Der axiale Teil der Bilder war stets heller als der peripherische. Auf einzelnen Bildern kam es vor, daß eine Anzahl von Flammen nur an einem Pole zu sehen war; so die Bilder der Wellenlängen 5536,06; 5432,30; 5408,56; 5391,89; 4898,81 u. a. Der Vergleich mit den übrigen Platten führte mich jedoch zu der Annahme, daß dies in den schon erwähnten Zufälligkeiten des Brennens des Bogens seine Ursache habe, d. h. also, daß bei diesen Aufnahmen die eigentliche Ansatzstelle an einem Pole nicht zur Abbildung gelangte; denn die sonst stets sichtbaren Verstärkungen an dem betreffenden Pole fehlten.

Die Breitenausdehnung der Flammenbilder zeigte sich sehr abhängig von der Expositionszeit, und ein systematischer Unterschied zwischen den einzelnen scheint nicht zu bestehen.

Die okulare Beobachtung des Kupferbogens lieferte Ergebnisse, die sich in einzelnen Punkten von den photographischen Aufnahmen unterscheiden. Doch dürfte sich dies erklären lassen einmal durch den Umstand, daß das Auge bei den bedeutenden auftretenden Kontrasten schwächere Emissionen überhaupt nicht wahrnimmt, sodann dadurch, daß gewisse Unterschiede in der Emission auf den Platten deshalb verloren gehen, weil der Bogen ja niemals absolut ruhig brennt. Okular betrachtet erschienen im Kupferbogenspektrum die roten Linien durchweg nur am negativen Pole; sie waren dort auch scharf zu sehen. Ähnliches gilt für die blauen Linien, die am negativen Pole eine nadelknopfartige Ansatzstelle zu haben schienen. Ein etwas anderes Aussehen boten die gelben und grünen Flammen. Diese Bilder hatten am negativen Pole eine breitere Basis; daran schloß sich eine Lichthülle, und in dieser war in der Nähe des positiven Poles ein dunklerer Raum, der während des Brennens des Bogens auf und niederging. Es handelte sich dabei hauptsächlich um die Linien 5782 und 5708; in etwas geringerem Maße auch um 5218, 5135, 5105.

Fassen wir diese Ergebnisse zusammen, so läßt sich aus den Aufnahmen und Beobachtungen der Schluß ziehen, daß die Flammenbilder im Kupferbogen durchweg eine Intensität besitzen, die von innen nach außen ab und von der Mitte des Bogens nach den Polen zunimmt, stärker jedoch offenbar nach dem negativen Pole.

Silber. Bezüglich der Intensität bei den beiden Stellungen der Elektroden gilt das gleiche wie beim Kupferbogen. Jedoch macht sich im Aussehen der Linien ein gewisser Unterschied geltend, je nach der Art der Schaltung, auf den wir sogleich zurückkommen.

In beiden Fällen ist das kontinuierliche Spektrum am negativen Pole verstärkt und in seinen Konturen schärfer begrenzt. Seine Ausdehnung fällt im ganzen mit der der Ansätze der Flammenbilder zusammen. Einige wenige Bilder ragen über den Bereich des kontinuierlichen Spektrums hinaus und zeigen dabei horizontale Schichtung.

Für die Flammenbilder gilt im allgemeinen das, was bereits beim vorigen Elemente über den Einfluß der Expositionszeit bemerkt wurde. Bei verschiedener Stellung des positiven Poles zeigen

Tabelle 2. Silber.

a) Positiver Pol unten.

Serie	Wellenlänge	Am + Pol	Am - Pol	Intensität			Fremde Elemente
				im Bogen		im Funken	
				frühere Ab- schätzungen	eigene Ab- schätzungen		
	5894	-	+		4		} Na (Mit- telwert)
	5545,86	-	+	4	2	I	
IN I 4	5465,66			10	10	10	
IN II 4	5209,25	-	+	10	10	10	
	4874,36	-	+	4	4	2	
	4797,00	-	+	2	4	0	
II N I 4	4668,70			8	8	2	
	16,03	-	+	4	5	1	
	4556,13	-	+	4	5	2	
II N II 4	4476,29			6	6	5	
	4396,40	-	+	2	3	1	
	79,45			4	1	0	
	11,28			4	4	4	
IN I 5	4212,1	-	+	8	8	2	
	4055,44			6	6	6	
	3991,9			1	1	0	
	85,86	-	+		1	5	
II N I 5	81,87	-	+	6	6	2	
	68,34	-	+		1	5	
	61,27	-	+		1	2	
	50,7	-	+		1	1	
	40,3	-	+	1	2	0	
	33,60	-	+		2	5	
	25	-	+		2		
	14,47	-	+	2	2	1	
	07,63	-	+	2	2	2	
	3877,4	+	-		1	1	
	73,5	+	-		1	1	
	64				1		
II N II 5	41,3	-	+	2	4	1	
IN I 6	10,6	-	+	2	6	3	
	3782	-	+		1		
	66,50	-	+	1	1	1	
	57	-	+		2		
	44	-	+		1		
	29	-	+		1		
II N I 6	10,1	-	+	1	3	0	
IN II 6	3681,8	-	+	2	5	1	
	41	-	+		2		
IN I 7	24,0	-	+	1	4	0	
	3588	-	+		2		
	72	-	+		1		
	62	-	+		1		
	47,3	-	+	1	2	1	
	18	-	+		1		
	05,43	-	+	1	1	1	

Tabelle 2 (Fortsetzung).

b) Positiver Pol oben.

Serie	Wellenlänge	Am + Pol	Am - Pol	Intensität			Fremde Elemente
				im Bogen		im Funken	
				frühere Ab- schätzungen	eigene Ab- schätzungen		
IN I 4	5465,66			10	10	10	
IN II 4	5209,25			10	10	8	
	4874,36	-	+	4	1	2	
	48,33	-	+	4	1	0	
	4797,00	-	+	2	1	0	
II N I 4	4668,70			8	8	2	
	16,03	-	+	4	2	1	
	4556,13	-	+	4	2	2	
II N II 4	4476,29			6	7	5	
	4396,4	-	+	2	2	1	
	79,45	-	+	4	1	0	
	11,28	-	+	4	3	4	
IN I 5	4212,1			8	8	2	
IN II 5	4055,44			6	6	6	
	3991,9	-	+	1	1	0	
II N I 5	81,87			6	6	2	
	68,34	-	+		1	5	
	61,27	-	+		1	2	
	50,7	-	+		1	1	
	40,3	-	+	1	1	0	
	33,60	-	+		2	5	
	25	-	+		2		
	14,47	-	+	2	2	1	
	07,63	-	+	2	2	2	
	3877,4	-	+		1	1	
	73,5	-	+		1	1	
	64	-	+		1		
II N II 5	41,3			2	4	1	
IN I 6	10,6			2	7	3	
	3766,50	-	+	1	1	1	
	57,0	-	+		2		
	44	-	+		1		
	24	-	+		1		
II N I 6	3710,1			1	3	0	
	3697	-	+		1		
IN II 6	81,8			2	6	1	
	55	-	+		1		
	41				3		
IN I 7	24,0			1	4	0	
	3588	-	+		2		
	72	-	+		1		
	62	-	+		1		
	47,3	-	+	1	2	1	
	18	-	+		1		
	05,43	-	+	1	1	1	

sich Unterschiede, die schon Puccianti beobachtet hat, wenn er Silbersalz im Bogen verdampfte. Ist nämlich der positive Pol unten, so besitzen die Bilder schlauchförmige Gestalt, die bereits bei Kupfer beschrieben ist, und sind auch in der Nähe der Pole in ähnlicher Weise verstärkt. Befindet sich hingegen der positive Pol oben, so findet in erster Linie bei den Bildern der Serienlinien eine Anhäufung des Dampfes in der Nähe des positiven Poles statt (Fig. 2). Die Bilder erweitern sich nach diesem hin in kegelförmiger Weise. Am negativen Pole sitzen sie mit einem sehr intensiv hellen und scharf begrenzten Fleck, der den Eindruck einer Lichtscheibe macht, auf. Am positiven Pole befindet sich ein diffuser Lichtfleck, dessen Helligkeit allmählich in die des mittleren Teiles des Flammenbildes übergeht. In diesem ist die Helligkeit in der Mitte wiederum am größten. Beispiele von einer deutlichen Trennung in 2 Flammen konnte ich an zahlreichen Aufnahmen nicht beobachten. Dagegen zeigten die Ansatzstellen in verschiedenen Linien verschiedenes Aussehen. Während sie bei einigen Linien die bereits geschilderte breite, scheibenförmige Gestalt besaßen, hatten sie bei anderen die Form eines Büschels.

Bei verschiedener Expositionszeit findet man, ähnlich wie beim Kupfer, daß zunächst die Flecke an den Polen auftreten; dann kommt der die beiden Pole verbindende Teil des Flammenbildes hinzu. Das ganze Bild nimmt mit verlängerter Expositionsdauer zugleich an Ausdehnung zu. Bei gegebener Expositionszeit besitzen die Bilder der verschiedenen Linien verschiedene Ausdehnung.

Ist der positive Pol unten, so beobachtet man gleichzeitig Linien, die schlauchförmige Gestalt, die Gestalt eines Doppelkegels oder die Form einer Tonne haben, während im entgegengesetzten Falle alle Linien durchweg die bereits beschriebene trichterförmige Gestalt zeigen, jedoch verschiedene Größen besitzen. Bei einigen Aufnahmen zeigte sich eine Anzahl von Linien nur an einem Pole, obwohl die verstärkten Stellen bei anderen Linien am zweiten Pole deutlich sichtbar waren.

Die Bilder in den Serienlinien zeigten übereinstimmende Gestalt.

Magnesium. Auch bei diesem Elemente (Tab. 3) zeigt sich, daß die Orientierung des Bogens ohne Einfluß ist; die relative Intensität der Linien zeigt sich durchweg gleich. Auch die Gestalt des Bogens scheint durch die Orientierung nicht wesentlich be-

Tabelle 3. Magnesium.

a) Positiver Pol unten.

Serie	Wellenlänge	Am + Pol	Am - Pol	Intensität			Fremde Elemente
				im Bogen		im Funken	
				frühere Ab- schätzungen	eigene Ab- schätzungen		
	5894				1		Na(Mittelwert)
	5711,56	-	+	2	2	4	
S. 4	5528,75	-	+	6	6	4	
II N I 3	5183,84	-	+	10	10	10	
II N II 3	72,87	-	+	10	10	9	
II N III 3	67,55	-	+	8	8	8	
Banden	ca.4956	-	+		3		MgO
S. 5	4703,33	-	+	8	8	3	
	4571,33	-	+	4	4	1	
S. 6	4352,18	-	+	8	8	2	
S. 7	4167,81	-	+	1	8	1	
S. 8	4058,45	-	+	2	7	0	
	35	-	+		2		{ Mn(?) nicht aufgel. Triplet
S. 9	3987,08			2	4	0	
	61,74				1		Al
	44,22				2		Al
	3897				1		
	58				1		
I N I 4	38,44			10	10	10	
I N II 4	32,46			10	10	9	
I N III 4	29,51			10	10	8	
Banden	ca.3720				7		MgO
	3683,64				3		Pb
	39,72				2		Pb

b) Positiver Pol oben.

	5894				1		Na(Mittelwert)
	5711,56	-	+	2	2	4	
S. 4	5528,75	-	+	6	6	4	
II N I 3	5183,84	-	+	10	10	10	
II N II 3	72,87	-	+	10	10	9	
II N III 3	67,55	-	+	8	8	8	
Banden	ca.4956				1		MgO
S. 5	4703,33	-	+	8	8	3	
	4571,33	-	+	4	4	1	
S. 6	4352,18	-	+	8	8	2	
S. 7	4167,81	-	+	1	8	1	
S. 8	4058,45	-	+	2	7	0	
	35	-	+		2		{ Mn? (unauf- gelöst. Triplet)
S. 9	3987,08	-	+	2	2	0	
	61,74	-	+		1		Al
	44,22	-	+		2		Al
	3897				1		
	58				1		
I N I 4	38,44			10	10	10	
I N II 4	32,46			10	10	9	
I N III 4	29,51			10	10	8	
Banden	ca.3720				7		MgO
	3683,64	-	+		3		Pb
	39,72	-	+		2		Pb

einflußt zu sein. Beim Magnesium ist das kontinuierliche Licht der beiden Elektroden wohl infolge des sich schnell bildenden Magnesiumoxydes besonders intensiv. Es zeigt in der Gegend der Banden des Magnesiumoxydes eine Verstärkung. Im allgemeinen scheint es am negativen Pole stärker zu sein als am positiven. Es erstreckt sich durchweg über die Breite der Ansätze der Linienbilder.

Die Gestalt der Flammenbilder hängt sehr von der zufälligen Art des Brennens ab. Unter einer großen Anzahl von Aufnahmen befanden sich z. B. solche, bei denen der Bogen während der Expositionszeit von zwei verschiedenen Stellen aus gebrannt hatte. Bei anderen war das Bild des Bogens sehr stark gekrümmt, so daß es infolge der Verstärkung an den Polen aus zwei in der Mitte zusammenstoßenden Flammen zu bestehen schien. Bei anderen hat der Bogen während der Belichtung der Platte eine rotierende Bewegung ausgeführt; die Bilder sind abgeplattet tonnenförmig und in der Peripherie bedeutend verstärkt. Wieder andere Bilder zeigen eine eigentümliche Verstärkung in der Mitte der Flammenbilder, die den Eindruck macht, als ob sie durch das Zusammentreffen von zwei Gasströmen verursacht sei. In den meisten Fällen endlich besitzen die Flammenbilder die gewöhnliche schlauchförmige Gestalt. Sie sitzen dann an beiden Polen mit einem scheibenförmigen Fleck, der stärker am negativen, ausgedehnten und diffuser am positiven Pole ist.

Wiederum nimmt die Helligkeit der Bilder von der Mitte nach der Peripherie hin ab, nach beiden Polen hin zu. Eine Ausnahme macht hier das Bild der Magnesiumoxydbanden, das in der Mitte am hellsten ist.

Innerhalb der Serien zeigen die Bilder das gleiche Verhalten; die Flammenbilder der isolierten Serie fallen geradezu durch eine Übereinstimmung in ihrer Gestalt auf, die an den Elektroden mit breiter Basis ansetzt (Fig. 3).

Auch die Größe der Bilder ist verschieden, hängt übrigens in hohem Maße von der Expositionszeit ab.

Bemerkenswert ist auch das Fehlen jeglicher Spur der Linie 4481. Dies steht in Übereinstimmung mit den Angaben von Barnes im Hinblick auf die von mir benutzte Stromstärke. Andererseits dürfte jedoch die Möglichkeit nicht ausgeschlossen sein, daß eine sehr schwache, punktförmige Ansatzstelle im kontinuierlichen Spektrum der Elektroden verloren ging.

Tabelle 4. Calcium.
a) Positiver Pol unten.

Serie	Wellenlänge	Intensität			Fremde Elemente
		im Bogen		im Funken	
		frühere Abschätzungen	eigene Abschätzungen		
	6970		1		
	6722		4		
	6576		1		
	6499,85	4	4	8	
	62,75	6	6	10	
	49,99	4	4	8	
	6439,36	10	10	10	
Banden	6360				
"	6248				
II N I 3	6162,46	10	10	10	
II N II 3	22,46	10	10	10	
II N III 3	02,99	10	10	8	
Banden	ca. 6053				
	5978				
	5894		5		Na
	57,77	7	10	8	
Banden	ca. 5732		3		
	5594,64	10	10	6	
	13,07	8	8	2	
	5349,66	10	6	5	
	5270,45	10	10	5	
Auf der	65,79	8	8	5	
Platte nicht	64,46	6	6	3	
getrennt	62,48	6	6	3	
	61,93	6	6	3	
	60,58	4	4	0	
	5189,05	6	7	2	
	5041,93	8	6	1	
	4878,43	10	9	4	
	33,85	1	2	0	
	4730		1		
	4685,40	4	4	0	
	07,5	4	4	0	
	4586,12	10	10	10	
T 4	81,66	8	8	8	
	78,82	8	8	5	
	27,17	6	5	2	
	4466,81	4	4	3	
IN I 4	56,08	8	8	7	Auf der
	54,97	10	10	7	Platte nicht
IN II 4	35,86	8	8	6	getrennt
	35,13	10	10	6	Ebenfalls
IN III 4	25,61	10	10	8	nicht
	4355,41	6	5	3	getrennt
	18,8	8	8	8	
	07,91	8	8	5	
	02,68	10	10	9	
	4299,14	6	6	8	
	89,51	8	8	8	
	83,16	8	8	8	

Tabelle 4 (Fortsetzung).

Serie	Wellenlänge	Intensität			Fremde Elemente
		im Bogen		im Funken	
		frühere Abschätzungen	eigene Abschätzungen		
T 5	4240,58	4	4	2	
	26,91	10	10	8	
	4098,82	4	4	2	
	95,25	2	2	2	
	93,23	2	2	1	
	81		2		
	34		1		
II N I 4	3973,89	6	6	2	
P ₁ H	68,63	10	10	10	
II N II 4	57,23	6	6	4	
II N III 4	49,09	4	4	3	
P ₁ K	33,38	10	10	10	
	3877		1		
	35		4		
P ₂	3737,08	4	4	10	
P ₂	06,18	4	4	10	
IN I 5	3644,45	10	10	8	
IN II 5	30,82	8	8	6	
IN III 5	24,15	8	8	5	
b) Positiver Pol oben.					
	6798		1		
	22		1		
	6677		1		
	6573,09		1		
	6499,85	4	4	8	
	62,75	6	6	10	
	6449,99	4	4	8	
	39,36	10	10	10	
	6361,2	4	4		
	44,0	4	3		
	18,0	2	2		
Banden	6248				
II N I 3	6162,46	10	10	10	
II N II 3	22,46	10	10	10	
II N III 3	02,99	10	9	8	
Banden	6053				
"	5978				
	5894		6		Na
	57,77	7	7	8	
Banden	ca. 5732		2		
	5594,64	10	10	6	
	13,07	8	7	2	
	5349,66	10	5	5	
	5270,45	10	10	5	
	65,79	8	8	5	
	64,46	6	6	3	
	62,48	6	6	3	
	61,93	6	6	3	
	60,58	4	4	0	
	5189,05	6	7	2	

Tabelle 4 (Fortsetzung).

Serie	Wellenlänge	Intensität			Fremde Elemente
		im Bogen		im Funken	
		frühere Abschätzungen	eigene Abschätzungen		
	5041,93	8	6	1	
	4878,43	10	9	4	
	33,85	1	1	0	
	4730		2		
	4685,40	4	4	0	
	07,5	4	4	0	
T ₄	4586,12	10	10	10	
	81,66	8	8	8	
	78,82	8	8	5	
	27,17	6	7	2	
	4456,81	4	4	3	
I N I ₄	56,08	8	8	7	
	54,97	10	10	7	
I N II ₄	4435,86	8	8	6	
	35,13	10	10	6	
I N III ₄	25,61	10	10	8	
	4355,41	6	6	3	
	18,8	8	8	8	
	07,91	8	8	5	
	02,68	10	10	9	
	4299,14	6	6	8	
	89,51	8	8	8	
	83,16	8	8	8	
	40,58	4	4	2	
	26,91	10	10	8	
T ₅	4008,42	4	4	2	
	95,25	2	2	2	
	93,23	2	2	1	
	81		4		
	34		4		
I I N I ₄	3973,89	6	6	2	
P ₁ H	68,63	10	10	10	
I I N II ₄	57,23	6	6	4	
I I N III ₄	49,09	4	4	3	
P ₁ K	33,38	10	10	10	
	3877		4		
	35		6		
T ₇	3754,2		2	0	
P ₂	37,08	4	4	10	
P ₂	06,18	4	4	10	
T ₈	3678,5		1		
I N I ₅	44,45	10	10	8	
I N II ₅	30,82	8	8	6	
I N III ₅	24,15	8	8	5	
I I N I ₅	3487,76	6	6	2	
I I N II ₅	74,98	4	4	2	

Calcium. In den beiden vorstehenden Tabellen über das Calcium fehlen zunächst die beiden Kolonnen, die über etwaige Unterschiede der Emission an den Polen Aufschluß geben; dieser

Punkt soll in den nachstehenden Bemerkungen zweckmäßiger und auch vollständiger erörtert werden.

Wie in den früheren Fällen, so zeigt sich auch hier, daß die Vertauschung der Pole die relativen Intensitäten innerhalb der Linien im allgemeinen nicht ändert; d. h. also, daß die stärkere Erhitzung der oberen Elektrode ohne bemerkbaren Einfluß ist.

Das kontinuierliche Spektrum ist auf allen Aufnahmen deutlich am positiven Pole verstärkt, unabhängig von der Lage der Elektroden.

Hinsichtlich der Emission der einzelnen Linien zeigt sich, daß der positive Pol bevorzugt ist. Auf allen Aufnahmen und bei den verschiedensten Expositionszeiten stellt sich heraus, daß die Calciumlinien im allgemeinen am positiven Pole verstärkt sind. Bei vielen Aufnahmen erscheinen sie sogar ausschließlich dort. Dies gilt sowohl, wenn der positive Pol oben, als wenn er unten ist. War das letztere der Fall, so erreichten eine Anzahl von Linien, z. B. 6576, 6360, 5858, 5042 auf manchen Aufnahmen überhaupt nicht den negativen Pol. Befand sich der positive Pol oben, so waren es hauptsächlich die Nichtserienlinien, die am positiven Pol lokalisiert erschienen. Auf einer Aufnahme, die dies besonders deutlich zeigte (Fig. 4), galt dies z. B. für die Linien:

6499,83	5857,77	4833,85
6449,99	5349,66	4730
6439,36	5270,48 bis	4685,40
6361,2	5260,58	4527,17
6344	5189,05	4355,41
6318	5041,93	4034
5894	4878,43	

Die Serienlinien zeigten im allgemeinen eine gleichförmigere Verteilung über den Bogen. Doch überwogen sie durchweg ebenfalls am positiven Pole. Dies trifft z. B., falls der positive Pol sich unten befand, zu für folgende Banden und Serienlinien:

6248	4098,42 bis	3487,76
6053	4093,23	3474,98
5978	3754,2	
5894 (Na)	3678,5	

Bei längerer Expositionszeit nähert sich das Bild immer mehr dem negativen Pole, doch fehlt alsdann die flächenförmige Verstärkung an diesem Pole, mit der die Linien am positiven aufsitzen.

Auch bei mäßiger Expositionszeit erreichten, falls die positive Elektrode unten war, den negativen Pol mit deutlicher Verstärkung am positiven die Linien:

6162,46	4581,66	4226,91
6122,46	4574,82	3877
6102,99	4456,81 bis	3835
5594,64	4425,61	3644,45 bis
5513,07	4318,8 bis	3624,15
4607,5	4283,16	
4586,12	4240,58	

Im Gegensatz zu den genannten machen einzelne Linien eine Ausnahme auffälliger Art dadurch, daß sie am negativen Pole verstärkt sind und meistens an diesem mit einem hellen Flecke aufsitzen, der auf den Photographien als intensiv schwarz gefärbte Scheibe oder als Punkt erscheint. Zwischen den Polen, im eigentlichen Bogen, ist die Emission dieser Linien geringer. Dies trifft zu bei den Linien der P-Serie, vor allem bei 3706,81 und 3737,0, ferner bei den Linien H und K (3969 und 3933), die auf den Photographien jedoch etwas durch die Bilder der schwächeren Linien 3973—3969 und 3957—3934 überdeckt werden.

Die Größe und Gestalt der Flammenbilder wechselt auf den Platten stark mit der Expositionszeit und ist außerdem von Zufälligkeiten abhängig, da ähnlich wie beim Magnesium der Calciumbogen häufig explosionsartig brennt. So erhielt ich Aufnahmen, bei denen die Mehrzahl der Linien deutlich tonnenförmige Hohlflammen waren, in der Mitte (auf dem Negative) heller als am Rande. Eine genauere Prüfung jener Aufnahme führt dann zum Nachweise einer Reihe von Linien, speziell der am negativen Pole verstärkten und schwächeren Linien, die mit mehreren Ansatzpunkten an einem Pole aufsitzen. Es kann also keinem Zweifel unterliegen, daß bei solchen Aufnahmen entweder der Bogen während der Expositionszeit mehrfach brannte oder im Laufe der Belichtungszeit von verschiedenen Stellen der Elektrode ausging oder rotierte. Welche von diesen Möglichkeiten wirklich zutrifft, läßt sich an der Hand der Photographie natürlich nicht entscheiden. Bei okularer Beobachtung verlaufen diese Vorgänge ebenfalls so schnell, daß sie im einzelnen nicht festgestellt werden können.

Die Größe der Flammenbilder variiert gleichfalls außerordentlich. Während einzelne Linien nur als Punkte oder diffuse Flecke an

den Elektroden aufsitzen, mit breiterer Basis an der positiven Elektrode und elliptisch-konischer Form, erstrecken sich andere in tonnenförmiger Gestalt bis zum negativen Pole, wobei sie ihn erreichen oder auch nicht so weit gelangen. Die Intensität in diesen Bildern fällt alsdann vom positiven zum negativen Pole verschieden schnell ab. In einzelnen Fällen glaubt man einen dunklen Kern und eine weniger geschwärzte Hülle zu unterscheiden. Im allgemeinen nimmt jedoch die Intensität einerseits von der Achse des Bogens zur Peripherie, andererseits vom positiven Pole zum negativen ab. Mit steigender Expositionszeit vergrößern sich allmählich die Bilder, doch bleiben immerhin Unterschiede in der Größe bestehen. Stärkere Linien haben meist auch größere Bilder; doch hat diese Regel Ausnahmen. Eine Beziehung der Flammenbilder der verschiedenen Serien zueinander konnte ich nicht feststellen.

An den Polen selbst zeigen sich manchmal Besonderheiten. So kommt es vor, daß am positiven Pole die Flammenbilder die Gestalt eines Büschels haben, der in seinen peripherischen Teilen zurückgebogen ist.

Verschieden von dem allgemeinen Aussehen der Calciumlinien ist das Aussehen der P-Serie. Charakteristisch sind hier die beiden Linien 3707 und 3737. Ihre Bilder sind schlauchartig schmal und sitzen mit breiterer und verstärkter Basis an beiden Polen, vorzugsweise am negativen Pole auf. Der Querdurchmesser dieser Bilder ist bedeutend kleiner als die der anderen Linien.

Endlich sei noch besonders der Linien H und K sowie der Flammenlinie 4227 gedacht, die sich bekanntlich in mehrfacher Beziehung entgegengesetzt verhalten und in der Astrophysik eine so bedeutende Rolle spielen. Die Linie 4227 liefert das ausgedehnteste und breiteste Bild. Ihre Flamme reicht am weitesten am oberen Pole hinauf. Die Gestalt derselben entspricht der äußeren Gestalt des Bogens. Verstärkt am positiven Pole, ist sie ziemlich scharf begrenzt und verbindet in elliptischer Gestalt die beiden Elektroden. Auf einigen Aufnahmen hat man den Eindruck, als ob die Mitte der Flammen im Negativ ein wenig heller wäre als am Rande, bei anderen Aufnahmen ist jedoch zweifellos das Gegenteil der Fall.

Die beiden Linien H und K sind schmaler; verstärkt an beiden Elektroden, zumal, wie schon bemerkt, an der negativen, reichen sie weniger weit in die peripheren Teile des Bogens. Ihre Bilder sind zwar den Bildern der Linien 3707 und 3737 ähnlich, aber nicht kongruent.

Tabelle 5. Zink.

a) Positiver Pol unten.

Serie	Wellenlänge	Am + Pol	Am - Pol	Intensität			Fremde Elemente	
				im Bogen		im Funken		
				frühere Ab- schätzungen	eigene Ab- schätzungen			
Serienbezeichnung und Wellenlänge nach Paschen	6362,58	+	-	20	20	10	(Angabe der Länge nach Paschen)	
	6179	-	+		1			
	5894,53	-	+	10	2	8		
	05	-	+		1			
	H 5 5777,24	+	-	6	2			
	75,65	+	-	8	2			
	72,22	+	-	10	2			
	H 6 5311,04	+	-	4	1			
	10,31	+	-	6	1			
	08,71	+	-	8	1			
	5219	+	-		1			
	5182,20	+	-	8	4			
	52	+	-		1			
	09				1			
	5086,06	+	-		2			
	II N I 3 4810,71			10	10	10		Cd
	II N II 3 4722,26			10	10	10		
	II N III 3 4680,38			10	10	10		Ca
	30,06			8	8	2		
4574				1		Ca		
25				1				
4496				1		Ca		
4298,54	+	-	3	3				
93,02			3	3		Ca		
26,91				1				
4151				1		Ca		
19	+	-		2				
4058,02	+	-	8	6	8	Ca		
02				1				
3968,63	-	+		2		Ca		
33,83	-	+		1				
3884				3		Cyan (?)		
54				4				
07				1		Pb		
3778				1				
40,12	+	-	5	2		Ca		
3683,63	+	-	8	3				
56				1		Ca		
37	+	-		2				
3617				2		Ca		
08				2				
03	+	-		1		Ca		
3595				1				
80				1		Ca		
72,90			3	1				
66				2		Ca		
24				2				
15				2		Ca		
3493				1				
69				1				

b) Positiver Pol oben.

Serie	Wellenlänge	Am + Pol	Am - Pol	Intensität			Fremde Elemente
				im Bogen		im Funken	
				frühere Ab- schätzungen	eigene Ab- schätzungen		
	6362,58			20	20	10	
	6179	-	+		1		
	5894,53	-	+	10	2	8	
	05	-	+		1		
H 5	5777,24	+	-	6	2		
	75,65	+	-	8	2		
	72,22	+	-	10	2		
H 6	5311,04	+	-	4	1		
	10,31	+	-	6	1		
	08,71	+	-	8	1		
	5219				1		
	5182,20			8	4		
	52				1		
	09				1		
	5086,06	+	-		2		Cd
II N I 3	4810,71			10	10	10	
II N II 3	4722,26			10	10	10	
II N III 3	4680,38			8	10	10	
	30,06			8	8	2	
	4574	-	+		1		
	27				1		
	4496				1		
	4298,54			3	3		
	93,02			3	3		
	15				1		
	4197				1		
	51				1		
	19				2		
	4058,02	+	-	8	6		
	26				1		
	3996				1		
	68,63				3		
	33,83				1		
	3884				2		
	54				4		
	16				1		
	04				1		
	3778				1		
	40	+	-		2		
	3683	+	-		2		
	37	+	-		2		
	17	-	+		2		
	08	-	+		2		
	3595	-	+		1		
	80	-	+		1		
	69	-	+		1		
	66	-	+		2		
	24	-	+		2		
	14	-	+		2		
	3491	-	+		1		
	74	-	+		1		
	58				1		
							Ca Ca Cyan (?) Pb

Zink. Zu den Zinktabellen ist zu bemerken, daß auch hier die Orientierung der beiden Elektroden gegeneinander ohne Einfluß auf die relativen Intensitäten der Linien ist.

Das kontinuierliche Spektrum ist in allen Fällen am negativen Pole verstärkt.

Auf allen Aufnahmen zeigt sich die Mehrzahl der Linien an beiden Polen verstärkt derartig, daß die Flammenbilder mit einem stärker geschwärzten Flecke an den Polen ansitzen, ähnlich wie das bei den meisten Linien, z. B. des Kupfers oder bei der P-Serie des Calciums der Fall ist. Ob dabei ein Pol bevorzugt ist, läßt sich an Hand unserer Photographien für die Hauptlinien nicht mit Sicherheit entscheiden. Die wenigen Ausnahmen betreffen entweder Verunreinigungen, wie die Calciumlinien H und K, die in der Regel am negativen Pole verstärkt sind oder schwache Linien zweifelhaften Ursprunges im Ultraviolett, außerdem eine Funkenlinie im weniger brechbaren Teile des Spektrums. Im ganzen wird man sagen können, daß die Zinklinien am positiven Pole schwach verstärkt sind.

Die Gestalt der Linien wechselt sowohl mit der Expositionszeit und Aufnahme wie auch mit der Position im Spektrum. Im weniger brechbaren Teile sitzen die Linien mit breiter, scheibenförmiger, bedeutend verstärkter Basis an den beiden Polen an. Ihr Flammenbild verbindet in schlauchförmiger Gestalt die beiden Pole. Geht man nach dem violetten Ende hin, so werden die Ansatzstellen schmaler, zuletzt punktförmig; die Flammenbilder gehen in pinselförmiger Gestalt von den Elektroden aus und erweitern sich manchmal trichterförmig nach der entgegengesetzten Elektrode hin. Auf einzelnen Bildern, namentlich bei kurzer Expositionszeit haben die Flammenbilder das Aussehen zweier getrennter Flammen, die mit von den Polen abnehmender Intensität in der Mitte zusammenstoßen. Bei längerer Expositionszeit und bei stärkeren Linien fehlt jedoch dieses Aussehen. Im allgemeinen nimmt die Intensität von der Achse des Bogens nach der Peripherie und von den Polen nach der Mitte hin ab. Die Bilder zeigen in ihrer Größe keine deutlich erkennbaren Beziehungen. Im allgemeinen besitzen die Bilder der stärkeren Linien auch die größere Ausdehnung, jedoch bestehen sowohl im Detailaussehen als auch in der Definition der Flammenbilder Unterschiede.

Ist der positive Pol oben, so zeigen namentlich im ultravioletten Teile die Flammenbilder eine Ähnlichkeit mit jenen, wie sie früher

für den gleichen Fall beim Silber beschrieben und von Puccianti aufgenommen sind (Fig. 5).

Bemerkt sei außerdem, daß ich einige Linien im Bogen gefunden habe, die bislang nur von Paschen in der Quarzlampe entdeckt und im Luftbogen wohl noch nicht gesehen worden sind.

Tabelle 6. Cadmium.

a) Positiver Pol unten.

Serie	Wellenlänge	Am + Pol	Am - Pol	Intensität			Fremde Elemente
				im Bogen		im Funken	
				frühere Ab- schätzungen	eigene Ab- schätzungen		
	6933				1		
	[= 3466 II O.]	+	-		1		
	6822				1		
	6438,71	+	-	20	20	10	
	6325,404	+	-	15	1	0	
	6158				1		
H II 5	11,729			6	1		
	5378,42	+	-	6	6	10	
	5154,85	+	-	6	1	1	
II N I 3	5086,06	+	-	10	10	10	
II N II 3	4800,09			10	10	10	
II N III 3	4678,37			10	10	10	
H III 2	62,69	+	-	8	8	3	
	4509,6	+	-		6		
	4413,23	+	-	6	6	2	
	4377	+	-		2		
	4306,98	+	-	4	4	0	
	4098	+	-		5		
	58,00				10		Pb
	19,80				1		Pb
	3981,92	+	-	2	2	0	
	03				1		
	3879				1		
	52	-	+		3		
	03	-	+		1		
	3770	+	-		9		
	44				2		
	33				2		
	3683,64				3		Pb
	49,74			2	2	0	
IN I 4	14,58	+	-	4	4	2	
"	13,04	+	-	8	8	8	
"	10,66	+	-	10	10	10	
	3588				1		
	77				1		
	41	+	-		2		

Tabelle 6 (Fortsetzung).

Serie	Wellenlänge	Am + Pol	Am - Pol	Intensität			Fremde Elemente
				im Bogen		im Funken	
				frühere Ab- schätzungen	eigene Ab- schätzungen		
	30	+	-		4		
	10	+	-		1		
	00	-	+		1		
	3476,8	+	-	8	8	10	

b) Positiver Pol oben.

	6933 [=3466110.]	+	-		2		
	6438,71	+	-	20	20	10	
	6325,40	+	-	15	1	0	
	5378,42			6	6	10	
	5154,85	+	-	10	10	1	
II N I 3	5086,06	+	-	10	10	10	
II N II 3	4800,09	+	-	10	10	10	
II N III 3	4678,37	+	-	10	10	10	
	4509				5		
	4413,23	+	-	6	5	2	
	4377				1		
	06,98	+	-	4	4	0	
	4144	+	-		1		
	4098	+	-		5		
	58,00	-	+		10		Pb
	19,80	-	+		1		Pb
	3981,92	+	-	2	2	0	
	03				1		
	3879				1		
	52	-	+		3		
	03	-	+		3		
	3770				9		
	40,29	-	+		2		Pb
	33				2		
	3683,64	-	+		5		Pb
I N I 4	14,58			4	4	2	
„	13,04			8	8	8	
„	10,66			10	10	10	

Cadmium. Auch beim Cadmium bedingt die relative Lage der Elektroden keinen Unterschied der relativen Intensitäten.

Das kontinuierliche Spektrum ist am negativen Pole schärfer begrenzt und auch intensiver.

Das Aussehen der Linien und die Größe der Flammenbilder wechselt auch hier mit der Expositionszeit und der zufälligen Art,

in der der Bogen gebrannt hat. Die Linien sind für gewöhnlich am positiven Pole verstärkt. Sie sitzen übrigens an beiden Polen mit einer hellen Scheibe auf, derartig, daß man bei sehr kurzer Expositionszeit oder sehr schwachen Linien nur diese hellen Flecke an den Polen wahrnimmt. Von den genannten Flecken gehen zwei Flammen aus, die sich in der Mitte berühren. Diese Auflösung der Bogenbilder in zwei Flammen scheint für das Cadmium besonders charakteristisch (Fig. 6). Auf manchen Aufnahmen sind die beiden Bogenflammen unter einem stumpfen Winkel gegeneinander geneigt. Dort, wo sie sich treffen, vereinigen sie sich zu einer Flamme, die wie beim Aufeinanderstoßen zweier Luftströmungen eine seitliche Spitze besitzt. Die Größe und Gestalt dieser seitlichen Spitze ist in den verschiedenen Linien verschieden, ebenso wie der Neigungswinkel, unter dem die beiden besagten Flammen vor den Elektroden ausgehen. Die Vereinigung der beiden Flammen in der Mitte ist mit einer Steigerung der Intensität verbunden, so daß auf einzelnen Aufnahmen zwischen den beiden Polen in der Mitte des Spektrums geradezu ein dunkler Streifen auf dem Negative sich befindet. Sind die Flammen nicht direkt aufeinander zu gerichtet, so sieht man namentlich an weniger stark exponierten Linien eine hellere Zone, die die beiden Teilflammen voneinander trennt. Bei einzelnen Linien findet man neben den beiden Teilflammen noch eine schlauchförmige Lichthülle, die unmittelbar von einem Pole zum andern geht. Endlich sieht man an denselben Aufnahmen, daß die beiden Flammen, die von den verschiedenen Elektroden ausgehen, verschiedene Intensität besitzen. Auch kommt es vor, daß die Lichtflecke, die den Elektroden aufsitzen, in mehrere aufgelöst erscheinen, während sie bei anderen einheitlich sind. Neben Linien, die alle die genannten Variationen zeigen, findet man dann andere, die sich mit nahezu gleichförmiger Stärke von Pol zu Pol hinziehen.

Beziehungen zwischen der Größe der verschiedenen Flammen zueinander habe ich nicht gefunden; auch habe ich keine Hohlflammen bemerkt. Dagegen zeigen manche Flammen auf den Negativen einen dunkleren Kern. Ob es bei meinen Versuchen vorgekommen ist, daß der Bogen oszillatorischen Charakter annahm, vermag ich nicht zu sagen.

Auch beim Cadmium habe ich im Luftbogen einige der Hauptserie angehörige Linien bemerkt, die bisher nur von Paschen im Vakuumbogen gesehen worden sind.

Tabelle 7. Aluminium.

a) Positiver Pol unten.

Serie	Wellenlänge	Am + Pol	Am - Pol	Intensität			Fremde Elemente
				im Bogen		im Funken	
				frühere Ab- schätzungen	eigene Ab- schätzungen		
Banden	ca. 5076						
	„ 4840						
	„ 4650						
	„ 4887						
	4415,31	+	-		1		Fe
	04,94	+	-		2		Fe
	4383,71	+	-		3		Fe
	30	+	-		2		
	18	+	-		2		
	4290	+	-		1		
	71,95	+	-		3		Fe
	54	+	-		2		
	30	+	-		1		
	04	+	-		1		
	4176	+	-		2		
	44,05	+	-		1		Fe
	32,25	+	-		1		Fe
	4071,92	+	-		1		Fe
	63,77	+	-		2		Fe
	45,99	+	-		3		Fe
nicht auf- gelöstes Triplet	34,62 33,21 30,92	+	-		2		Mn
I N I 3	3961,68		-	10	10	10	
I N II 3	44,16		-	10	10	5	
Es folgen mehrere Linien Gruppen, deren einzelne Glieder nicht hinreichend trennbar sind, nämlich etwa bei							
	3917	+	-		2		} Gruppen meist un- aufgelöster Eisen- linien
	3899	+	-		2		
	80	+	-		4		
	53	+	-		5		
	43	+	-		3		
	13	+	-		7		
Weiterhin noch folgende Linien:							
	3799,71	+	-		1		Fe-Gruppe
	67,35	+	-		2		„
	58,39	+	-		2		„
	45,70	+	-		4		„
	32	+	-		6		„
	15	+	-		3		„
	05,74	+	-		1		„
	3680	+	-		1		„
	48	+	-		2		„
	29	+	-		2		„
	17	+	-		2		„
	06	+	-		2		„
	3592	+	-		1		„
	78	+	-		2		„
	65,54	+	-		2		„

Tabelle 7 (Fortsetzung).
b) Positiver Pol oben.

Serie	Wellenlänge	Am + Pol	Am - Pol	Intensität			Fremde Elemente
				im Bogen		im Funken	
				frühere Ab- schätzungen	eigene Ab- schätzungen		
Banden	ca. 5076	+	-				
"	" 4840	+	-				
"	" 4650	+	-				
"	" 4487	+	-				
	4415,31	+	-		1		Fe
	04 95	+	-		2		Fe
	4383,71	+	-		3		Fe
	4330	+	-		2		
	18	+	-		2		
	4271,95	+	-		2		Fe
	64	+	-		1		
	54	+	-		2		
	30	+	-		1		
	04	+	-		1		
	4176	+	-		1		
	44,05	+	-		1		Fe
	32,25	+	-		1		Fe
	4071,92	+	-		2		Fe
	63,77	+	-		2		Fe
	61	+	-		3		
	45,99				5		Fe
Nichtauf- gelöstes Triplet	34,62						
	33,21				3		Mn
	30,92						
	04	+	-		1		
	3982	+	-		1		
IN I 3	61,68			10	10	10	
IN II 3	44,16			10	10	5	

Es folgen wieder einige nicht genügend zu trennende Liniengruppen bei etwa:

3917	+	-		2	} Gruppen nicht auf- gelöster Eisen- linien
3899	+	-		2	
80				4	
53				5	
43	+	-		3	
13	+	-		7	

Weiterhin folgen die Linien:

3799,71	+	-		1	Fe
3795,16	+	-		1	Fe
85	+	-		1	Fe (?)
67,35	+	-		3	Fe-Gruppe
58,39	+	-		4	"
45,70	+	-		6	"
32	+	-		8	"
15	+	-		6	"
05,74	+	-		1	"
3680	+	-		3	"
3648	+	-		4	"
39	+	-		1	"

Tabelle 7 (Fortsetzung).

Serie	Wellenlänge	Am + Pol	Am - Pol	Intensität			Fremde Elemente
				im Bogen		im Funken	
				frühere Ab- schätzungen	eigene Ab- schätzungen		
	3629	+	-		4		
	17	+	-		4		Fe-Gruppe
	06	+	-		4		"
	3592	+	-		1		
	78	+	-		4		
	65,54	+	-		4		Fe

Aluminium. Zunächst fand ich, daß auch hier die Stellung der Pole auf die relativen Intensitäten der einzelnen Flammen keinen besonderen Einfluß hat.

Das kontinuierliche Spektrum erscheint durchweg am positiven Pole verstärkt.

Die vier Banden präsentieren sich als wolkenartige Gebilde. Ihre größte Lichtstärke liegt nicht an den Elektroden, sondern in der Mitte des Bogens, jedoch mehr zum positiven als zum negativen Pole hin. Bei kurzer Bogenlänge reichen sie auch wohl nach beiden Seiten über das kontinuierliche Spektrum hinaus, namentlich über das des positiven Poles.

Die beiden Linien 3962 und 3944 sitzen mit breiterer Basis am positiven Pole auf und haben eine tonnenförmige Gestalt.

Die übrigen Flammenbilder sind an den Elektroden lichtstärker als in der Mitte und außerdem im allgemeinen stärker am positiven als am negativen Pol. Mit nadelknopfartigen Ansätzen erscheinen sie an den Polen; bei kurzer Expositionszeit zeigen sich nur diese Ansatzstellen, und zwar zuerst die am positiven Pole, so daß auf manchen Platten nur diese letztere sich findet. Die Flammen haben in der Mitte schlauchförmige Gestalt. Ihre Intensität nimmt von den Polen nach der Mitte und von der Achse des Bildes nach außen hin ab. In einzelnen Fällen zeigt sich an der positiven Elektrode ein büschelartiges Gebilde. Nach dem Ultraviolett hin wird die Ansatzstelle der Bilder schmaler.

Beziehungen zwischen der Größenausdehnung der einzelnen Linienbilder dürften sich wohl nicht nachweisen lassen.

Tabelle 8. Thallium.

a) Positiver Pol unten.

Serie	Wellenlänge	Am + Pol	Am - Pol	Intensität		Fremde Elemente	
				im Bogen			im Funken
				frühere Ab- schätzungen	eigene Ab- schätzungen		
II N I 3	5350,65			10	10		
	4722	-	+		2		
	4222	-	+		2		
	4121	-	+		2		
	4058	-	+		5	Pb	
	23	-	+		1		
	3976	-	+		2		
	36	-	+		2		
	3888	+	-		2	Bi	
	61	+	-		2		
25				1			
II N II 3	3775,87			10	10	10 (Exner u. Haschek)	
	40				3	Pb	
	3683	-	+		5	Pb	
	53,10	-	+	1 (Exner u. Haschek)	1		
	39,72				5	Pb	
3596	-	+		1	Bi		
73				1	Pb		
I N I 4	29,58			8	4		
I N II 4	19,39			10	5	10 (Exner u. Haschek)	

b) Positiver Pol oben.

II N I 3	5350,65	+ ?	-	10	10	
	4722	-	+		3	
	4222	-	+		1	
	4121	-	+		2	
	4058				5	Pb
	23				1	
	3976				1	
	3888				2	Bi
	3775,87	-	+	10	10	10
	40				2	Pb
II N II 3	3683	-	+		5	Pb
	53,10	+	-	1	2	
	39,72	-	+		1	Pb
	3596	-	+		1	Bi
	73	-	+		1	Pb
	29,58	-	+	8	4	
	19,39	-	+	10	5	10

Thallium. Bei der benutzten Versuchsanordnung begannen die Elektroden immer nach kurzer Zeit zu schmelzen. Die Expositionszeiten waren deshalb nie über 2—3 Sekunden lang. Hierdurch erklärt

es sich, daß von den im Grün und Rot gelegenen Thalliumlinien, die Paschen beschreibt, auf meinen Aufnahmen nichts zu sehen ist.

Ein Einfluß der Stellung der Elektroden auf die Intensitäten scheint auch hier nicht vorhanden zu sein.

Zwischen den Linien 3887 und 3825 befindet sich ein diffuses Bild, das einer Bande angehören dürfte.

Die Linien des Thalliums sind an beiden Polen in nahezu gleicher Intensität vorhanden. Auf den besten Aufnahmen sitzen sie mit heller scheibenförmiger Basis an den Elektroden auf und ziehen sich als schwach tonnenförmiger Zylinder von einem Pole zum anderen. Die Intensität ist in der Achse merklich größer als an der Peripherie. Sie fällt von den Elektroden zur Mitte und von der Achse des Bogens zu den Rändern ab, und zwar stärker bei den ultravioletten Linien. Eine Beziehung der Bilder der beiden Nebenserien zueinander findet nur insofern statt, als beide die gleiche Größe und Beschaffenheit besitzen.

Die von Verunreinigungen des Thalliums herrührenden fremden Linien, vor allem die Bleilinen, sind durchweg am negativen Pole verstärkt und gehen bei schwachen Aufnahmen sogar ausschließlich von jener Elektrode aus.

Tabelle 9. Zinn.

b) Positiver Pol oben.

Serie	Wellenlänge	Am + Pol	Am - Pol	Intensität			Fremde Elemente
				im Bogen		im Funken	
				frühere Ab- schätzungen	eigene Ab- schätzungen		
	6453,5	-	+		2	10	
	6149,81	+	-		1		
	5887	-	+		4		
	5799	-	+		2	10	
	5631,91	-	+	8	6		
	5589	-	+		2		
	79	-	+		2		
	5333	-	+		2	8	
	5218	-	+		3		
	5176	-	+		2		
	54	-	+		3		
	01	-	+		4	1	
	4811				2		Zn
	4722				2		Zn
	4680				1		Zn
	4524,92	-	+	8	8		
	4408	-	+		1		
	4389	-	+		1		
	60	-	+		1		

Tabelle 9 (Fortsetzung).

Serie	Wellenlänge	Am + Pol	Am - Pol	Intensität			Fremde Elemente
				im Bogen		im Funken	
				frühere Ab- schätzungen	eigene Ab- schätzungen		
	4330	-	+		1		
	08	-	+		1		
	4273	-	+		1		
	27	-	+		1		
	4100				1		
	4058				6		Pb
	3983	+	-		2		
	32	+	-		2		
	3886				1		
	59				1		
	25				1		
	01,16	-	+	7	7		
	3732				1		
	3692	-	+		4		
	55,88	-	+	5	4		
	39	-	+		3		Pb
b) Positiver Pol oben.							
	4722	+	-		1		Zn
	4524,92			2	8		
	4408	-	+		1		
	4389	-	+		2		
	30	-	+		1		
	08	-	+		1		
	4273	-	+		2		
	50	-	+		1		
	27	-	+		1		
	4143				1		
	00	-	+		1		
	4069	-	+		1		
	58				6		Pb
	3998				1		
	83				1		
	32				1		
	3891	-	+		1		
	86				2		
	59	-	+		2		
	39	-	+		1		
	25	-	+		1		
	01,16			7	7		
	3764	-	+		1		
	56	-	+		1		
	47	-	+		2		
	32	-	+		2		
	19	-	+		2		
	3692				4		
	55,88			5	4		
	39				3		Pb
	17	-	+		1		
	3578	-	+		1		
	69	-	+		1		

Zinn. Infolge des niedrigen Schmelzpunktes des Zinns bietet die Herstellung der Aufnahmen bedeutende Schwierigkeiten. Es zeigt sich auch die bereits früher bemerkte Erscheinung, daß die Intensität des Bogens im Ultraviolett verhältnismäßig gering ist. Da gleichzeitig der Bogen ungleichmäßig brennt, so kann ich den Bemerkungen über die Verteilung der Intensität an den beiden Polen nur geringes Gewicht beimessen.

Das Aussehen der Bogenbilder zeigt nichts Bemerkenswertes. Die Flammenbilder sitzen auch hier mit hellen Flecken an den Polen auf. In der Mitte haben sie eine schwach tonnenförmige Gestalt. Die Intensität nimmt wiederum von der Achse nach außen und von den Polen nach der Mitte ab.

VI. Diskussion und Vergleich mit früheren Messungen.

Zum Unterschiede von früheren Untersuchungen über den gleichen Gegenstand sind im vorstehenden ausschließlich Elektroden aus Metall benutzt worden, während die übrigen Beobachter mit Ausnahme von Fabry und Buisson und wenigen anderen, die jedoch wie z. B. Hagenbach ihr Augenmerk nicht auf die Verteilung der Emission innerhalb des Bogens gerichtet haben, als Elektroden Kohlestäbe verwandten, die mit dem betreffenden Metallsalze getränkt waren.

Es liegt nun auf der Hand, daß die Benutzung der Kohlelektroden eine große Komplikation mit sich bringt. Denn neben den Momenten der Entwicklung des Dampfes aus den Elektroden, seiner Konvektion und Diffusion in die umgebende Atmosphäre, neben den Einflüssen der Stromleitung, Dissoziation, Erhitzung und den chemischen Reaktionen zwischen den Bestandteilen der Luft und Metaldämpfen kommen bei Verwendung des Kohlebogens noch alle Gesichtspunkte hinzu, die für einen reinen Kohlebogen gelten und außerdem noch die Wechselbeziehungen zwischen den Kohlebogen bildenden Gasen und den Verunreinigungen der Kohle, sowie den Dämpfen der zugeführten Salze. Somit ist von vornherein zu erwarten, daß bei Benutzung von Kohlestäben die Verhältnisse noch viel komplizierter liegen werden als bei Verwendung von Metallelektroden. Das zeigt sich auch bei den bisherigen Arbeiten über den Gegenstand und bei den Erklärungsversuchen der Bogenentladung zwischen Kohlestäben. Ich nenne hier u. a. nur die Untersuchung von La Rosa,¹⁶⁾ der der Meinung ist, daß die

Bildung von Karbiden in der Nähe des positiven Kraters die Ursache dafür ist, daß dort die Linien von zahlreichen Verunreinigungen wie die der Erdalkalien u. a. nicht in der Nähe des positiven Poles auftraten und die Gestalt von Hohlflammen besaßen. Bei Benutzung von Metallelektroden sind offenbar in erster Linie nur Verbindungen mit dem Stickstoff und Sauerstoff der Luft in Rechnung zu ziehen, und von diesen kann man annehmen, daß sie sich von der Achse des Bogens nach außen hin in steigender Menge bilden, wenigstens bis zu einer gewissen Temperaturgrenze.

Weiter fällt die Komplikation fort, die in der Verteilung der elektrischen Leitung über ein Gemisch von leitenden Gasen liegt, die sich, wie die Versuche von Crew und Baker, sowie die von Occhialini gezeigt haben, in verschiedenen Phasen eines Wechselstrombogens durchaus verschieden verhalten.

Endlich kommt in Betracht, daß bei Kohleelektroden die Menge des sich an den beiden Polen bildenden Dampfes in fast unkontrollierbarer Weise von den Versuchsbedingungen abhängt. In der heißeren Elektrode verdampfen, wie die tägliche spektroskopische Erfahrung lehrt, Verunreinigungen und die in den Bogen eingeführten Salze schneller; andererseits tritt hier aus dem nämlichen Grunde rascher eine Verarmung an Metaldampf ein. Wandert der Bogen während der Versuche, wie es namentlich bei Benutzung größerer Salz mengen im Bogen fast regelmäßig der Fall ist, so läßt sich gar nicht übersehen, in welchem Umfange die Temperatur der Elektroden hereinspielt. Die hier in Frage kommenden Verhältnisse sind bereits von Beckmann³⁾ und Kayser⁹⁾ genügend hervorgehoben worden.

Auch wird bei Verwendung zweier gleicher Elektroden aus Metall ein etwaiger Einfluß der Elektrolyse, der übrigens nach den Versuchen von Beckmann wohl ausgeschlossen sein dürfte, eliminiert.

Ein gewisser Nachteil der Benutzung von Metallelektroden liegt darin, daß nur eine begrenzte Zahl von Elementen dieser Methode zugänglich ist und vor allem die Erdalkalien, die ein besonderes Interesse bieten würden, auf diese Weise kaum untersucht werden können.

Wir wollen jetzt zunächst die Tatsachen zusammenstellen, die die vorstehenden Tabellen hinsichtlich der Verteilung der Emission im Bogen und der Gestalt der Flammenbilder ergeben, ohne vorerst auf irgendeine Hypothese über die Natur dieser Unterschiede und der Vorgänge im Bogen und deren Ursachen einzugehen.

Was zunächst die Intensitätsverteilung im kontinuierlichen Spektrum der Elektroden anlangt, so ist deren Beurteilung bei Aufnahmen ohne Spalt nicht so ohne weiteres möglich. Denn die Helligkeit des genannten Spektrums hängt in diesem Falle ab erstens von der Breite der Lichtquelle, die ja hier als Spalt fungiert und bei den Versuchen recht erheblich ist. Es entsteht so ein sehr unreines Spektrum, dessen Intensität in erster Annäherung der Breite der Lichtquelle proportional ist. Zweitens kommen die zufällige Orientierung des Bogens zur Prismenkamera in Betracht, die Art, wie der Bogen brannte, und der Öffnungswinkel, unter dem seine Ansatzstellen vom Prisma aus erschienen. Drittens ist in Rechnung zu ziehen, ob die Elektroden mit Oxyd überzogen waren oder aus blankem Metall bestanden. Man überzeugt sich leicht am Eisen sowie anderen Metallbogen, wie groß der Unterschied der Helligkeit der Ansatzstellen ist, wenn der Bogen zwischen reinem Metall brennt oder zwischen Tropfen angesammelten Oxydes. Nach alledem kann ich den Schätzungen der Intensität des kontinuierlichen Spektrums auf meinen Aufnahmen kein so großes Gewicht beilegen. Nur insofern als sie in übereinstimmender Weise an einer größeren Anzahl von Aufnahmen gemacht worden sind, haben sie einigen vergleichenden Wert. Ich stelle sie im folgenden zusammen. Gleichzeitig sind in die Tabelle aufgenommen die Angaben über die durchschnittliche Verstärkung der Linien am einen oder anderen Pole, soweit eine solche zu bemerken war.

Verstärkt am + Pol		Verstärkt am - Pol	
Kontinuierl. Spektrum	Linien-Spektrum	Kontinuierl. Spektrum	Linien-Spektrum
Ca	Ca	Cu	Cu
Al	Al	Ag	Ag
	Zn (?)	Mg (?)	Mg
	Cd	Zn	
		Cd	

Zweifelhafte Fälle sind durch ein Fragezeichen gekennzeichnet. Über Thallium und Zinn ließ sich nichts Bestimmtes aussagen.

Soweit die Tragweite dieser Tabelle geht, ist der Schluß zu ziehen: 1. Daß die Helligkeit des kontinuierlichen Spektrums in der Mehrzahl der Fälle der durchschnittlichen Verstärkung der Linien parallel geht, in der Minderzahl nicht. 2. Daß die Linien der

Metallspektren durchweg entweder am positiven oder negativen Pole verstärkt sein können.

Für die Beurteilung der Gestalt der Flammenbilder kommt die Art ihrer Herstellung wesentlich in Betracht. Vorausgesetzt sei natürlich, daß der Bogen während der Expositionszeit ruhig genug brannte, um seine Gestalt nicht merklich zu ändern. Diese Voraussetzung läßt sich bei einiger Geduld und häufigeren Versuchen meistens erfüllen, obwohl einige Bogen zwischen Metallstäben, wie auch schon von anderen Beobachtern hervorgehoben worden ist, z. B. für Kupfer, äußerst unruhig brennen und nur für Augenblicke stetig sind. Dann sind noch zu berücksichtigen die Menge des benutzten Dampfes, bzw. seine Dichte, die Schärfe der Linien, in denen man die Aufnahme macht, die Expositionsdauer und photographische Nebeneffekte. Verwendet man einen Bogen zwischen Metallstäben, so ist in der Regel der Metaldampf in größerer Dichte anwesend; während man es bei Benutzung von Kohleelektroden dahin bringen kann, daß die Linien nur spurweise auftreten. Es ist schon von Lenard und Puccianti hervorgehoben worden, daß diese letzte Bedingung wesentlich ist für den Nachweis gewisser Effekte, auf die ich weiterhin noch zurückkommen werde.

Auch die Länge des Bogens kommt hier in Betracht. Macht man den Bogen sehr kurz, so fließen unter Umständen die beiden Bilder des Anoden- und Kathodenteils der Entladungssäule ineinander. Bei Verlängerung des Bogens tritt der mittlere Teil der Entladungsbahn, die eigentliche Säule, deutlicher hervor.

Bei Benutzung der Prismenkamera erhält man scharfe Bilder aus unmittelbar einleuchtenden Gründen nur für scharfe Linien. Daher lassen sich über die Flammenbilder, die mit dem Lichte von Banden aufgenommen sind, bei Verwendung genannter Versuchsanordnung nur allgemeine Aussagen machen. Eine genauere Untersuchung erfordert die Anwendung einer spektroheliographischen Methode, etwa der von Puccianti.

Wesentlich ist auch der Einfluß der Expositionsdauer. Bei sehr langen Belichtungen verdecken photographische Nebeneffekte, Lichthofbildung und Solarisation die Details, falls man nicht besondere Vorsichtsmaßregeln anwendet. Bei den großen Intensitätsunterschieden zwischen den verschiedenen Linien desselben Elementes ist es ferner die Regel, daß für die verschiedenen Linien verschiedene Expositionszeiten angewandt werden müssen, um normal exponierte Bilder zu erhalten. Aber auch im Bereiche normaler Belichtung

und bei Vermeidung photographischer Nebeneffekte ist das Aussehen der Bilder von der Expositionszeit abhängig. Nimmt man z. B., wie das ja die Regel ist, eine Linie, die mit zwei bedeutend helleren Ansatzstellen den Elektroden aufsitzt, und deren Intensität sowohl von den Polen zur Mitte, wie von der Achse zur Peripherie hin abnimmt, so kann man bei ganz kurzer Belichtung nur ein Bild der Ansatzstelle an dem einen Pole erhalten; bei längerer Expositionszeit kommt das Bild des Ansatzpunktes an der zweiten Elektrode hinzu, und bei noch weiterer Steigerung der Belichtungsdauer auch die eigentliche Entladungssäule, deren Durchmesser nun wiederum von der Expositionszeit abhängig ist. Um ein Bild von dem Verhalten der einzelnen Linien zu bekommen, ist es daher, wie es bei den vorstehend beschriebenen Versuchen geschehen ist, unbedingt erforderlich, eine größere Anzahl von Aufnahmen anzufertigen und dabei die Belichtungszeit zu variieren.

Das normale Bild der Entladungsbahn in einem Metallbogen zerfällt in drei Teile, nämlich zwei verstärkte, flecken- oder scheibenförmige Ansätze an den beiden Polen und eine Entladungssäule, die je nach der Länge des Bogens mehr zylindrisch oder tonnenförmig gestaltet ist, deren Intensität von der Achse nach der Peripherie abnimmt, und die in vielen Fällen flammenartig die obere Elektrode umspielt. In einzelnen Fällen fand sich die Entladungssäule anscheinend aufgelöst in zwei von den Elektroden ausgehende Flammen, die wie zwei Gasströme aufeinander zu gerichtet waren, in der Mitte des Bogens aufeinander prallten und sich teilweise mischten (vergleiche Cadmium). In anderen Fällen (Zink im Ultraviolett) besaß der von der negativen Elektrode ausgehende Teil der Bogenentladung das Aussehen eines Büschels, der sich vasenförmig nach der positiven Elektrode hin verbreiterte und dort erheblich breiter war als die Ansatzstelle der Bogenentladung. In anderen zahlreichen Fällen zeigte sich der Ansatz an einem Pole, meist dem positiven (vergleiche Silber), merklich breiter als der am anderen, so daß das Bogenbild die Gestalt eines abgestumpften Kegels hatte. Von diesen Flammenbildern kommen je nach der zufälligen Art des Brennens der Lichtquelle viele Abweichungen vor. So kann der Bogen gekrümmt oder stumpfwinklig geknickt sein. In einem Falle, in dem zugleich die Bogensäule in zwei Einzelflammen aufgelöst war (Cadmium), gingen diese unter verschiedenen Winkeln, die außerdem noch in den Linien selbst verschieden waren, von den Elektroden aus und trafen unter einem stumpfen Winkel zu-

sammen. Auch innerhalb desselben Spektrums kommen beträchtliche Verschiedenheiten zwischen den Bildern der einzelnen Linien vor. Im Bereich der längeren Wellen sind die Linienbilder meist etwas breiter und gleichmäßiger, im Bezirk der kurzen Längen der Ansatzstellen der Entladung schmaler, oft punktförmig und die Unterschiede der Helligkeit in den einzelnen Teilen der Entladungsbahn größer.

In der Regel nimmt die Intensität von den beiden Polen aus nach der Mitte hin ab.

Jedoch habe ich auch Fälle beobachtet, in denen die Intensität von dem einen Pole zum andern hin stetig abnahm (Calcium), so daß es den Anschein hatte, als ob die Entladungssäule ausschließlich vom positiven Pole ausging. Bei kurzer Expositionszeit erreichte sie den negativen Pol nicht, während sie sich bei längerer Belichtung immer mehr nach der negativen Elektrode ausdehnte. Ob nicht unter Umständen dennoch die negative Elektrode der Ausgangspunkt einer Entladung sein kann, vermag ich an der Hand des vorliegenden Plattenmaterials nicht zu sagen; beobachtet habe ich es nicht.

Besonders erwähnt werden müssen die Bilder, die im Lichte der Banden hergestellt wurden. Auch bei Benutzung meiner zur Untersuchung von Bandenbildern nicht geeigneten Methode läßt sich mit Sicherheit konstatieren, daß die Bilder der Banden des Metallbogens in der Mitte zwischen den Elektroden heller waren als an diesen selbst, daß die helleren Ansatzstellen fehlten, und daß sie sich vielfach weit in den Flammenbogen hinein erstreckten, der über den Bereich der Elektroden hinausragte.

Eingehender besprochen sei die Frage des Auftretens der Hohlflammen, über die bekanntlich im Anschlusse an die Arbeiten von Lenard, Li Fo Ki, Puccianti und Kayser eine Diskussion entstanden ist.

Nach Lenard⁶⁾ treten namentlich bei den Alkaliën aber auch beim Calcium vollständige Hohlflammen auf, derartig, daß die Bilder der verschiedenen Linien Höhlungen besitzen, in die die kleineren Bilder hineinpassen. Die größten Bilder liefern die Hauptserien, die kleineren die Nebenserien. Nach Li Fo Ki und Kayser rühren die Unterschiede her von der verschiedenen Helligkeit der Linien und lassen sich durch passende Änderung der Expositionszeit ausgleichen. Puccianti hält dagegen an den Hohlflammen fest. Nach ihm haben sie die Gestalt einer Hohlvasen und sitzen am negativen

Pole an. Zu ihrer Beobachtung ist es nach Puccianti erforderlich, nur kleine Mengen Salzes zu verwenden, den Bogen hinreichend lang zu nehmen und außerdem Vorsichtsmaßregeln gegen photographische Nebeneffekte zu treffen. In ähnlicher Weise beobachtet La Rosa das Fehlen der von spurenweise vorhandenen Verunreinigungen herrührenden Metalllinien in der Nähe des positiven Kraters eines Kohlebogens, dort wo das Cyanspektrum überwiegt.

Vor photographischen Nebeneffekten glaube ich bei meinen Aufnahmen sicher gewesen zu sein. Denn auf den in Frage kommenden Platten war keine Lichthofbildung zu bemerken, und die Details meiner Aufnahmen standen hinter denen von anderer Seite publizierten nicht zurück. Auch die Länge des Bogens ist ausreichend gewesen, wie daraus hervorgeht, daß ich die Trennung der verschiedenen Teile der Entladungsbahn sehr vollständig wahrnehmen konnte. Hohlflammen im Sinne Lenards habe ich jedoch niemals beobachten können, und wenn auch die Bilder der Nebenserien und schwächerer Linien kleiner waren als die der Hauptserien und stärkeren Linien, so ist es mir doch nicht möglich gewesen, eine Größenbeziehung dieser Bilder zueinander nachzuweisen. Auch bei mir nahm übrigens wie bei Li Fo Ki die Größe der Bilder schwächerer Linien mit der Expositionszeit zu. Dagegen habe ich, wie schon erwähnt, Bilder erhalten, die in ihrer äußeren Gestalt den von Puccianti photographierten glichen, nämlich bei Zink und Silber, nur mit dem Unterschiede, daß die Helligkeit im Kern des Bogens in allen Fällen und bei sämtlichen Bildern größer war als in der Peripherie.

Zu meinen Versuchen habe ich nun den Bogen zwischen Metallstäben benutzt, hatte also stets eine erhebliche Dampfdichte. Diese Bedingung aber schließt nach Lenard und Puccianti das Auftreten von Hohlflammen aus. Dafür fehlte bei mir, eben weil ich Metallstäbe benutzte, das Spektrum des Cyans, das vorwiegend an der positiven Elektrode auftritt, nach den übereinstimmenden Resultaten von Puccianti, La Rosa u. a. das Spektrum von spurenweise im Bogen vorhandenen Erdalkalien und Alkalien dort verdrängt, und, wie die Aufnahmen Pucciantis selbst aufs deutlichste zeigen, eben die Höhlung jener Hohlflammen ausfüllt. Ohne mich daher im einzelnen der Hypothese von La Rosa anzuschließen, möchte ich doch darin mit ihm übereinstimmen, daß das Auftreten der Hohlflammen gebunden ist an das Vorhandensein von Kohleelektroden, daß es nur zu bemerken ist, wenn neben dem Spektrum des Metalls dasjenige der Kohleelektroden stark anwesend ist. Im

Einklang hiermit stehen die Angaben von Puccianti über das Auftreten des Kohlespektrums im axialen Teile des Bogens, die Beobachtungen von La Rosa und meine eigenen, sowie die Verschiedenheit der Gestalt des Kupferbogens, den Hagenbach zwischen Metallstäben erzeugte und jenes Bogens gleichen Metalles, den Puccianti zwischen imprägnierten Kohleelektroden beobachtete.

Aus allem diesem ziehe ich folgende Schlüsse:

1. Bei Benutzung von Metallelektroden gibt es keine Hohlflammen. Die normale Form der Entladung zwischen Metallstäben besteht aus einer Säule, die beide Elektroden verbindet und neben den Metalllinien Banden emittiert. An beiden Polen findet Dampfbildung statt und für gewöhnlich verstärkte Emission.

2. Die Beobachtungen über Hohlflammen erklären sich aus dem Gebrauche von Kohleelektroden. Die Hohlflammen sind bedingt durch das Auftreten des Cyans und sekundäre chemische Prozesse.

Die Frage des Auftretens der Funkenlinien im Bogen ist in neuerer Zeit häufiger diskutiert und untersucht worden, nachdem man schon früher gefunden hatte, daß namentlich der negative Pol der Sitz von Funkenlinien ist. Ich verweise hier auf die Arbeiten von Fabry und Buisson, Hartmann und Eberhard, Eder und Valenta und mancher anderen. Bei meinen Versuchen habe ich so gut wie keine Funkenlinien beobachtet. Nun treten die meisten Funkenlinien und die größten Unterschiede zwischen Funken- und Bogenspektrum im Ultraviolett auf, das ich bei meiner Versuchsanordnung nicht untersuchen konnte. In dem von mir behandelten Spektralteile sind bekanntlich die Funkenlinien überhaupt wenig zahlreich. Bei einzelnen Elementen wie beim Magnesium, wo man ausgesprochene Funkenlinien hat, wie z. B. Linie 4481, stimmen meine Beobachtungen überein mit den Angaben von Barnes und der Erfahrung, daß das Auftreten der Funkenlinien durch geringe Stromstärke begünstigt wird. Da ich auch sehr schwache Linien auf meinen Platten erhielt, jedoch selbst bei stark exponierten Aufnahmen keine Funkenlinien gesehen habe (mit wenigen Ausnahmen), so wird der Schluß berechtigt sein, daß in dem von mir untersuchten Spektralbereiche und bei den von mir angewandten Bedingungen die Funkenlinien im Metallbogen, wenn sie überhaupt auftreten, so jedenfalls äußerst schwach sind.

Wenn wir nunmehr zur Vergleichung unserer Resultate mit den für die Emission des Bogens aufgestellten Theorien übergehen, so können wir zunächst die von den älteren Beobachtern aufgestellte

Theorie einer elektrolytischen Leitung des Bogens wohl ganz beiseite lassen. Sie fällt in eine Zeit, in der die Theorie der Gasentladung noch nicht ausgebildet war, und dürfte nach den Versuchen von Beckmann und anderen unter keinen Umständen zutreffen. Außerdem können wir bei Benutzung zweier gleichen Metallelektroden gänzlich davon absehen.

Eine zweite Auffassung über die Emission des Bogens hält sich unter Beiseitelassung etwaiger Elektrolumineszenz an die Temperaturvorgänge im Bogen. Sie wird z. B. von Beckmann vertreten. Nach dieser Annahme erklären sich „die Unterschiede, die bei den Bogenspektren zwischen Kern und Hüllen auftreten, durch die Änderung der Bedingungen für leuchtende Dämpfe von innen nach außen, nämlich abnehmende Temperatur und abnehmende Dichte, da Dämpfe sich einmal durch Diffusion nach außen verbreiten, immer mehr mit Luft mischen, andererseits durch abnehmende Temperatur Kondensation oder Oxydation eintritt. Die in der Längsrichtung des Bogens, also hauptsächlich in der Nähe der beiden Elektroden auftretenden Unterschiede erklären sich durch die Temperaturdifferenz zwischen den beiden Kohlen und die dadurch bedingte Konvektion, Destillation und Diffusion“.

So wenig die Mehrzahl der heutigen Physiker geneigt scheint, einer derartigen Annahme einer Temperaturemission im Bogen beizustimmen, so läßt sich doch nicht leugnen, daß diese Erklärung eine Reihe von Erscheinungen befriedigend darzustellen vermag und auch, daß sie mit einer Reihe anderer Beobachtungen, z. B. über die Emission in elektrisch geheizten Öfen u. a. m. im Einklang steht. Auch nach meinen Beobachtungen ist die Emission im Innern des Bogens in allen Fällen stärker als in der äußeren Hülle. Emissionsflammen schwächerer Linien habe ich durchweg kleiner gefunden als diejenigen stärkerer. Linien, die vorwiegend in der äußeren Hülle vorkämen, habe ich nicht bemerkt. Eine Ausnahme machen vielleicht die Banden. Allein es leuchtet ein, daß in vielen Fällen bei ihnen chemische Prozesse ins Spiel kommen infolge von Verbindungen mit der umgebenden Atmosphäre. Auch ist es eine durchaus berechtigte und plausible Annahme, daß das Innere des Bogens heißer ist als die Peripherie. Zu dem Einfluß, der von innen nach außen abnehmenden Temperatur ist noch hinzuzunehmen jener der abnehmenden Dichte, der dadurch zustande kommt, daß sich in der Hülle des Bogens der Metalldampf in steigendem Maße mit der umgebenden Luft mischt.

Ich komme nun zur Verteilung der Emission in der Längsrichtung des Bogens. Hier ist es schon schwieriger mit dem Temperaturbegriffe auszukommen. Während es für den Kohlebogen feststeht, daß die Temperatur des positiven Kraters rund 1000 Grad höher ist als die des negativen, fehlt es an ähnlichen Daten für die Metallbogen. Es dürfte als ausgeschlossen gelten, daß größere Teile der Elektroden bei diesen eine höhere Temperatur als die der Verdampfung des Metalles erreichten. Danach wäre zu erwarten, daß namentlich bei den Metallen mit niedrigerem Schmelzpunkte der Temperaturunterschied der beiden Elektroden nicht erheblich ist. Andererseits ist zu bedenken, daß über die Temperatur an der unmittelbaren Oberfläche des Metalles, dort, wo der Dampf hervorbricht, nichts bekannt ist. Nun habe ich zweifellos beobachtet, daß in einzelnen Fällen die Emission am positiven, in anderen am negativen Pole verstärkt ist. Nimmt man hinzu, daß im Ultraviolett bei verschiedenen Metallen das Auftreten von Funkenlinien am negativen Pole beobachtet wurde, so kommt man zum Schlusse, daß zwar das Hereinspielen der Temperaturdifferenz an den beiden Polen möglich ist, daß man jedoch im Detail damit nicht viel für die Erklärung gewinnt. Eine Ausnahme machen hier vielleicht die Versuche, bei denen ein Kohlebogen benutzt wird; man vergleiche hierfür Beckmann, S. 349. Daß in der Regel die Emission an den beiden Polen verstärkt ist gegen die Mitte, läßt sich allenfalls aus der hohen Temperatur in der Nähe der Elektroden erklären im Verein mit der dort größeren Dampfdichte. Doch ist zu bedenken, daß in manchen Fällen die Gestalt des Bogens unabhängig ist vom Verlaufe der Stromlinien, ja direkt unter spitzem Winkel gegen sie verläuft, so daß jedenfalls an eine direkte Temperatursteigerung durch Stromwärme nicht gedacht werden kann. Somit komme ich zum Schlusse, daß zwar im allgemeinen die Temperaturverteilung im Bogen mit der Abnahme der Emission von den Polen zur Mitte und von der Achse zur Peripherie parallel geht, wenn man dabei auf den Einfluß der umgebenden Atmosphäre und die Bewegungen der leuchtenden Gase infolge von Diffusion und Konvektion Rücksicht nimmt, daß aber gegenüber den Einzelercheinungen die bloße Heranziehung der Temperatur nicht genügt.

Daß neben der Temperaturverteilung chemische Prozesse eine große Rolle spielen, ist anerkannt und wird auch gerade von denjenigen zugegeben, die in erster Linie die Temperaturverteilung zur Er-

klärung der Emissionsverteilung im Bogen heranziehen. In der Tat lehrt schon die unmittelbare Beobachtung, daß im Bogen intensive Oxydationsprozesse stattfinden. Die äußere Flamme des Bogens ist der Platz einer reichlichen Oxydbildung, und durch zahlreiche Beobachtungen ist nachgewiesen, daß sich dort auch die Bandenspektren der Oxyde des Kupfers, des Magnesiums, Aluminiums, Eisens und zahlreicher anderer Metalle finden. Daß auch der Stickstoff der Luft sich in ähnlicher Weise an den chemischen Prozessen im Bogen beteiligt, wird von La Rosa im allgemeinen angenommen und durch manche Beobachtungen gestützt. Gerade auch beim Kohlebogen, in dem anerkanntermaßen Verbindungen der Kohle mit dem Stickstoff der Luft eine große Rolle spielen, muß auf diese chemischen Prozesse besondere Rücksicht genommen werden. Daß aber chemische Prozesse ein mächtiges Hilfsmittel zur Erregung des Leuchtens sind (inwiefern die dabei auftretende hohe Temperatur das Entscheidende ist, mag dabei dahingestellt bleiben), steht fest. Es ist also a priori die Möglichkeit zuzugeben, daß wie in einer Gasflamme, so auch im elektrischen Bogen zum mindesten neben den Temperatureffekten und elektrischen Prozessen auch chemische Vorgänge in Rechnung zu ziehen sind. Die Zunahme der Emission von der Peripherie zur Achse würde dann im Zusammenhange stehen mit der von innen nach außen fortschreitenden chemischen Bindung des Metallampfes, sei es durch den Sauerstoff oder den Stickstoff der Luft. Aus dem gleichen Grunde würde es plausibel sein, daß in der Nähe der Elektroden, wo der Dampf am dichtesten und am wenigsten mit der umgebenden Atmosphäre vermischt ist, die Emission am intensivsten ist. Auch stimmt hiermit überein, daß die Bilder der Flammen von Banden in der Mitte zwischen den Polen stets stärker sind wie an den Polen selbst. Ich bemerke ausdrücklich, daß es unrichtig sein würde, wenn man diese chemischen Prozesse ausschließlich zur Erklärung heranziehen würde. Aber mir scheint, daß man sie bei einer Deutung der Emissionsverteilung im Bogen nicht vernachlässigen darf. Und insofern stimme ich mit La Rosa überein.

Erwähnt seien noch die Versuche über den Einfluß anderer Gase als Luft auf die Vorgänge im Bogen. Es muß in hohem Maße als wahrscheinlich bezeichnet werden, daß neben der Beeinflussung des Entladungsvorganges zugleich chemische Prozesse hereinspielen. Dies wird gestützt durch das Auftreten der Hydridbanden, wie sie von mehreren Beobachtern nachgewiesen sind. Ich

erinnere in diesem Zusammenhange auch an die Versuche von Hagenbach und Veillon, Fabry und Buisson.

Eine vierte Erklärungsweise stellt die elektrischen Vorgänge in den Vordergrund und bringt das Leuchten der Gase in unmittelbare Beziehung zu den Eigentümlichkeiten der als Gasentladung aufgefaßten Bogenentladung. Hierbei wird Rücksicht genommen erstens auf die Strom- und Potentialverteilung in der Entladungsbahn, zweitens auf die Verteilung der positiven und negativen Träger, wobei von manchen eine große Anzahl von Trägersorten angenommen wird. Es kann nun hierbei sowohl die Meinung in den Vordergrund gestellt werden, daß neben der Ionenbildung die Temperatursteigerung das Wesentliche sei, oder daß die Bildung oder die Wiedervereinigung der Ionen oder beides die Emission bedinge. Nimmt man hinzu, daß außer dem Metaldampf selbst sich auch das Gas der umgebenden Atmosphäre an dem Entladungsvorgange beteiligt, und daß neben den elektrischen Prozessen chemische parallel gehen, so ergibt sich ein Bild von solcher Komplikation, daß eine einwandfreie Auslegung desselben bis heute nicht gegeben worden ist.

Das Bild hat den Vorzug, durch seine Komplikation den verwickelten Einzelscheinungen angepaßt werden zu können und somit alle möglichen Details zu erklären. Es hat aber den Nachteil, daß ihm gerade infolge seiner Komplikation und der Möglichkeit der individuellen Auslegung die überzeugende Kraft fehlt. So groß daher vielleicht auch im allgemeinen die Wahrscheinlichkeit sein mag, daß auf diesem Wege eine Erklärung der Emissionsvorgänge im Bogen zu finden ist, so sind doch die praktischen Resultate dieser Auslegung wenig befriedigend. Herrscht doch nicht einmal über die Fundamentalfrage, ob die Träger der Emission geladen oder nicht geladen sind, ob ihre Emission im freien Zustande oder während der Wiedervereinigung oder Trennung entsteht, auch nur einige Übereinstimmung. Auch läßt sich in den meisten Fällen wohl zeigen, daß die Mehrzahl der bisher gegebenen Erklärungen immer nur auf spezielle Fälle paßt.

Nach der jetzt wohl allgemein angenommenen Auffassung von J. J. Thomson handelt es sich im Bogen um eine selbständige Gasentladung, die abhängig ist von der hohen Temperatur der Kathode. Der Kathodenfall ist gering, bedeutend kleiner als der Anodenfall. Die negativen Elektronen verlassen die Kathode mit großer Geschwindigkeit und erhitzen durch ihren Anprall die Anode, die

ihrerseits der Ursprungsort der positiven Ionen ist. Der Anodenfall ist bei den meisten Metallen beträchtlich, im Mittel von der Größenordnung etwa 20 Volt. Der Gradient in der Bogensäule selbst ist kleiner. Als Träger der Entladung ist aufzufassen, im Gegensatz zur Glimmentladung, bei der das die Elektroden umgebende Gas allein in Betracht kommt, neben der umgebenden Atmosphäre der durch die hohe Temperatur der Elektroden, vorzüglich der positiven Elektrode, entwickelte Metaldampf.

Die Verteilung des Potentialgradienten erklärt zunächst das Auftreten der Dämpfe an den beiden Polen, und die Dampfstrahlen, die in einigen Fällen von den Elektroden ausgehend beobachtet werden. Sie erklärt auch die gleichförmige und schwächere Emission in der eigentlichen Bogensäule zwischen den Polen. Sie vermag vielleicht auch das Auftreten einzelner Linien, wie z. B. der Funkenlinien, in der Nähe der negativen Elektrode zu erklären, wenn man die Entladung dort in Zusammenhang bringt mit der Wirkung der mit großer Geschwindigkeit abgeschleuderten negativen Elektronen. Auch die Tatsache, daß im Innern des Bogens die Emission größer ist, läßt sich unmittelbar in Verbindung bringen mit der größeren Dichte der Stromlinien in der Bogenachse, gleichgültig, ob man dabei die Stromarbeit oder die Zahl der emittierenden Zentren als entscheidend für die Emission ansieht. Weniger günstig gestaltet sich das Bild, wenn man weiter in die Einzelheiten geht. Daß die bloße Stromarbeit, also das Produkt aus Potentialgradient in Stromstärke allein nicht die Stärke der Emission bedingt, ist durch zahlreiche Messungen aus neuerer Zeit gezeigt, und geht u. a. schon aus dem Verhalten des dunklen Kathodenraumes hervor, der nichts emittiert, obwohl jenes Produkt in ihm einen bedeutenden Wert erreicht. Lenard hat die Ansicht aufgestellt, daß im Bogen die in verschiedenem Maße elektrisch dissoziierten positiven Ionen emittieren, im neutralen Zustande bei den Alkalien z. B. die Hauptserie, dann nach Verlust einer verschiedenen Anzahl von negativen Elektronen die anderen Serien. Ich vermag dieser Ansicht nicht beizustimmen, erstens da ich eine lokale Emission der Serien nicht beobachten kann, und zweitens, da es mir überhaupt nicht mit Sicherheit festgestellt erscheint, daß die Träger der Emission geladen sein müssen. Meine Versuche liefern kein Material, das einen sicheren Schluß in dieser Hinsicht gestattete, und ich möchte daher die Frage nach einer etwaigen Ladung der Emissionszentren hier unentschieden lassen. Ich komme zum

Schlusse, daß der Verlauf der elektrischen Faktoren in der Bogenentladung zwar im allgemeinen wiederum mit der Emission parallel geht, allein ebenfalls nicht genügt zu einer detaillierten Erklärung.

Überblickt man die äußerst vielseitigen und komplizierten Erscheinungen im Bogen, so kann man nicht sagen, daß einer einzelnen der vorstehend genannten Theorien der Vorrang gebühre. Die reine Temperaturhypothese leistet bei Berücksichtigung der chemischen Prozesse und der Temperaturverteilung infolge der Beschaffenheit der Entladungsbahn immerhin dasselbe wie eine Erklärung, die sich auf detaillierte Hypothesen über Ionenprozesse stützt.

VI. Zusammenfassung der Resultate.

1. Im Bereiche $\lambda = 7000$ bis 3300 A.-E. wurde mit Prismenkamera und Gitter bei einer Reihe von Metallen der Bogen untersucht (Kupfer, Silber, Magnesium, Calcium, Zink, Cadmium, Aluminium, Thallium und Zinn).

2. In der Regel ist die Emission an beiden Polen verstärkt, sie nimmt ab nach der Mitte des Bogens und von der Achse zur Peripherie.

3. Gewöhnlich ist die Emission an einem Pole stärker als an dem anderen; dieser Pol kann bei verschiedenen Metallen sowohl der positive als der negative sein.

4. Es treten niemals Hohlflammen auf. Der Kern des Bogens hat die stärkste Emission.

5. In einzelnen, aber nicht in allen Fällen zerfällt der Bogen in zwei Flammen, die sich in der Mitte berühren.

6. Die Flammenbilder der stärkeren (längsten) Linien sind die größten, die der schwächeren die kleinsten.

7. Die Größe der Flammenbilder verschiedener Serien richtet sich nach der Intensität.

8. Flammenbilder von Banden sind in der Regel schwächer an den Elektroden, stärker in der Mitte.

9. Die Beobachtungen der Hohlflammen sind durch Eigentümlichkeiten des Kohlebogens zu erklären.

10. Die bisherigen Erklärungsversuche liefern nur ein allgemeines Bild der Erscheinungen; eine Entscheidung zwischen ihnen ließ sich nicht treffen. Die chemischen Vorgänge im Bogen verdienen in höherem Maße als bisher herangezogen zu werden.

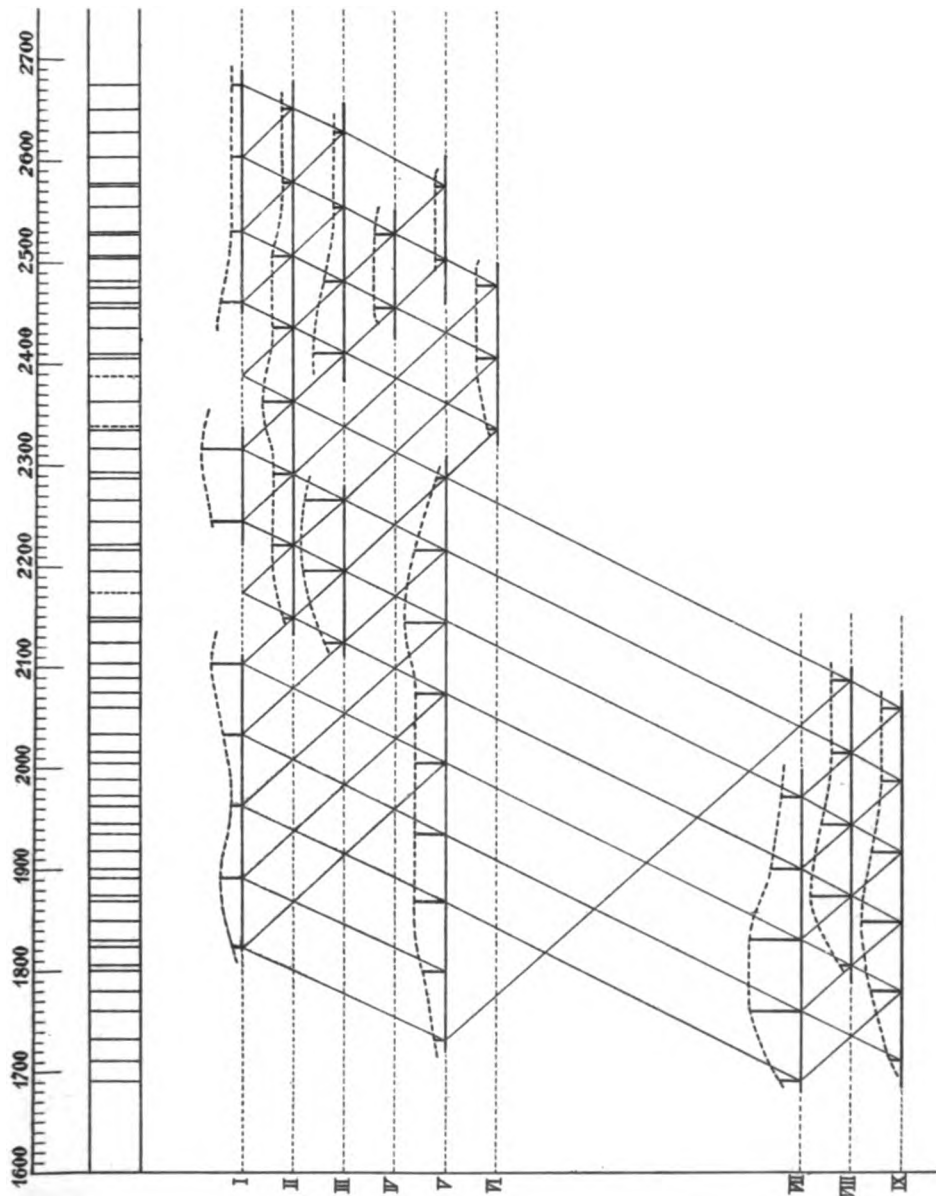
Vorliegende Arbeit wurde ausgeführt auf Anregung von Herrn Prof. Dr. Konen-Münster. Es ist mir eine angenehme Pflicht, ihm

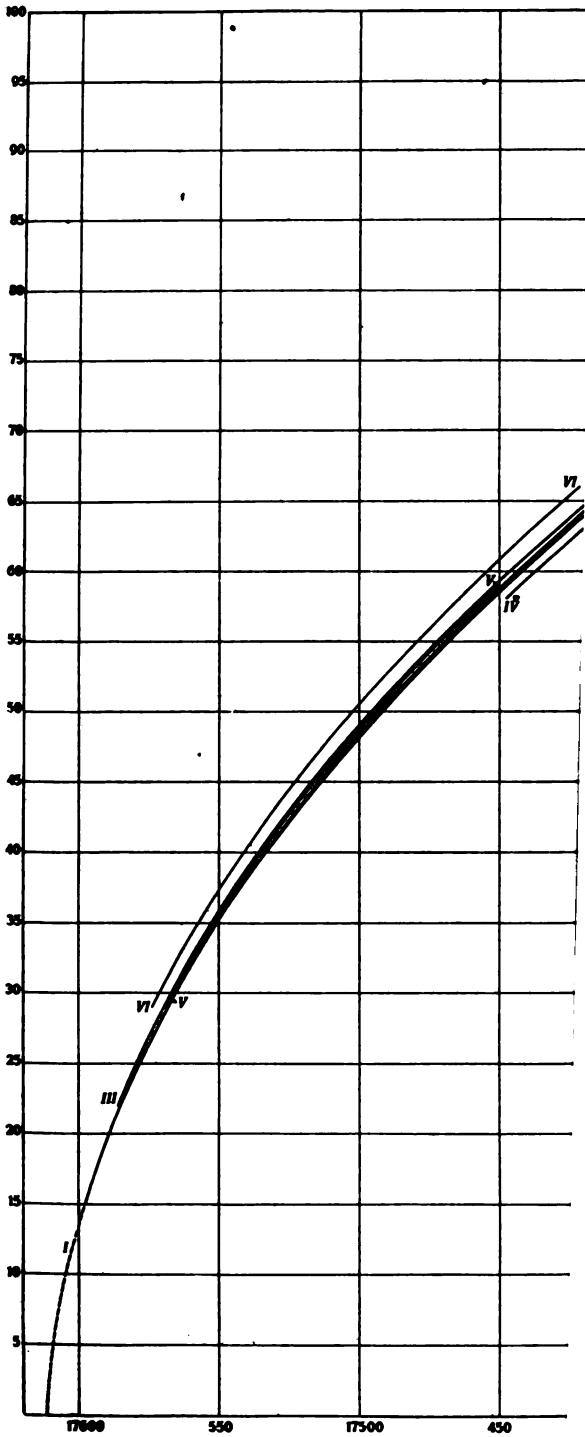
als meinem langjährigen und hochgeschätzten Lehrer und Berater für die vielseitige gütige Unterstützung meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Anmerkungen.

- 1) Vergleiche Kaysers Handbuch **II**, 238 ff.
- 2) J. Plücker und W. Hittorf, On the spectra of ignited gases and vapours. *Phil. Trans.* **155**, 1—30. 1865.
- 3) W. Beckmann, Spektroskopische Untersuchung über die Verschiedenartigkeit der Teile des galvanischen Lichtbogens. *Zeitschr. f. wiss. Phot.* **IV**, 335—349. 1906.
- 4) Vergleiche Kaysers Handbuch **II**, 251 ff.
- 5) P. Lenard, Über den elektrischen Bogen und die Spektre der Metalle. *Ann. d. Phys.* (4) **11**, 636—650. 1903.
- 6) H. Konen und A. Hagenbach, Über die Linienspektre der Alkalien. *Physikal. Zeitschr.* **4**, 800—804. 1903.
- 7) L. Puccianti, Esperienze collo spettrografo senza fenditura sull'arco a corrente continua. *Il Nuovo cimento* (5) **14**, 218—224. 1907. — L. Puccianti, Nuove esperienze sulla molteplicità spettroscopica nell'arco elettrico. *N. Cim.* (5) **19**, 392—410. 1910.
- 8) A. Fabry et Buisson, Étude de quelques propriétés spectroscopiques et électriques de l'arc entre métaux. *Journ. de Phys.* (4) **IX**, 35. 1910.
- 9) Li Fo Ki, P. Lenards Theorie der Spektren der Alkalimetalle. *Dissert. Bonn 1907*. — H. Kayser, Zu den Hypothesen über die Emissionszentren der Serienspektre nach Versuchen von Herrn Li Fo Ki. *Zeitschr. f. wiss. Phot.* **5**, 180 bis 183. 1907.
- 10) G. E. Hale und W. S. Adams, Preliminary paper on the cause of the characteristic phenomena of sun-spot spectra. *Astrophys. Journ.* **24**, 185—213. 1906.
- 11) A. S. King, Some effects of change of atmosphere on arc spectra with reference to series relations. *Astrophys. Journ.* **16**, 129—150. 1903. — A. S. King, A study of the causes of variability of spark spectra. *Astrophys. Journ.* **19**, 225 bis 238. 1904.
- 12) A. Fabry, The spectrum near the poles of an iron arc. *Astrophys. Journ.* **27**, 260 bis 271. 1907.
- 13) A. Fowler, *Monthly Notices* **67**, 154. 1907.
- 14) J. Hartmann und G. Eberhard, Über das Auftreten von Funkenlinien in Bogenspektren. *Berliner Ber.* 1903, S. 40—42; *Astrophys. Journ.* **17**, 229—231. 1903. — J. Hartmann, Über einen neuen Zusammenhang zwischen Bogen und Funkenspektren. *Berliner Ber.* 1903, S. 234—244; *Astrophys. Journ.* **17**, 270—280. 1903. — J. Hartmann und G. Eberhard, Über das Verhalten der Magnesiumlinien $\lambda 4481$ und $\lambda 4352$. *Astron. Nachr.* **161**, 309—315. 1903.
- 15) A. Hagenbach, Spektroskopische Untersuchungen des Bogens unter vermindertem Drucke. *Phys. Zeitschr.* **10**, 649—657. 1909.
- 16) M. La Rosa, Über das Spektrum des die elektrische Erhitzung eines Kohlestäbchens begleitenden Lichtes. *Ann. d. Phys.* (4) **34**, 222—235. 1911.
- 17) F. Papenfus, Die Brauchbarkeit der Koinzidenzmethode zur Messung von Wellenlängen. *Zeitschr. f. wiss. Phot.* **9**, 332—347, 349—361. 1911.
- 18) H. Finger, Ein Beitrag zur Kenntnis des Einflusses des Mediums auf die Linien im Funkenspektrum. *Diss. Münster 1909*. *Zeitschr. f. wiss. Phot.* **7**, 329 bis 356, 369—392. 1909.
- 19) Zur Identifizierung der Linien wurden außer Kaysers Handbuch benutzt: Exner und Haschek, Tabelle der Funkenspektre. *Wien 1902*. — Exner und Haschek, Tabelle der Bogenspektre. *Wien 1904*. — A. Hagenbach und H. Konen, Atlas der Emissionsspektre. *Jena 1905*. — Eder und Valenta, Wellenlängenmessungen im sichtbaren Bezirk der Bogenspektren. *Wien. Ber.* **119**, IIa, 519—613. 1910. — F. Paschen, Zur Kenntnis ultraroter Linienspektre II. *Ann. d. Phys.* (4) **29**, 625—663. 1910.

Für die Redaktion verantwortlich: Prof. K. Schaum in Leipzig-Marienhöhe.

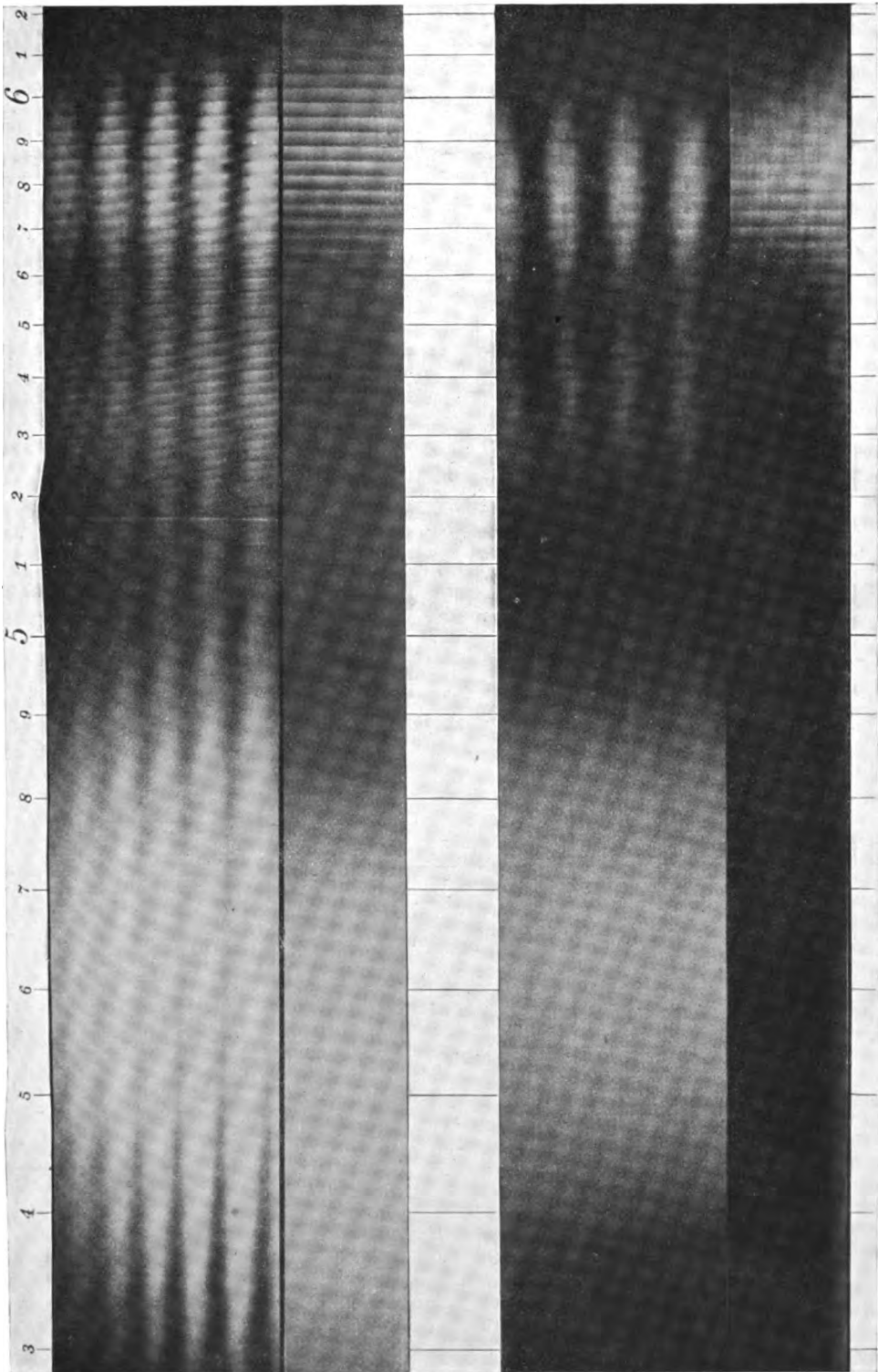




H. Lamprecht.

I

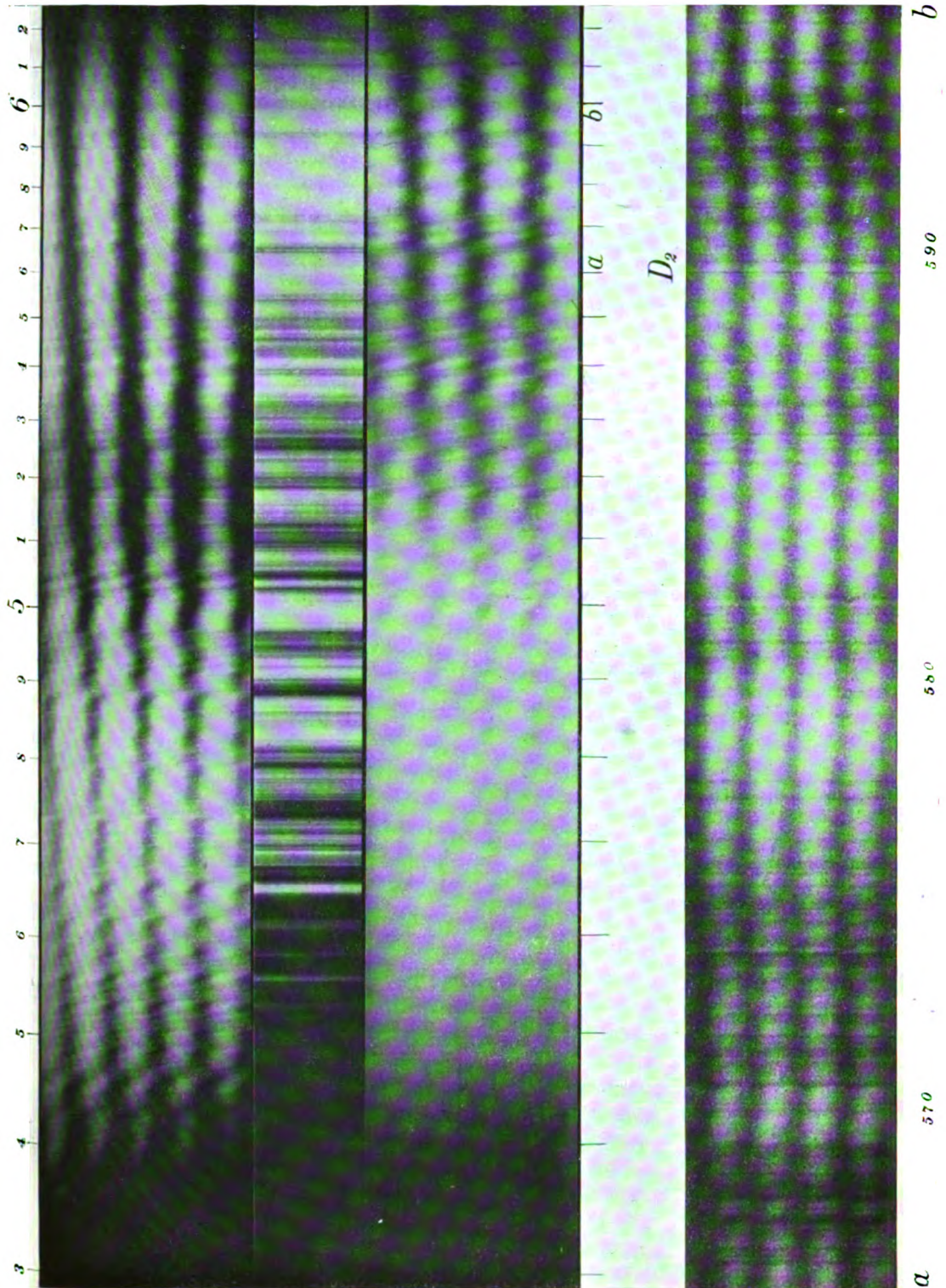
II



Anomale Dispersion in Joddampf (I) und Bromdampf (II).

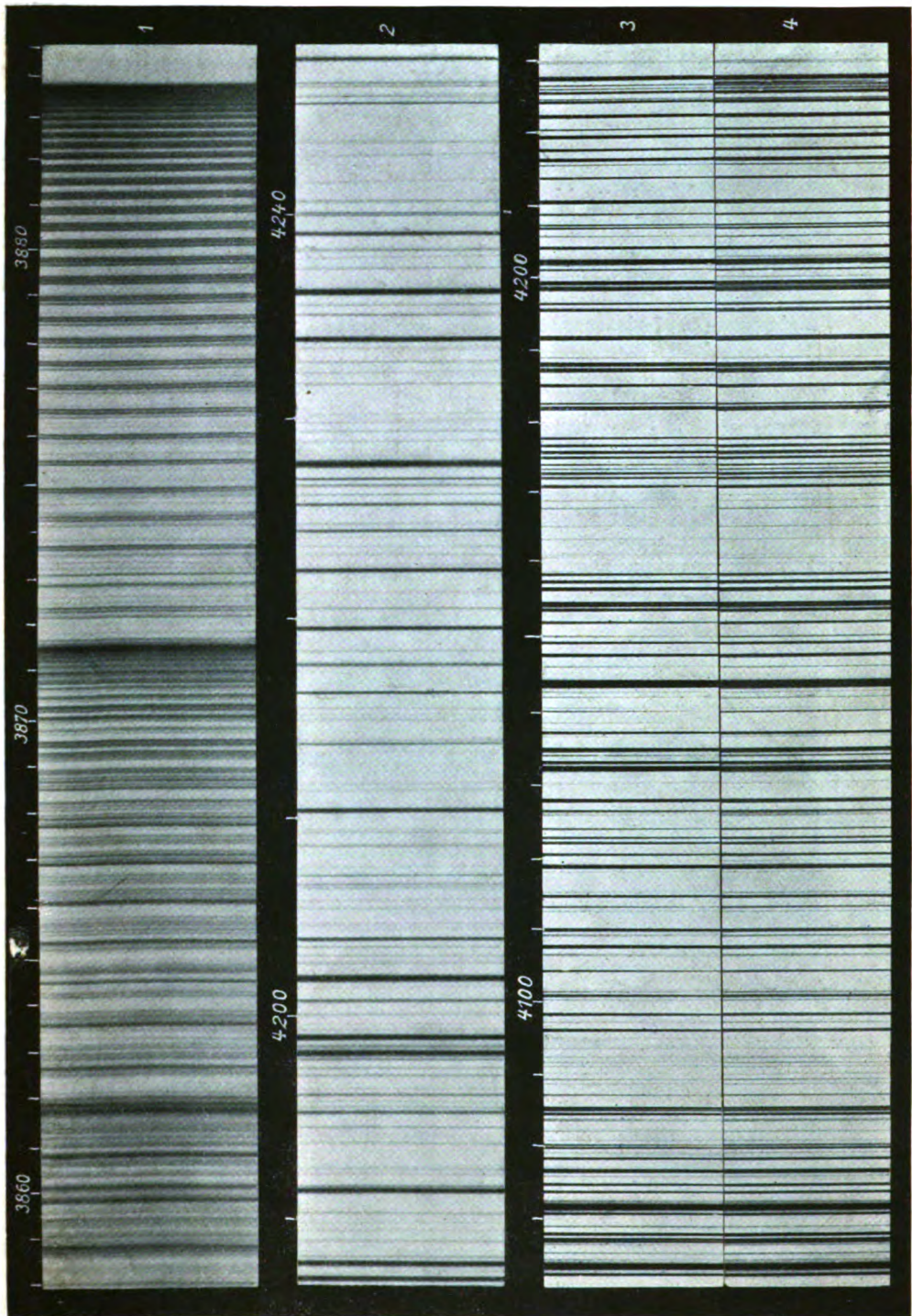
W. H. Julius und B. J. van der Plaats.

Verlag von Johann Ambrosius Barth, Leipzig.



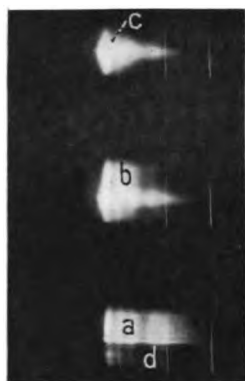
W. H. Julius und B. J. van der Plaats.

Verlag von Johann Ambrosius Barth, Leipzig.



Albert Eagle.

Verlag von Johann Ambrosius Barth, Leipzig.



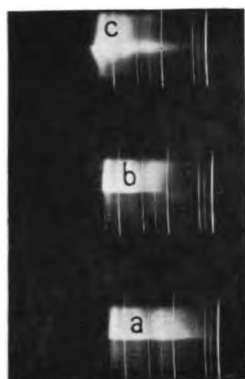
Figur 1. Zinkoxyd.



Figur 5. Uranoxyd.



Figur 9. Ceroxyd.



Figur 2. Zinkoxyd.



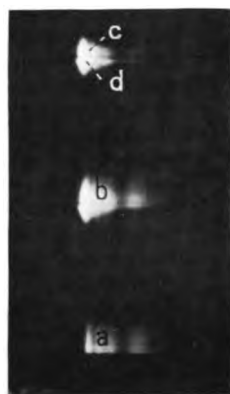
Figur 6. Uranoxyd.



Figur 10. Ceroxyd.



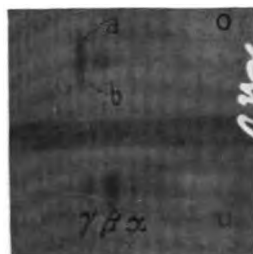
Figur 3. Zinkoxyd.



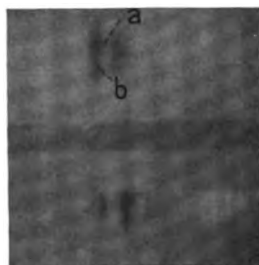
Figur 7. Thoroxyd.



Figur 11. Ceroxyd.



Figur 4. Zinkoxyd.



Figur 8. Thoroxyd.



Figur 12. Ceroxyd.

Die mit * bezeichneten direkten Spektralaufnahmen wurden auf grünempfindlichen Perutzplatten, die übrigen auf rot empfindlichen Wrattenplatten gemacht.

K. Schaum und H. Wüstenfeld.

1. The first part of the document discusses the importance of maintaining accurate records of all transactions and activities. It emphasizes that this is essential for ensuring transparency and accountability in the organization's operations.

2. The second part of the document outlines the various methods and tools used to collect and analyze data. It highlights the need for consistent data collection procedures and the use of advanced analytical techniques to derive meaningful insights from the data.

3. The third part of the document focuses on the implementation of data-driven decision-making processes. It provides practical examples and case studies that demonstrate how data analysis can be used to identify trends, forecast future performance, and optimize resource allocation.

4. The fourth part of the document addresses the challenges and risks associated with data management and analysis. It discusses issues such as data privacy, security, and the potential for bias or misinterpretation of data, and offers strategies to mitigate these risks.

5. The fifth part of the document explores the role of technology in modern data analysis. It discusses the use of artificial intelligence, machine learning, and big data analytics to enhance the efficiency and accuracy of data processing and analysis.

6. The sixth part of the document provides a summary of the key findings and conclusions of the study. It reiterates the importance of a data-driven approach and offers recommendations for further research and implementation in the field.

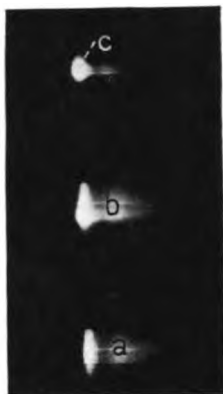
7. The seventh part of the document includes a detailed appendix with additional data, charts, and tables. This section provides a comprehensive overview of the raw data and the results of the various analyses conducted throughout the study.

8. The eighth part of the document contains a list of references and citations, acknowledging the work of other researchers and organizations in the field. This section is essential for providing context and supporting the findings of the study.

9. The final part of the document is a concluding statement that expresses the author's gratitude to the participants and sponsors of the study. It also provides contact information for further inquiries and expresses a hope that the findings will be useful to the broader community.



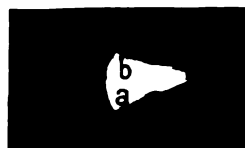
Figur 13.
Auermaße.*



Figur 17.
Neodymoxyd.*



Figur 20.
Thénards Blau.



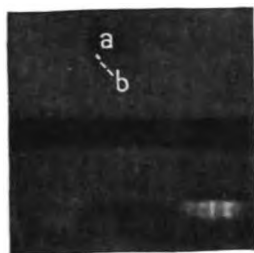
Figur 14.
Auermaße.



Figur 18.
Erbiumoxyd.



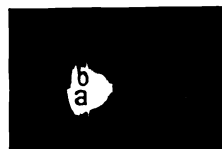
Figur 21.
Baryumchromat.*



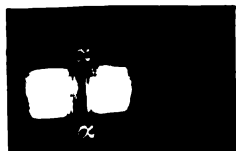
Figur 15.
Auermaße.



Figur 19.
Thénards Blau.



Figur 22.
Kupfer



Figur 16.
Neodymoxyd.



Figur 23.
Gold.

Die mit * bezeichneten direkten Spektralaufnahmen wurden auf grünempfindlichen Perutzplatten, die übrigen auf rotempfindlichen Wrattenplatten gemacht.

K. Schaum und H. Wüstenfeld.

Verlag von Johann Ambrosius Barth, Leipzig.

1. The first part of the document discusses the importance of maintaining accurate records of all transactions. It emphasizes that proper record-keeping is essential for the integrity of the financial system and for the ability to detect and prevent fraud. The text notes that without reliable records, it would be difficult to track the flow of funds and to identify any irregularities.

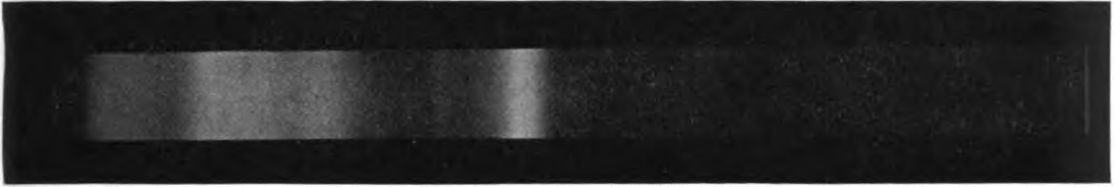
2. The second part of the document outlines the various methods used to collect and analyze data. It describes the process of gathering information from different sources and how this data is then processed to identify trends and patterns. The text highlights the need for a systematic approach to data collection and analysis to ensure that the results are accurate and meaningful.

3. The final part of the document discusses the implications of the findings and the steps that should be taken to address any issues identified. It stresses the importance of transparency and accountability in the reporting process and the need for ongoing monitoring and evaluation to ensure that the system remains effective and secure. The text concludes by noting that the information provided is intended to be a guide and that further research and development are needed to improve the system.

Ca

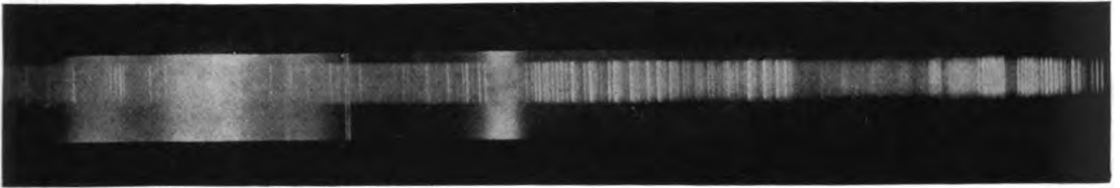
8594 6337 5930 5863 5507 5150 4227

O-Flamme



1

O-Flamme



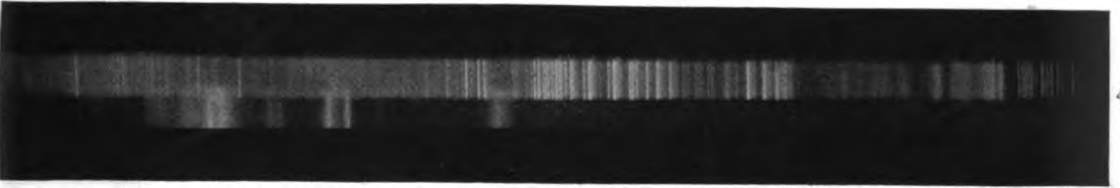
2

O-Flamme



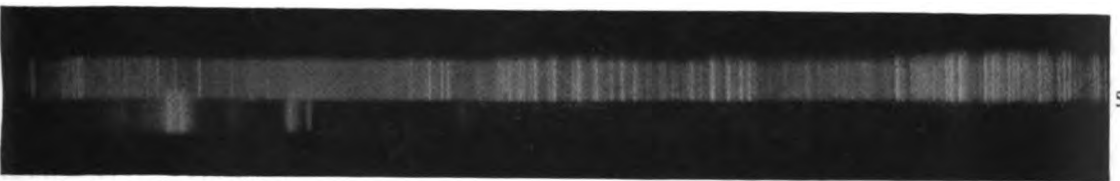
3

Cl-Flamme



4

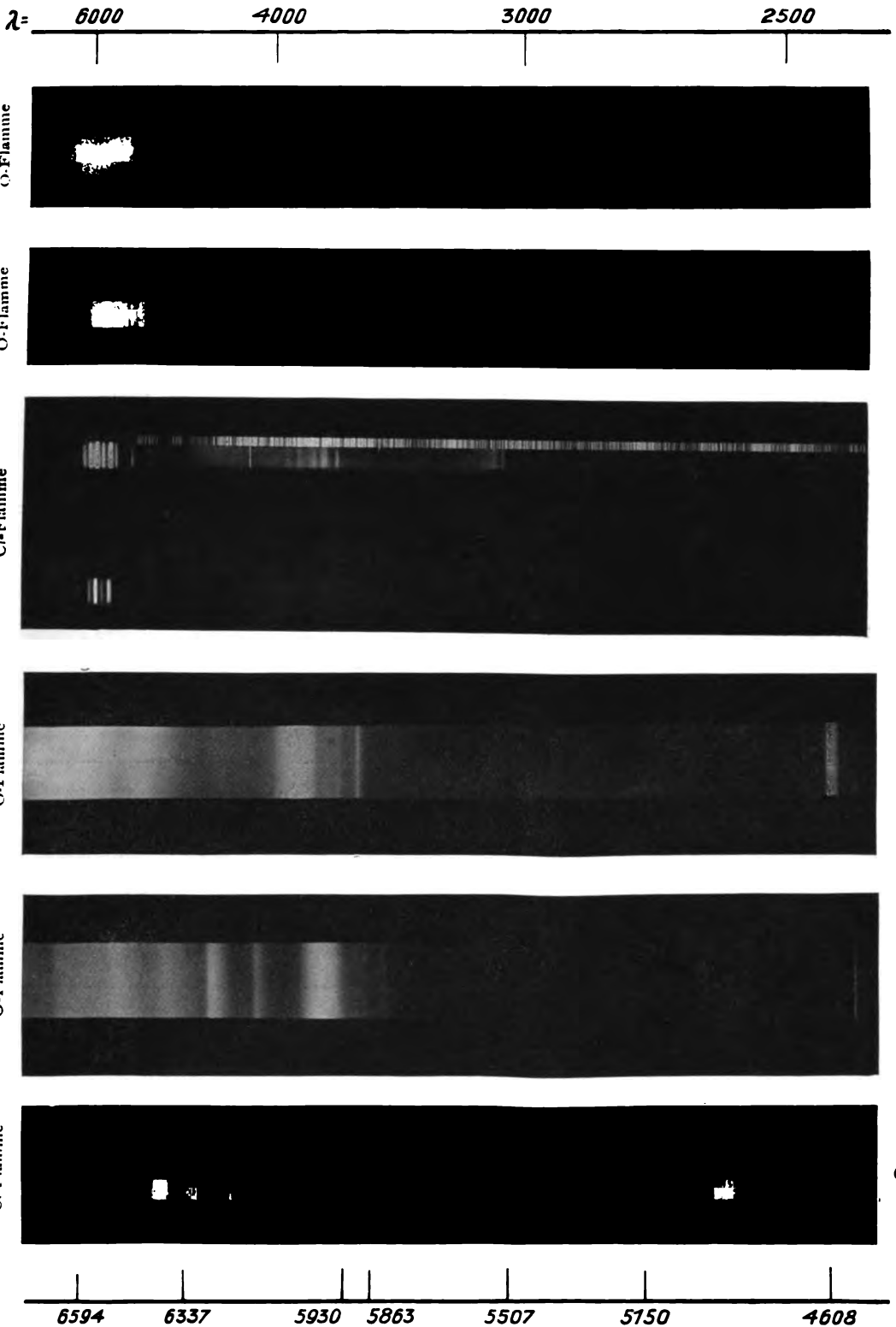
Cl-Flamme



5

Alfred Harnack.

Verlag von Johann Ambrosius Barth, Leipzig.

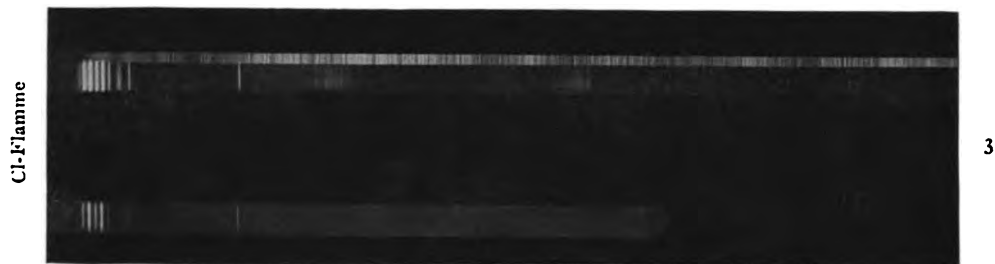


Alfred Harnack.

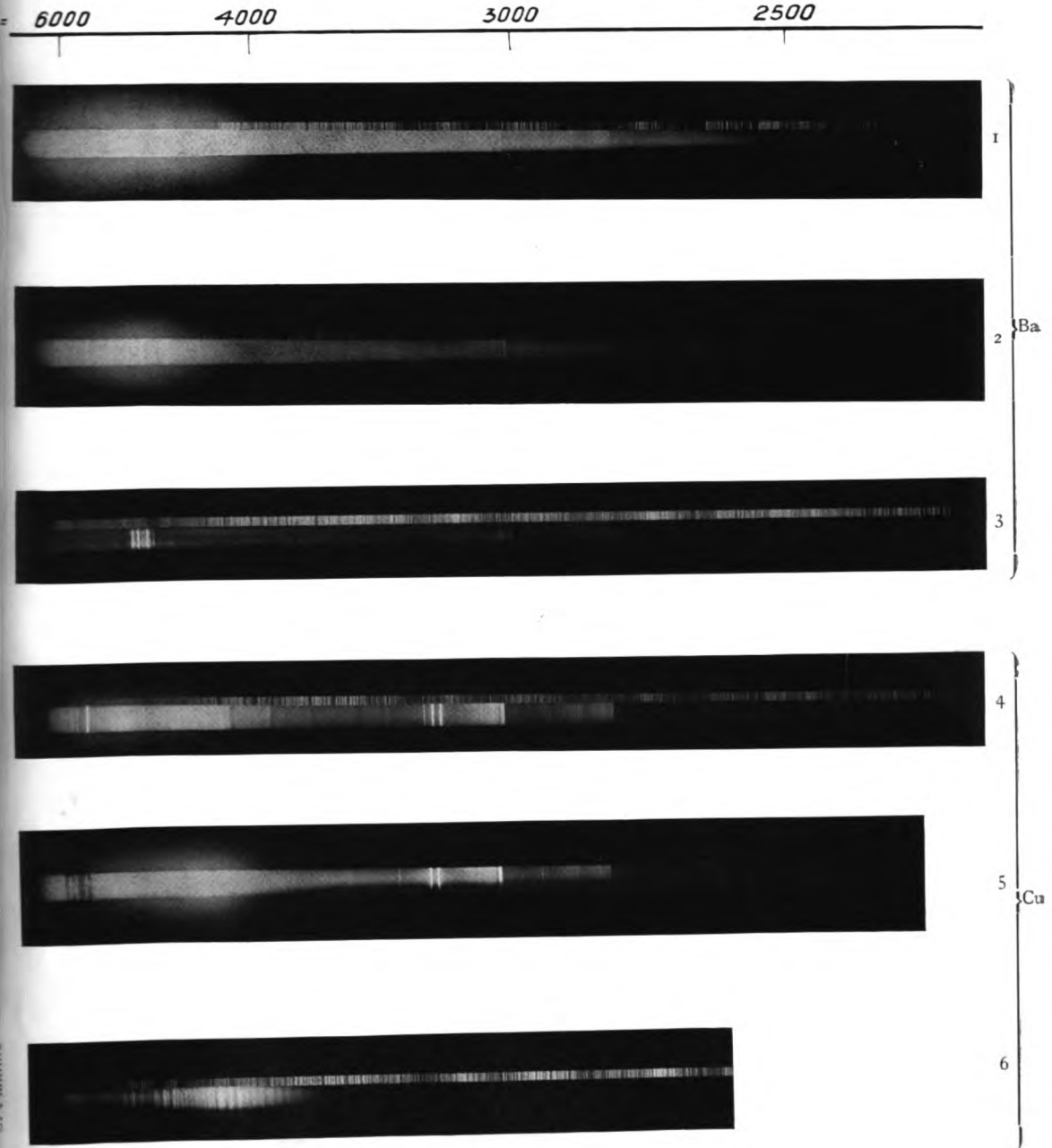
Digitized by Google

Sr

$\lambda =$ 6000 4000 3000 2500

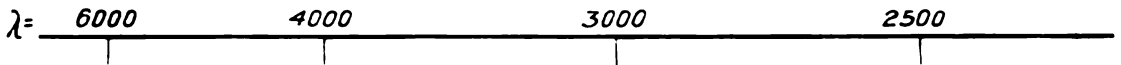


Alfred Harnack.

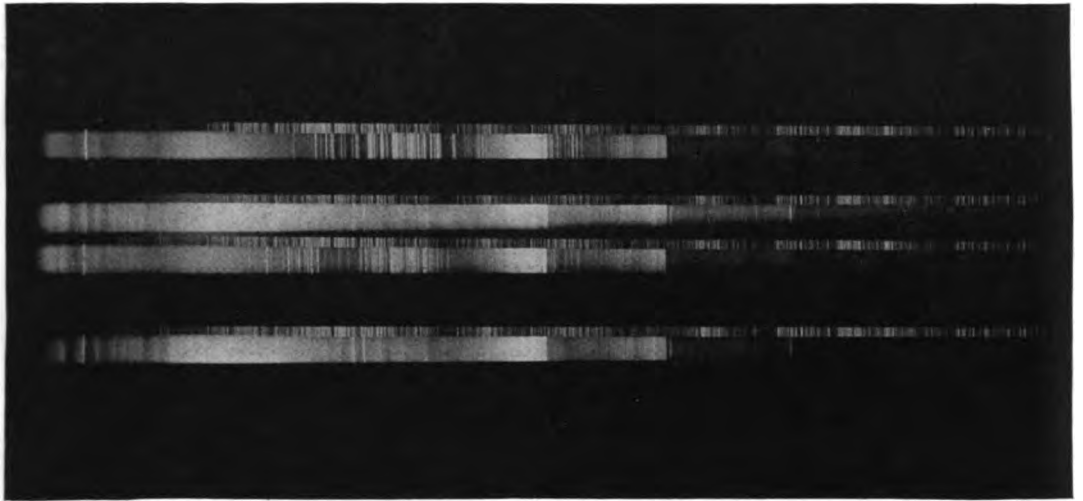


Alfred Harnack.

Verlag von Johann Ambrosius Barth, Leipzig.

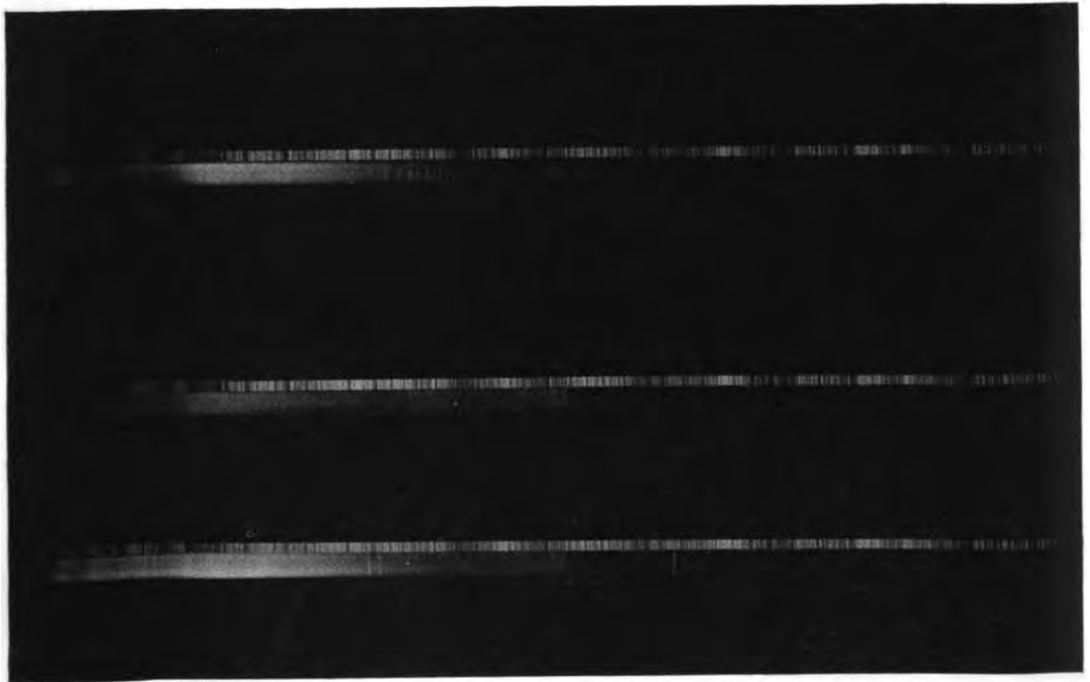


O-Flamme



- 1 Ni
- 2 Pb
- 3 Co
- 4 Pb

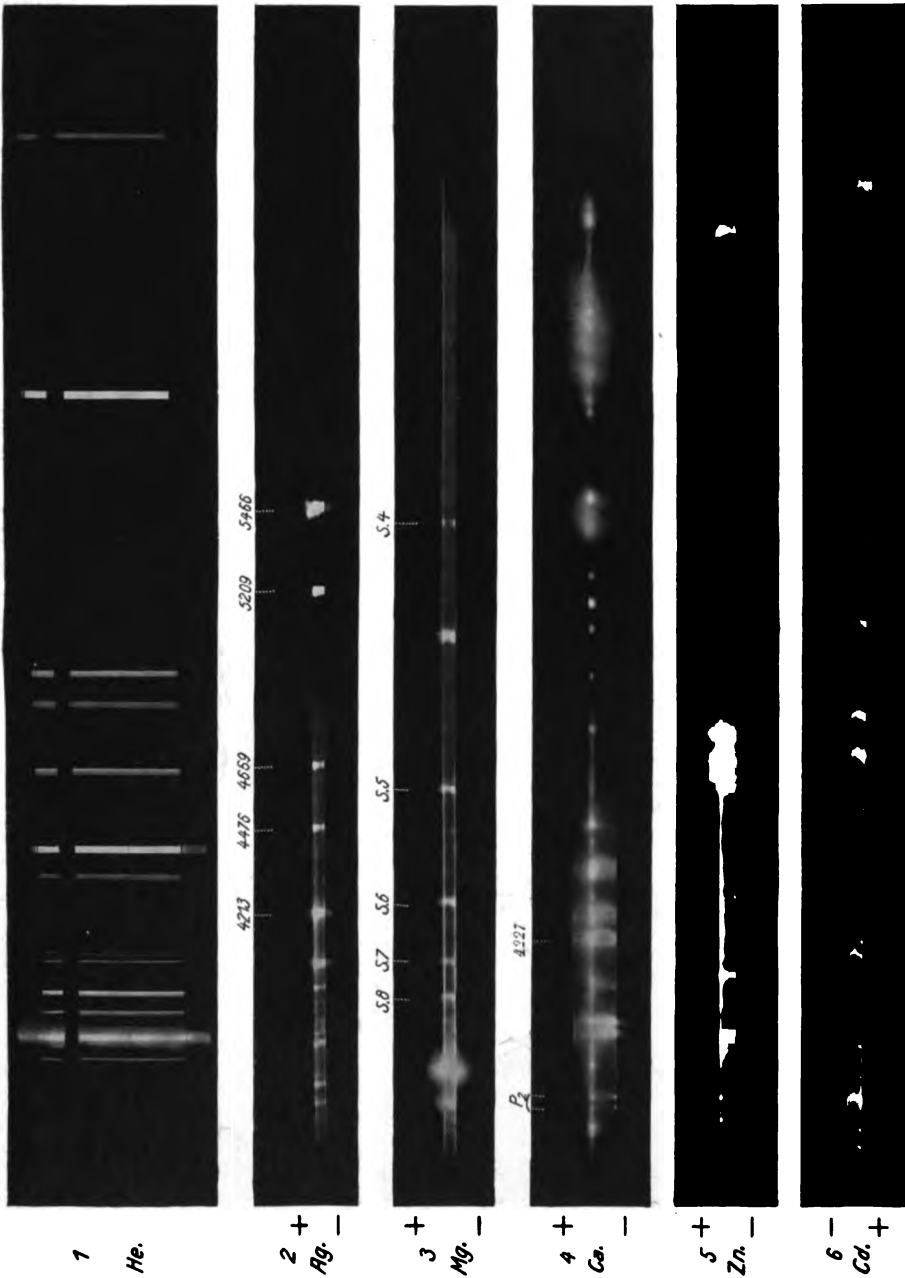
Cl-Flamme



- 5 Ni
- 6 Co
- 7 Pb

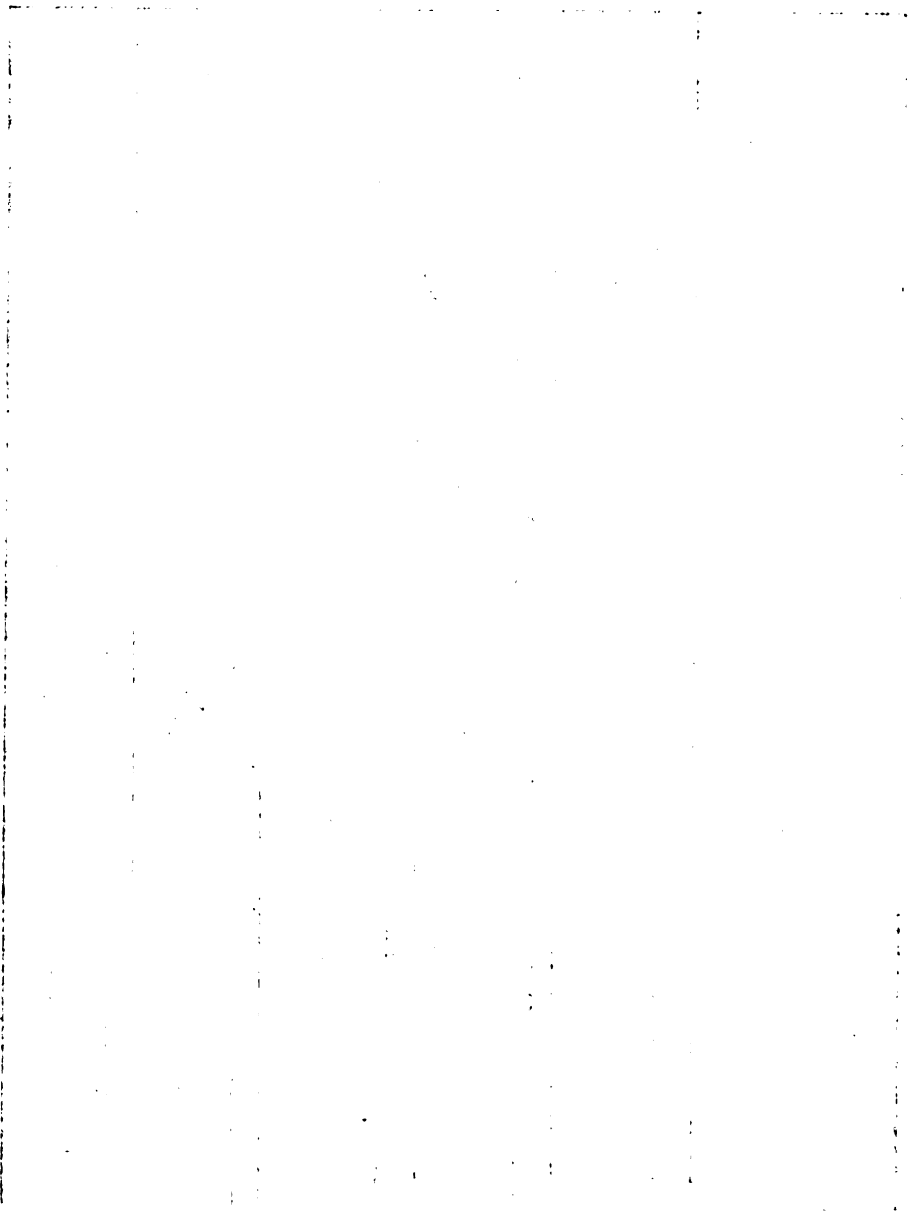
Alfred Harnack.

Verlag von Johann Ambrosius Barth, Leipzig.



Heinrich Oellers.

Verlag von Johann Ambrosius Barth, Leipzig.



X. Band.

Ausgegeben im März 1912.

Heft 12.

GENERAL LIBRARY
APR 15 1912
UNIV. OF MICH.

ZEITSCHRIFT

für

wissenschaftliche Photographie
Photophysik und Photochemie.

Begründet von

E. Englisch (Stuttgart) und **K. Schaum** (Marburg a. L.)

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.



1912

Verlag von **Johann Ambrosius Barth** in Leipzig

Dörrienstraße 16

Die Zeitschrift erscheint in zwanglosen Heften. Der Band = 12 Hefte kostet Mark 20.
nach dem Auslande unter Aufschlag des Portos.
Inseraten-Annahme durch Max Gelsdorf, Eberswalde.

Digitized by Google



INHALTSVERZEICHNIS

Wissenschaftliche Photographie
Photophysik und Photochemie

Inhaltsverzeichnis.

Originalarbeiten.

	Seite
Heinrich Oellers, Beschaffenheit und Verteilung der Emission im Bogenspektrum verschiedener Metalle. Mit 1 Tafel. (Fortsetzung und Schluß)	393

Titel, Inhaltsverzeichnis, Namen- und Sachregister des X. Bandes.

Alle Anfragen, Manuskriptsendungen etc. sind zu richten an **Professor Dr. K. Schaum, Leipzig-Marienhöhe, Naunhoferstraße 22.**

Die Redaktion bittet die Verfasser einschlägiger Werke und Monographien, sowie deren Verleger, um Zusendung von Rezensionsexemplaren, um eine schnelle und vollständige Berichterstattung zu ermöglichen.

Verlag von Johann Ambrosius Barth in Leipzig.

Über Farbenphotographie und verwandte naturwissenschaftliche Fragen.

Vortrag, gehalten auf der 80. Naturforscherversammlung zu Cöln a. Rh.
in der Gesamtsitzung beider Hauptgruppen am 24. September 1908

von

Otto Wiener,

o. Professor an der Universität Leipzig.

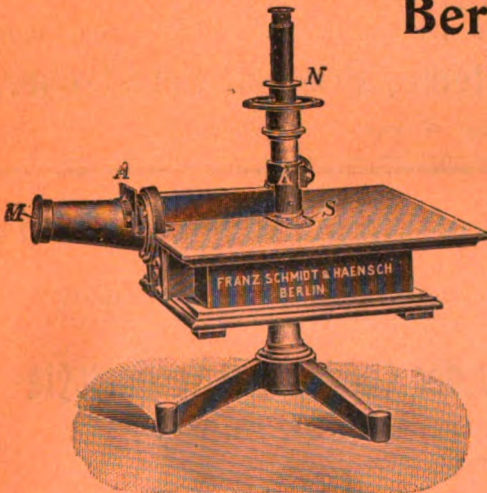
8°. 88 Seiten mit Zusätzen, Literaturnachweis und 3 farbigen Tafeln.
1909. M. 2.40.

Franz Schmidt & Haensch Berlin S. 42,

Prinzessinnenstrafse 16

empfehlen ihre

Spektral-Apparate
mit Wellenlängenskale,
Spektrographen,
Spektralphotometer,
Photometer,
Vergrößerungs-Apparate,
Projektions-Apparate,
Kolorimeter, Apparate
zur Bestimmung der
Schwärzung photographischer
Platten (Abbildung
nebenstehend), sowie
andere wissenschaftliche
optische Instrumente.



Preislisten kostenlos.

Verlag von Johann Ambrosius Barth in Leipzig.

Theorie der kinematographischen Projektionen.

Von

Dr. Karl Marbe,

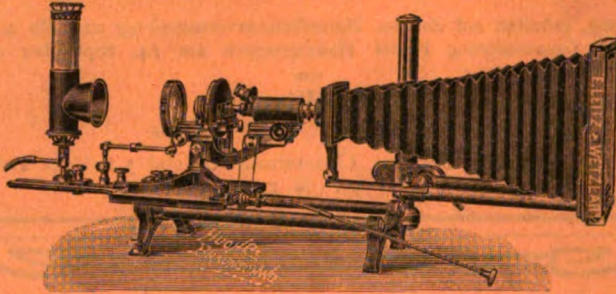
o. ö. Professor und Vorstand des Psychologischen Instituts der Universität Würzburg.

80 Seiten mit 33 Figuren. 1910. M. 2.40.

Dieses Büchlein ist aus der Überzeugung hervorgegangen, daß eine möglichst enge Föhlung zwischen Technik und Wissenschaft im Interesse beider Gebiete gelegen ist. Nachdem sich seit langer Zeit die wissenschaftliche Theorie und Praxis im Gebiete der Mathematik, Medizin und der Naturwissenschaft gegenseitig gefördert haben, macht diese Schrift heute in einer Blütezeit der Technik den Versuch, die Psychologie und die Technik in der Lehre von den kinematographischen Projektionen in Zusammenhang zu bringen. Es wendet sich an alle diejenigen, denen die Technik des Kinematographen am Herzen liegt, und die bei ihren Bemühungen mit der Wissenschaft Föhlung behalten wollen.

E. Leitz, Wetzlar.

Berlin NW., Luisenstrasse 45. — Frankfurt a. M., Neue Mainzerstr. 24.
St. Petersburg, London, New York, Chicago.



Mikrophotographische u. Projektions-Apparate.

Objektive für Mikrophotographie und Projektion.
Symmetrische Anastigmaten für alle Zwecke der Photographie.

Mikroskope, Mikrotome, Prismen-Feldstecher.

Spezial-Kataloge W auf Verlangen gratis.

Verlag von Johann Ambrosius Barth in Leipzig

Einzeldarstellungen der Chemischen Technologie

herausgegeben von Professor **Dr. Th. Weyl**,
Privatdozent an der Technischen Hochschule in Berlin.

- Lieferung 1: **Dalén, Professor G.**, Großlichterfelde, **Chemische Technologie des Papiers**. Mit 40 Abbildungen und einer Tafel im Text. M. 4.—
- Lieferung 2: **Müller, Dr. B.**, Zwiesel, **Chemische Technologie des Glases**. Mit 19 Abbildungen. **Paeßler, Professor Dr. J.**, Freiberg i. S., **Chemische Technologie des Leders**. Mit zwei Abbildungen. M. 4.—
- Lieferung 3: **Stiepel, Dr. C.**, Hannover, **Chemische Technologie der Fette, Öle und Wachse usw.** Mit 22 Abbildungen im Text. M. 5.—
- Band I, enthaltend vorstehende drei Lieferungen. 309 Seiten mit 83 Abbildungen und einer Tafel. M. 13.—, geb. M. 14.20
- Lieferung 4: **Ristenpart, Dr. E.**, Chemnitz, **Chemische Technologie der organischen Farbstoffe**. 122 Seiten mit 20 Abbildungen im Text, zwei Tabellen und 56 Mustertafeln im Anhang mit 392 erläuternden Ausführungen der wichtigsten Farbstoffe. 1911. M. 9.—

Diese Einzelschriften wenden sich an den wissenschaftlich gebildeten Technologen und bringen ihm die bewährtesten Methoden seines Gebietes durch eingehende Schilderung, durch zahlreiche Abbildungen und umfassende Literaturnachweise zur Darstellung.

Mit einer Beilage der Akademischen Verlagsgesellschaft m. b. H. in Leipzig.

Metzger & Wittig, Leipzig.

Digitized by Google

UNIVERSITY LIBRARY



Permanent loan to Physics-Astronomy

Chem
 QD
 1
 .Z6
 v.10

Zeitschrift für wissen-
 schaftliche photographie
 1911-12.

She be in P.A. library

