ÜBER DAS

EMISSIONS-SPECTRUM DES KOHLENSTOFFES UND SILICIUMS

VON

DR. JOSEF MARIA EDER

UND

EDUARD VALENTA

IN WIEN.

Mit 1 heliographischen Spectraltafel und 6 Textfiguren.

VORGELEGT IN DER SITZUNG AM 19. JÄNNER 1893.

I.

Über das Linienspectrum des elementaren Kohlenstoffes im Inductionsfunken und über das ultraviolette Funkenspectrum nasser und trockener Holzkohle.

Dem Kohlenstoff kommen zwei Emissionsspectren zu, von welchen das eine: das Swan'sche Spectrum, ein Bandenspectrum ist, das insbesondere beim Verbrennen von Kohlenwasserstoffen an der Luft auftritt, während das eigentliche Linienspectrum des elementaren Kohlenstoffes durch den Inductionsfunken zwischen Kohlenelectroden entsteht.

Das Swan'sche Spectrum, dessen Angehörigkeit zur elementaren Kohle nicht unbestritten ist, wurde in seiner ganzen Ausdehnung bis in's Ultraviolett in einer früheren Abhandlung bereits besprochen und heliographisch nachgebildet.[1] Dieses Bandenspectrum der Kohle ist nunmehr genauer bekannt. Weniger bekannt ist das Linienspectrum der Kohle im Inductionsfunken. Das Linienspectrum des elementaren Kohlenstoffes[2] erscheint nicht nur desshalb interessant, weil es das wahre Funkenspectrum des Kohlenstoffes zwischen Kohleelectroden repräsentirt, sondern weil dessen genaue Kenntniss für weitere spectroskopische Studien der Spectren der Metallsalze, welche mittelst Kohleelectroden im Inductionsfunken verdampft werden, erforderlich ist. Es ist nämlich bei allen derartigen spectroskopischen Versuchen die Eliminirung des Elementenspectrums der Kohle unerlässlich.

Das Linienspectrum der Kohle, wie es im Inductionsfunken zwischen Kohleelectroden auftritt, hat weder in seinem allgemeinen Linienbau, noch bezüglich der Wellenlängen der charakteristischen Linien etwas mit dem Swan'schen Spectrum gemeinsam. Es wurde dieses Linienspectrum der Kohle insbesondere von Angström und Thalén beschrieben, welche die Wellenlängen der Hauptlinien im sichtbaren Theile genau bestimmten und in einer guten Zeichnung abbildeten.[3] Sie erhielten dasselbe mittelst eines

[1] J. M. Eder, Über das sichtbare und ultraviolette Spectrum schwach leuchtender verbrennender Kohlenwasserstoffe (Swan'sches Spectrum). Denkschr. d. kais. Akad. d. Wissensch. in Wien, 1890, Bd. LVII.

[2] Wir wählen diese Bezeichnung nach Kayser, Spectralanalyse, 1883, S. 246.

[3] Angström und Thalén, Recherches sur les spèctres des métalloides, 1875. (Nov. Acta Reg. Soc. Ups. Ser. III.)

Digitised by the Harvard University, Ernst Mayr Library of the Museum of Comparative Zoology (Cambridge, MA); Original Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

kräftigen Inductionsfunkens zwischen Graphitelectroden am besten in einer Wasserstoffatmosphäre, um das Auftreten von Kohlenoxyd und Kohlensäure zu verhindern. Aber auch in einer Atmosphäre von Kohlenoxyd oder Kohlensäure entsteht das Linienspectrum der Kohle, wenn man ein kräftiges Inductorium mit langer Drahtwickelung und Leydener Flaschen anwendet.

Bei kleinen Funkenlängen treten Banden des Swan'schen Spectrums auf, besonders die Liniengruppen im Roth, worauf bereits Angström und Thalén aufmerksam machten. Diese beiden Autoren untersuchten nur den sichtbaren Theil, ebenso Watts, dessen Spectren aber viele fremde Linien, namentlich Sauerstofflinien (nach Schuster) enthalten dürften. Sowohl Angström und Thalén, als Watts geben genaue Wellenlängen der von ihnen beobachteten Linien. Ciamician's Studien über das Kohlenstoffspectrum [1] geben keinen genaueren Aufschluss, da jedwede Wellenlängenbestimmung fehlt und auch die theoretischen Folgerungen Ciamician's nur auf das oberflächliche Aussehen eines kleinen Spectralbezirkes gestützt sind; überdies war der viel ausgedehntere ultraviolette Spectralbezirk des Kohlenstoffspectrums Ciamician unbekannt. Derselbe machte übrigens gleichfalls auf den Umstand aufmerksam, dass je nach der Schlagweite der von ihm verwendeten Holtz'schen Maschine verschiedene Spectren in Geissler-Röhren (verdünntes Kohlenoxyd) erhalten werden. Dessgleichen zeigen sich nach Ciamician verschiedene Spectren, je nachdem man das Licht im verengten Theile des Geissler'schen Rohres oder jenes der erweiterten Enden untersucht. Wenn die Knöpfe der Maschine mit einer kleinen Leydener Flasche verbunden werden, so gibt das grüne Licht im Capillar-Rohre nur das Kohlenoxyd-Spectrum bei sehr nahen Knöpfen der Maschine; werden die Knöpfe weiter von einander entfernt, so beginnt neben dem Kohlenoxyd-Spectrum das Bandenspectrum (Swan) und das Linienspectrum des elementaren Kohlenstoffes aufzutreten; bei noch grösserer Entfernung der Knöpfe treten auch Sauerstofflinien auf. Das Licht im erweiterten Theile der Geissler'schen Röhre gibt stets das Kohlenoxyd-Spectrum (Sitzungsber. 1880, Bd. 82, 2. Abthlg., Juliheft).

Entgegen diesen Beobachtungen stellte Ch. Fievez [2] die Existenz des Linienspectrums der Kohle (Funkenspectrum) überhaupt in Frage. Ch. Fievez meint, dass die im Funkenspectrum der Kohle auftretende rothe Doppellinie (Angström und Thalén) bei der Frauenhofer'schen Linie *C*, sowie die helle Linie im Orange und viele grüne Linien nicht dem Kohlenstoff, sondern nur den Verunreinigungen der Kohle zuzuschreiben sind. Er führt an, dass er auch bei Anwendung von Aluminiumelectroden unter sonst gleichen Umständen in der Luft in genau der gleichen Weise eine orangerothe Doppellinie erhalten habe, nur hatte sich die rothe Doppellinie auf eine einzige mit der Frauenhofer'schen Linie *C* coïncidirende Linie reducirt, welche demnach Fievez dem Wasserstoffe zuschreibt. In einer Wasserstoffatmosphäre soll unter normalem Drucke nur die einzige Wasserstofflinie $H\alpha$ (Frauenhofer'sche Linie *C*) zurückbleiben, andererseits verschwindet sie in trockener Luft. Diese Angabe Fievez' stimmt nicht mit jenen von Angström und Thalén überein, welche die rothe Kohlenstofflinie $\lambda \begin{cases} 6583 \cdot 0 \\ 6577 \cdot 5 \end{cases}$ sahen; ferner sahen dieselben die rothe Kohlenlinie nicht nur zwischen Kohleelectroden im Sauerstoffstrom, sondern haben selbe auch im Leuchtgas zwischen Aluminiumelectroden beobachtet, und zwar im letzteren Falle neben der Wasserstofflinie $H\alpha$ (Fraunhofer'sche Linie *C*, $\lambda = 6562 \cdot 1$ nach Angström), während die Kohlen-Doppellinie mit ihrer mittleren Wellenlänge (welche Angström und Thalén $= 6580$ angeben) separat sichtbar war. Allerdings sind die rothen Kohlenlinien viel lichtärmer als die rothe Wasserstofflinie $H\alpha$ und können daher neben dieser leicht übersehen werden. In der That fehlen sie nicht nur bei Fievez, sondern auch bei Ciamician (a. a. O.) und auch wir halten ihre Zugehörigkeit zu den echten Kohlenlinien für zweifelhaft Die grünen Linien halten wir in Übereinstimmung mit Angström und Thalén, sowie mit Ciamician, ganz bestimmt für Kohlelinien, und wir können uns den Ausführungen von Fievez nicht anschliessen. Das Linienspectrum der Kohle im Inductionsfunken ist

[1] Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wissensch. in Wien, 1880, Bd. LXXXII, 2. Abth. Juli-Heft.

[2] Beiblatt zu den Annal. f. Phys. u. Chem. 1888, S. 102.

Digitised by the Harvard University, Ernst Mayr Library of the Museum of Comparative Zoology (Cambridge, MA); Original Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

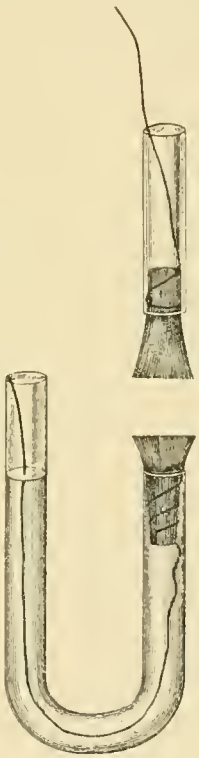
im sichtbaren Theile allerdings so schwach und so wenig charakteristisch, dass es uns nicht Wunder nimmt, wenn Fievez Linien übersah, ebenso wie dies vor Fievez bei Bunsen (s. unten) der Fall war; wir haben das Linienspectrum dagegen, ebenso wie Watts, Angström und Thalén, Ciamician wahrgenommen, wenn wir auch betreffs der Anzahl der wahren Kohlenstofflinien zu anderen Resultaten als diese Spectroskopiker gekommen sind.

Zweifellos ist die Zugehörigkeit der violetten Linien, sowie der ultravioletten Linien zum Kohlenstoff wie denn überhaupt die wahrhaft charakteristischen Linien im Linienspectrum der Kohle (Funkenspectrum) im Ultraviolett auftreten.

Die Kenntniss der Hauptlinien des ultravioletten Funkenspectrums des Graphites verdanken wir Liveing und Dewar,[1] sowie Hartley und Adeney,[2] welche die Linien des graphitischen Kohlenstoffes zwischen $\lambda = 3920$ bis 2297 bestimmten; fremde Spectrallinien im Graphitspectrum stammen vom Magnesium und insbesondere vom Silicium, welche Linien von Hartley und Adeney erkannt und zuerst aus dem Kohlenspectrum eliminirt wurden.

Wenig bekannt dagegen ist das Funkenspectrum der reinen Holzkohle; dieselbe ist ein derart schlechter Wärme- und Elektricitätsleiter, dass Elektroden aus gewöhnlicher Holzkohle aus diesen Gründen zur Erzeugung eines Inductionsfunkens nicht brauchbar, sondern zuvor einer geigneten Behandlung unterzogen werden müssen (s. unten). Allerdings hatte sich Bunsen mit dem Emissionsspectrum der Holzkohle befasst, und zwar gelegentlich seiner »Spectralanalytischen Untersuchungen«;[3] er tränkte vorher durch heftiges Glühen leitend gemachte, gereinigte Kohleelectroden mit Metallsalzen, liess den Inductionsfunken durchschlagen und erhielt dadurch die Funkenspectren verschiedener Metalle. Bunsen sagt über das Funkenspectrum der feuchten und trockenen Kohle wenig. Er erwähnt an anderen Orten blos: »Die trockenen oder mit Salzsäure befeuchteten Kohlenspitzen des Funkenapparates geben an sich, wenn ihre Reinigung richtig ausgeführt war, kein Funkenspectrum, was sich leicht daraus entnehmen lässt, dass in einer Atmosphäre von Wasserstoff die zwischen ihnen überschlagenden Funken nur die wenigen charakteristischen Linien des Wasserstoffs geben. Die bei Spectralbeobachtungen in Luft überspringenden Funken zeigen daher nur Luftlinien des Sauerstoffes, Stickstoffes und Wasserstoffes.«

Fig. 1.



Da Bunsen das Spectrum des Wasserstoffes nur im sichtbaren Theile untersuchte und die Spectren, insbesondere der feuchten Kohle in diesem Bezirke nur wenige und sehr schwache Linien aufweisen, welche im weniger hellen Blau und Violett liegen, so entgingen dieselben dem genannten Forscher. Dagegen beobachteten wir hiebei höchst charakteristische und zum Theile sehr complicirte Spectren im Ultraviolett, deren Entwirrung im ersten Augenblicke schwierig erscheint, jedoch bei sorgfältiger Versuchsanordnung leicht möglich ist. Es erscheinen im Funken zwischen Kohleelectroden, je nachdem man die Kohle an der Luft, im Wasserstoff oder in Kohlensäure, sowie im trockenen oder nassen Zustande (im Inductionsfunken) spectrographisch (Quarz) prüft, Spectren von völlig verschiedenem Aussehen. Die nach unseren Versuchen hierbei auftretenden Spectren sind nämlich:

1. Das Spectrum (Linienspectrum) des elementaren Kohlenstoffes.

2. Das Bandenspectrum der Kohle (Swan'sches Spectrum), welches bald ganz, bald wieder nur fragmentarisch auftritt, mitunter auch ganz verschwindet. Es tritt besonders in der Aureole im Kohlefunken in einer Wasserstoffatmosphäre auf, wenn schwache Funken verwendet werden.

---

[1] Liveing and Dewar, Proc. Roy. Soc. 1880, Bd. 30, S. 152, 494; Bd. 33, S. 403 (1882); Bd. 34, S. 123 (1882). — Phil. Transactions, Bd. 147, S. 187 (1882).

[2] Hartley and Adeney, Phil. Transactions of Roy. Soc. London 1884.

[3] Poggendorff, Annal. Phys., Chem. 1875, Bd. 5, S. 369.

Digitised by the Harvard University, Ernst Mayr Library of the Museum of Comparative Zoology (Cambridge, MA); Original Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

3. Cyanbanden, bei Gegenwart von Stickstoff (besonders an trockener Luft mit starkem Funken).

4. Eventuell sogenannte »Luftlinien« bei Gegenwart von Luft, insbesondere bei trockener Kohle und starkem Funken.

5. Eventuell das Bandenspectrum des Stickstoffes am positiven Pole, besonders bei nasser Kohle und schwachem Inductionsfunken ohne Leydener Flaschen, natürlich bei Gegenwart von Stickstoff.

6. Eventuell das Spectrum des Wasserdampfes mitunter vermengt mit Wasserstoff und Sauerstofflinien (bei feuchter Kohle und starkem Flaschenfunken).

7. Eventuell Kohlenoxydbanden, welche sich hie und da in der Aureole des Kohlefunkens bei Gegenwart von Sauerstoff oder Kohlensäure zeigen.

8. Sauerstofflinien, welche sich bei kräftigen Funken nicht nur in Luft, sondern auch bei Gegenwart von Kohlensäure zeigen.

9. Das Emissionsspectrum des Ammoniak (bei nassen Kohlenelectroden, schwachem Inductionsfunken ohne Leydener Flasche und in der Luft).

10. In geschlossenen Gefässen bei Gegenwart von Luft tritt das Absorptionsspectrum von Untersalpetersäure auf (besonders im starken Flaschenfunken).

Mit allen diesen Spectren, welche im Ultraviolett sehr linienreich sind, hat man zu rechnen, wenn man Funkenspectren zwischen Kohlenelectroden erzeugt und dieselben eventuell zum Studium von Emissionsspectren der Metallsalze etc., mit denen man die Kohlenelectroden tränkt, benützen will.

Zur genaueren Kenntniss dieser nicht unwichtigen Spectralerscheinungen stellten wir nachfolgende Versuche an.

Herstellung der Electroden.

Wir benützten zu unseren Untersuchungen Holzkohlenstifte, welche nach der von Bunsen[1] angegebenen Methode vorher einer sorgfältigen Reinigung unterzogen worden waren. Auf die Benützung von Graphitelectroden leisteten wir im Vorhinein Verzicht und zwar hauptsächlich aus dem Grunde, weil eine Reinigung, so wie selbe bei Spitzen aus amorpher Kohle möglich ist, bei Graphit nicht gut durchführbar erscheint und auch desshalb, weil Graphitelectroden sich im Bedarfsfalle ungleich schwerer mit Salzlösungen imprägniren lassen als die poröse Holzkohle.[2] Die von uns verwendete Kohle war eine reine Lindenkohle (Zeichenkohle), wie selbe in dünnen Stäbchen in den Handel gebracht wird. Die circa 10 *cm* langen, 6—7 *mm* starken Stäbchen wurden, um sie leitend zu machen, in einem Porzellantiegel mit Kohlepulver verpackt, dieser in einen grösseren hessischen Tigel gestellt und die Zwischenräume wieder mit Kohlepulver ausgefüllt. Hierauf wurde der Deckel mit Chamottebrei auflutirt und im Perrot'schen Gasofen 12 Stunden der Weissglut ausgesetzt. Die Kohlestäbchen erwiesen sich nach dieser Behandlung stark gesintert, sie waren härter und klingend geworden und leiten die Electricität sehr gut.

Diese Stäbchen wurden nunmehr mit einer feinen Stahlsäge zerschnitten und die kleinen, daraus hergestellten Spitzen von 2—3 *cm* Länge und circa 4 *mm* Dicke einer mehrstündigen successiven Behandlung mit Flusssäure, Schwefelsäure und Salzsäure bei Siedetemperatur der betreffenden Säuren unterzogen. Zwischen den einzelnen Operationen wurden die Stoffe mit destillirtem Wasser sorgfältig gewaschen und dessgleichen nach den Auskochen, hierauf getrocknet und in einem wohlverschlossenen Gefässe zum weiteren Gebrauche aufbewahrt.[3]

---

[1] Poggendorff, Annal. Phys., Chem. 1875, Bd. 5, S. 369.

[2] Hartley beschrieb eine Methode zur Herstellung photographischer Spectren der Elemente mittelst Salzlösungen, indem er feine Graphitfäden bürstenartig in eine Glasröhre fasste (Fig. 1), die Salzlösung durch die Glasröhre an die Oberfläche treten und den Funken überspringen liess (Phil. Transact. Roy. Soc. 1884). Diese Methode lieferte uns keine so günstigen Resultate, als diejenigen bei Verwendung von Holzkohle es sind.

[3] Die Reinigung der Holzkohlenspitzen wurde im Laboratorium des Herrn Prof. Dr. J. Oser an der k. k. technischen Hochschule auf das sorgfältigste durchgeführt, wofür wir dem genannten Herrn Professor unseren Dank aussprechen.

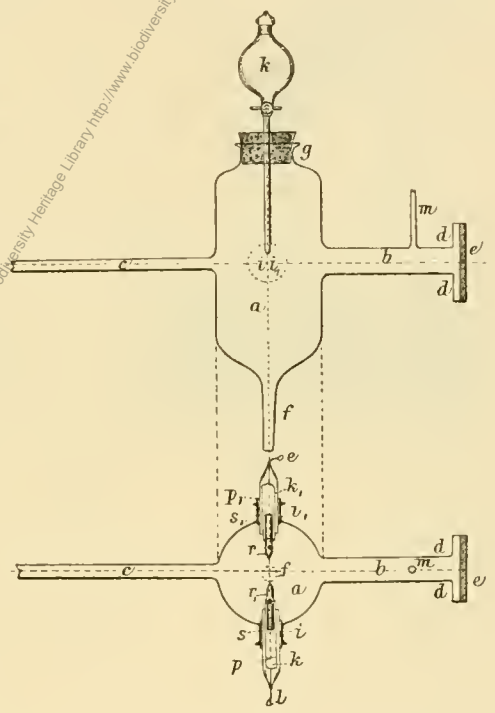
Digitised by the Harvard University, Ernst Mayr Library of the Museum of Comparative Zoology (Cambridge, MA); Original Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

Die Anordnung der Apparate für die Erzeugung von Funkenspectren in der Luft wurde bereits in einer früheren Abhandlung beschrieben.[1] Um jedoch den Funken auch in verschiedenen Gasen überspringen lassen zu können, haben wir den im Nachfolgenden beschriebenen kleinen Apparat construirt, welcher sich bei unseren Versuchen bestens bewährte. Der Apparat ist in beifolgender Skizze abgebildet (Fig. 2, 3 und 4.)

An den cylindrischen Glaskörper (*a*) von circa 50 cm^3 Inhalt sind senkrecht zur Längenaxe mit ihren Axen in einer Ebene liegend, die beiden längeren Glasröhren *b* und *c* und die beiden kurzen Rohre *i* und *i'* angeschmolzen.

Die Rohre *i* und *i'* dienen zur Aufnahme der Electroden *k* und *k'*. Es sind dies kurze an einem Ende zugeschmolzene Glasröhrchen, welche genau eingepasste Platinhülsen (*p*, *p'*) enthalten, diese letzteren sind mit den Platinösen (*l*, *l'*) durch in die Glasröhrchen eingeschmolzene Platindrähte verbunden.

Fig. 2, 3.



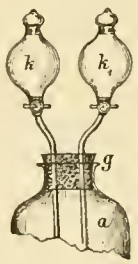
Die Kohlestifte *r*, *r'* sind in die Platinhülsen gesteckt und behufs leichterer Aufnahme und Vertheilung der Tropfflüssigkeiten mit Längsrillen versehen. Der Ansatz *b* ist ein 4 *cm* langes, 8 *mm* im Lichten starkes Glasrohr, welches am freien Ende mit einer abgeschliffenen Flange (*d*) versehen ist. Auf diese letztere ist eine senkrecht zur optischen Axe geschnittene Platte aus Bergkrystall luftdicht aufgeschliffen.

Das Glasrohr *m* dient zur Gaszuleitung, das Rohr *c* zur Ableitung der Glaskörper *a* besitzt ferner im oberen Theile einen Flaschenhals, in welchen, mittelst Kautschuckpfropfens, die beiden Hahntropftrichter *k* und *k'* so eingesetzt sind, dass dieselben gestatten, die Kohlespitzen beliebig mit Flüssigkeit zu betropfen, ohne dass Luft in den Apparat dringt.

Der kleine Apparat, welcher in obiger Form das Resultat zahlreicher Versuche ist, hat sich bei unseren Versuchen bewährt und uns gute Dienste geleistet. Sein geringes Volumen gestattet ein leichtes und vollkommenes Verdrängen der Luft durch das betreffende Gas und seine Montirung an dem Funkengeber ist leicht durchführbar, wie Fig. 5 zeigt. Das Vergleichsspectrum lässt sich bei dieser Anordnung mit einem und demselben Funkengeber ohne Störung der Apparatenzusammenstellung herstellen, was von Werth erscheint.

Die beschriebene Montirung der Kohleelectroden in Platinhülsen bei dem Apparate ist eine vortheilhafte, indem man sich mittelst einfacher Hilfsmittel (Platindraht-, Blech und dünnwandige Glasröhrchen) leicht eine grössere Anzahl solcher Electrodenhalter herstellen kann, wodurch ein sofortiges Auswechseln ermöglicht ist.

Fig. 4.



Das Befeuchten der Kohlespitzen mit Wasser oder mit verschiedenen Lösungen ist rasch und sicher, während der Thätigkeit des Inductors, durchführbar und gestattet der Apparat, da die Fülltrichter geschlossen sind, mit Säuren oder ätzenden Flüssigkeiten, deren Anwendung bei freien Elektroden der Spectralapparate wegen nicht thunlich ist, zu arbeiten. Man hat in dem Falle nur nöthig die abziehenden Dämpfe zu binden, oder in den Schornstein zu leiten, wodurch jede Belästigung durch dieselben entfällt.

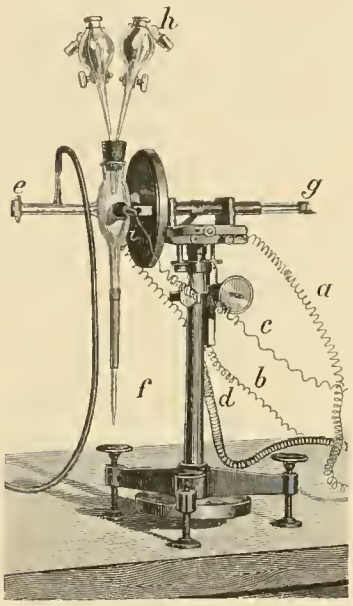
Ist die Electrodenkohle, wie angegeben, hinlänglich dick, so lassen sich Spectren mit stark befeuchteten Kohlen unter Anwendung selbst eines sehr kräftigen Flaschenfunkens erzeugen, dünne Kohle-

[1] Denkschr. d. kais. Akad. d. Wissensch. Bd. LVII, Mai 1890.

Digitised by the Harvard University, Ernst Mayr Library of the Museum of Comparative Zoology (Cambridge, MA); Original Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

stäbchen würden hiebei zertrümmert werden. In dieser Richtung eignet sich unsere Versuchsanordnung besser als die Fulguratoren von Delachanal und Mermet[1] oder von Lecoq[2] oder ähnlichen Apparaten, bei welchen der Versuch nur mit schwächeren Inductionsfunken ohne Leydener Flaschen durchgeführt werden kann, da starke Flaschenfunken die Flüssigkeit nach allen Richtungen verschleudern, wodurch die Beobachtung sehr erschwert wird.

Fig. 5.



a, b, c, d Leitungsdrähte,
e Quarzplatte,
f Abflussrohr,
g Gasableitung,
h Tropftrichter,
i Electroden.

Trotz sorgfältigster Reinigung der Kohle in der angegebenen Weise zeigte es sich doch, dass zuweilen bei sehr langen Belichtungszeiten das Kohlespectrum mit einigen Siliciumlinien und Calciumlinien verunreinigt war (wahrscheinlich stammen diese Verunreinigungen aus den zum Waschen der Kohlenspitzen verwendeten destillirten Wasser), von Alkalimetallen trat nur Na (und zwar die gelbe Linie) auf.

Die Eliminirung dieser Linien gelingt einerseits leicht durch Vergleich der Wellenlängen der betreffenden Linien; speciell das Linienspectrum des Siliciums haben wir in einer anderen Abhandlung für diesen Fall beschrieben.[4] Zur Erhöhung der Sicherheit der betreffenden ermittelten Spectrallinien wurden Vergleichsspectren von Calciummetall, Silicium, Magnesium und Aluminium über das Kohlespectrum photographirt und in dieser Weise die Ergebnisse der Rechnung controlirt.

Bei den Versuchen über die Kohlenfunkenspectren in verschiedenen Gasen muss sorgfältig auf das Absorptionsvermögen der Kohle für Gase Rücksicht genommen werden. Wenn man mit denselben Kohle-Electroden nach einander in verschiedenen Gasatmosphären arbeiten würde, setzte man sich leicht der Gefahr aus, Fehler zu begehen, welche man dadurch vermeidet, dass man mit der Gasart die Kohlespitzen wechselt, eventuell diese in der Gasatmosphäre, in welcher man sie verwenden will, vorher ausglüht.

Im Nachstehenden sollen jene Emissionsspectren beschrieben werden, welche im Inductionsfunken zwischen Electroden von amorpher Kohle unter verschiedenen Verhältnissen entstehen:

I. Funkenspectrum zwischen Kohleelectroden in trockener Wasserstoff- oder Kohlensäureatmosphäre.

1. Wenn der Inductionsstrom eines kräftigen Inductoriums zwischen Kohleelectroden in einer Atmosphäre von reinem trockenem Wasserstoff überschlägt, so entsteht bei gewöhnlichem Luftdrucke ein heller Funke von der bekannten durch Wasserstoff bewirkten röthlichvioletten Farbe. Man erhält je nach der Belichtungszeit von 5 bis 20 Minuten ein wohldefinirtes photographisches Spectrum, bei welchem die auftretenden Linien auf schwach erhelltem Grunde[5] sehr deutlich erscheinen. Neben den Kohlelinien treten Wasserstofflinien auf, und zwar

[1] Compt. rend. Bd. 81, S. 726 (1878).

[2] Lecoq de Boisbaudran, Spectres lumineux, 1874.

[3] Siehe Salet, Traité élémentaire de Spectroscopie, 1888, S. 157.

[4] Eder und Valenta, Über das Emissionsspectrum des elementaren Siliciums. Siehe weiter unten S. 247.

[5] Das continuirliche Spectrum ist am hellsten zu Beginn des Ultraviolett und nimmt gegen circa $\lambda = 3600$ rasch an Intensität ab. Es stammt wahrscheinlich von den Kohleelectroden, welche an der äussersten Spitze, während des Versuches hellglühend werden.

Digitised by the Harvard University, Ernst Mayr Library of the Museum of Comparative Zoology (Cambridge, MA); Original Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

$$H\alpha,\ \lambda = 6562 \text{ (Roth)}$$
$$H\beta,\ \lambda = 4861 \text{ (Grün)}$$
$$H\gamma,\ \lambda = 4340 \text{ (Blau)}$$
$$H\delta,\ \lambda = 4101 \text{ (Indigo)}$$

von welchen namentlich die Linien $H\beta$, $H\gamma$ und $H\delta$ ganz enorm verbreitert sind und in der Spectrumphotographie als breite Banden, welche von der Mitte nach beiden Seiten hin allmälig abschattirt sind, erscheinen. Die übrigen Wasserstofflinien von kleineren Wellenlängen kommen entweder gar nicht zum Vorschein oder treten (bei stark verlängerter Exposition) nur ganz schwach hervor.[1]

In der heliographischen Abbildung (Fig. 7) sind die eben genannten verbreiterten Wasserstofflinien deutlich erkennbar. Die eigentlichen Kohlenstofflinien (Linienspectrum der amorphen Kohle) erscheinen unter diesen Bedingungen sehr deutlich. Was das sichtbare Spectrum anbelangt, so studirten wir dasselbe in einer Atmosphäre von trockenem reinem Wasserstoff und einer solchen von Leuchtgas mittelst eines Krüss'schen Spectralapparates.

Wir bemerkten im sichtbaren Spectrum überhaupt keine charakteristische Linie, so dass es uns erklärlich erscheint, dass Fievez das ganze sichtbare Linienspectrum des Kohlenstoffes den verunreinigenden Nebenbestandtheilen der zu den Versuchen verwendeten Kohleelectroden zuschreibt. Wir sahen eben so wenig wie Fievez die Angström-Thalén'sche rothe Doppellinie von $\lambda = \left\{\begin{matrix}6583\\6577\cdot5\end{matrix}\right\}$ deutlich, nur beim Stromwechsel des mit Flaschen verstärkten Inductoriums konnten wir bei stark genäherten Kohlenspitzen ein schwaches Aufblitzen an jenen Stellen, wo sich die Linien befinden sollen, constatiren. Mit Rücksicht auf die sorgfältige Angström'- und Thalén'schen Beobachtungen haben wir aber diese rothen Kohlenstofflinien nicht gestrichen, sondern nur als zweifelhaft bezeichnet. Dagegen konnten wir von der gelben Angström-Thalen'schen Liniengruppe von

$$\lambda = 5694\cdot1$$
$$\lambda = 5660\cdot9$$
$$\lambda = 5646\cdot5$$
$$\lambda = 5638\cdot6$$

trotz sorgfältigsten Absuchens des fraglichen Spectralbezirkes, weder in der Wasserstoff- noch in der Leuchtgasatmosphäre irgend eine Andeutung bemerken, wesshalb wir keinen Anstand nehmen, diese Linien aus dem Verzeichniss der wahren Kohlenstofflinien zu streichen.

Die gelbgrüne Angström-Thalén'sche Kohlenlinie $\lambda = 5379\cdot0$ sahen wir bei unserer Kohle deutlich, wenn auch schwach, ebenso die dreifache grüne Linie $\lambda = \left\{\begin{matrix}5150\cdot5\\5144\cdot2\\5133\cdot0\end{matrix}\right\}$, welche in eine der Swan'schen Banden eingebettet ist; uns gelang die Auflösung nicht so deutlich, wie selbe Angström und Thalén gelungen zu sein scheint, aber wir reihen zu Folge unserer Beobachtung diese Liniengruppe dem Spectrum der reinen Kohle ein.

Ganz unzweifelhaft ist die violette Angström-Thalén'sche Linie $\lambda = 4266\cdot0$ eine echte Linie des Kohlenstoffspectrums; wir fanden jedoch die Wellenlänge etwas grösser, nämlich $4267\cdot5$; diese Linie lässt sich eben viel deutlicher photographiren, als beobachten.

Wir müssen also erklären, dass nach unseren Beobachtungen Fievez im entschiedenen Irrthum ist, wenn er das ganze von Watts, sowie von Angström und Thalén aufgestellte Linienspectrum der Kohle lediglich den Verunreinigungen der Kohleelectroden zuschreibt und die Existenz aller diesbezüglich

[1] Alle diese Angaben gelten für normalen Luftdruck.

Digitised by the Harvard University, Ernst Mayr Library of the Museum of Comparative Zoology (Cambridge, MA); Original Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

angegebenen Kohlenstofflinien leugnet. Wir können uns nach dem vorhin Gesagten nur zur Streichung der Angström-Thalén'schen Liniengruppe (Gelbgrün) $\lambda = 5694$ bis $\lambda = 5638$ verstehen, halten aber (abgesehen von der zweifelhaften Angström-Thalén'schen rothen Doppellinie) die folgenden in unser Verzeichniss aufgenommenen Linien des Linienspectrums der Kohle für wahre Kohlenstofflinien; jedoch sind dieselben alle relativ schwach und nicht zahlreich. Von den äusserst zahlreichen von Watt's dem Linienspectrum der Kohle zugeschriebenen Linien konnten wir bei Anwendung reiner Holzkohle und einer trockenen Wasserstoff- oder Leuchtgasatmosphäre nichts bemerken, so dass das ganze Verzeichniss des Watts'schen Linienspectrums[1] auf die von uns verminderte Anzahl der Angström-Thalén'schen Kohlelinien reducirt werden muss. Wir führen diese Linien in der später folgenden Tabelle, und zwar mit ihren Wellenlängen, bezogen auf das Rowland'sche Normalspectrum an.

Auf Bromsilberplatten im Quarzspectrographen beginnt die kräftige Einwirkung des Kohlespectrums bei $C = \lambda$ 4268 und die brechbarste photographirbare Linie besitzt eine Wellenlänge von $\lambda = 2297$. Diese Linien und ihre relative Energie sind aus der beifolgenden Tafel, Fig. 6 und 7 ersichtlich; über die Wellenlängen derselben siehe unten.

Neben dem eigentlichen Linienspectrum der Kohle finden sich (namentlich in der Aureole) die Banden des Swan'schen Spectrums vor, wenn der Funke zwischen Kohleelectroden in einer Wasserstoff- oder Leuchtgasatmosphäre überschlägt. Namentlich sind es die Hauptlinien der hellgrünen Bande (Kohlenstoffbande δ nach Eder mit den Linien 4736, 4714, 4697, 4684, 4677); es ist bemerkenswerth, dass die höchst charakteristischen ultravioletten Banden des Swan'schen Spectrums im Funkenspectrum des Kohlenstoffes, sowohl in einer Wasserstoff-, als auch in einer Kohlensäureathmosphäre gänzlich fehlen, wenigstens ist dies immer der Fall, wenn bei normalem Atmosphärendruck und mit kräftigen Funken gearbeitet wird.

Werden die Kohleelectroden mit einer Atmosphäre von trockener Kohlensäure umgeben, so erscheint die Farbe des durchschlagenden Funkens bei Anwendung von Leydener Flaschen bläulich; die Helligkeit ist grösser als in einer Wasserstoffatmosphäre und die photographische Wirksamkeit beinahe doppelt so gross als im letzteren Falle.

Das Linienspectrum der amorphen Kohle bleibt dasselbe, wie in Wasserstoffatmosphäre, jedoch treten alle Hauptlinien des Kohlenspectrums deutlicher hervor.[2] Überdies machen sich neben den Kohlelinien noch zahlreiche kräftige Linien bemerkbar, welche dem Sauerstoffe angehören; offenbar dissociirt die Kohlensäure bei der hohen Temperatur des mit Leydener Flaschen verstärkten Inductionsfunkens, denn von dem Auftreten von Kohlenoxyd war nichts zu bemerken. Fig. 6 der beigegebenen Tafel zeigt das Bild des Funkenspectrums der amorphen Kohle in einer Kohlensäureatmosphäre.

Das unter diesen Umständen neben den Kohlenstofflinien auftretende Spectrum des Sauerstoffes erscheint, namentlich im weniger brechbaren Theile ($\lambda > 3000$), sehr deutlich, die kräftigen, dicht an einander gereihten Linien des Sauerstoffes machen mitunter sogar das Auffinden der Kohlelinien schwierig. Im stärker brechbaren Theile treten dagegen die Kohlenstofflinien um so deutlicher hervor.

Um die eigentlichen dem Linienspectrum der amorphen Kohle zukommenden Kohlenstofflinien aufzufinden, wurde das Funkenspectrum der Kohle in einer Wasserstoffatmosphäre einerseits und in einer Kohlensäureatmosphäre andererseits untereinander photographirt und nur jene Linien wurden in Betracht gezogen, welche beiden Spectren gemeinsam waren.

Die sorgfältige Ausmessung der Linien ergab folgende Wellenlängen (AE) für diese Kohlenstofflinien. Es sei bemerkt, dass diese Wellenlängen auf Rowland's Normalspectrum und im brechbaren Theil auf Kayser und Runge's Zahlen bezogen wurden.

---

[1] Siehe Kayser, Spectralanalyse; ferner Watts, Index of Spectra.

[2] Hartley gab betreffs des Funkenspectrums des Graphits an, dass die Kohlenlinien in einer Kohlensäureatmosphäre länger werden, aber im Übrigen unverändert bleiben.

Tabelle

über die Wellenlänge jener Linien, welche im Linienspectrum der amorphen Kohle, sowohl in einer Wasserstoff- als Kohlensäure-Atmosphäre auftreten.

	Angström und Thalén	Hartley und Adeney	Kayser und Runge	Liveing und Dewar	Eder und Valenta	*i*	Bemerkungen
	Linienspectrum der Kohle.	Funkenspectrum des Graphit.	Cyanbanden im galvanischen Lichtbogen zwischen Kohleelectroden.	Linienspectrum der Kohle.[1]	Funkenspectrum der amorphen Kohle, reducirt auf Rowland's Zahlen.		
	λ	λ	λ	λ	λ (A E)		
Roth	6583·0	—	—	—	6584·2	1	? Fraglich ob zur Kohle gehörig.
	6577·5	—	—	—	6578·7	1	? » » » » »
Gelb	5694·1	—	—	—	—		Diese Linien wurden von uns nicht gesehen.
	5660·9	—	—	—	—		
	5646·5	—	—	—	—		
	5638·6	—	—	—	—		
Grün	5379·0	—	—	—	5379·8	1	
	5150·5	—	—	—	5151·2	1	
	5144·2	—	—	—	5144·9	1	
	5133·0	—	—	—	5133·7	1	
	—	—	—	—	4556·3	1	
Violett	4266·0	4266·3	Anfangskanten	—	4267·5	4	Hauptlinie; verbreitert sich im starken Flaschenfunken.
Ultra-Violett	—	3919·5	—	3919·3	3920·8	2	Schwach verbreitert.
	—	3881·9	CyNr.III 3883·6	—	3883·8	3	Erste Kante der Cy-Bande Nr. III.
	—	3875·7	—	3876·5	3877·0	1	
	—	3870·7	3871·5	—	3872·0	2	Zweite » » » » »
	—	—	3861·9	—	3861.6	1	Dritte » » » » »
	—	—	3855·0	—	3854·5	1	Vierte » » » » »
	—	—	—	—	3848·0	1	
	—	3589·9	CyNr.IV 3590·5	—	3590·1	1	Nebelig. Erste Kante der Cy-Bande Nr. IV.
	—	3584·8 } 3583·3 }	3585·9 } 3584·1 }	—	3585·6	1	Zweite » » » » »
	—	—	(3360)[2]	—	3361·0	1	Nebelig. (Cyan-Linie)
	—	3167·7	—	—	—		Von uns nicht gesehen.
	—	3166·0	—	—	—		
	—	2993·1	—	2995·0	2993·2	1	Verbreitert, nebelig.
	—	2967·3	—	2968·0	2967·6	1	» »
	—	—	—	—	2905·4	1	Sehr schwach.
	—	2836·7	—	2837·2	2837·4	6	Hauptlinie.
	—	2835·9	—	2836·3	2836·2	6	»
	—	2746·6	—	2746·5	2747·3	5	»
	—	—	—	2733·2	—		Nicht gesehen.
	—	2640·0	—	2640·7	2641·4	1	
	—	—	—	—	2567·7	1	
	—	—	—	—	2554·6	1	
	—	2511·6	—	2511·9	2511·8	6	Hauptlinien.
	—	2508·7	—	2509.0	2508·0	6	
	—	—	—	—	2498·0	1	Schwach, nebelig.
	—	—	—	—	2496·8	1	» »
	—	2478·3	—	2478·3	2479·0	10	Hauptlinie.
	—	—	—	—	2402·1	1	Schattenhaft.
	—	—	—	—	2343·5	1	Schwach, nebelig.
	—	—	—	—	2342·6	1	» »
	—	—	—	—	2332·5	1	» »
	—	2297·7	—	2296·5	2296·8	5	Verbreitert. Hauptlinie.

[1] In Liveing's und Dewar's »Linienspectrum des Kohlenstoffes« sind viele Linien enthalten, welche Hartley als Siliciumlinien erkannte; diese sind aus den diesbezüglichen Tabellen (auch Kayser's Spectralanalyse, 1883) zu streichen. Vergl. Hartley, Philos. Transact. 1884 und Watts, Index of Spectra.

[2] Diese Cyan-Linie ist von Liveing und Dewar angegeben.

Digitised by the Harvard University, Ernst Mayr Library of the Museum of Comparative Zoology (Cambridge, MA); Original Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

In dieser Tabelle sind die von uns im Linienspectrum der amorphen Kohle aufgefundenen Linien verzeichnet und die Zahlen Angström und Thalén's, Liveing und Dewar's und Hartley und Adeney's[1] zur Vergleichung daneben gestellt. Überdies haben wir die Anfangskanten der charakteristischen Cyanbanden in das Verzeichniss mit aufgenommen, und zwar die diesbezüglichen Wellenlängen mit den Zahlen Kayser und Runge's angeführt, mit Ausnahme der stärker brechbaren Cyanbandenkante $\lambda = 3360$, welche Liveing und Dewar directe im Cyan beobachteten, während Kayser und Runge jene Cyanbaden ausmassen, welche im galvanischen Lichtbogen zwischen Kohleelectroden an der atmosphärischen Luft auftreten.

Der Vergleich der von uns im Funkenspectrum der Kohle (sowohl in einer Wasserstoff- als auch in einer Kohlensäureatmosphäre) aufgefundenen ultravioletten Linien mit den Anfangskanten der sogenannten Cyanbanden zeigt, dass ein kleiner Theil der im Kohle-Funkenspectrum vorhandenen schwächeren Linien mit den Hauptlinien, beziehungsweise charakteristischen Anfangskanten der Cyanbanden Cy Nr. 3 und Nr. 4 (Nummerirung nach Kayser und Runge) übereinstimmen, also diese vorhanden sind.

Es sind dies die Linien:

Kohlen-Funkenspectrum nach unseren Bestimmungen.		Anfangskanten der Cyanbanden nach Runge und Kayser.	
	i		
$\lambda = 3883 \cdot 8$	3	1. Kante der Cy-Bande Nr. 3	$\lambda = 3883 \cdot 6$
3872·0	2	2. » » » » »	3871·5
3861·6	1	3. » » » » »	3861·9
3854·5	1	4. » » » » »	3855·0
3590·1	1	1. } » » » » 4	3590·5
3585·6	1	2. } » » » » »	3585·9
3361·0	1	Cyanbande nach Liveing u. Dewar	3360·0

Dagegen konnten wir bei unseren Versuchen die Anwesenheit von Linien der weniger brechbaren Cyangruppe (Nr. 1 und 2) nicht bemerken, sobald wir den Kohlefunken in einer Wasserstoff- oder Kohlensäureatmosphäre überschlagen liessen, und dessen Spectrum mit Hilfe des Quarzspectographen photographirten.

Dies mag seinen Grund in dem Umstande haben, dass die Cyanbanden Nr. 1 und 2 photographisch relativ weniger wirksam sind, als die Cyanbande Nr. 3, welche die weitaus hellste ist, während Cy Nr. 4 noch immer heller als Cy Nr. 1 und 2, aber weniger hell als Cy Nr. 3 ist. Deshalb treten beim Photographiren eines sehr schwachen Cyanspectrums stets zuerst die Kanten der Cyanbande Nr. 3 auf, darnach erst jene von Cy Nr. 4 und viel später erst Andeutungen von Cy Nr. 2. (Im Funkenspectrum der Kohle an der Luft treten auch die schwachen Cyanbanden Nr. 1 und 2 deutlich hervor. [siehe unten]). Das Auftreten der Cyanbanden im Kohlefunken geschieht natürlich nur, wenn Stickstoff zugegen ist. Aber selbst die geringsten Spuren von Stickstoff in einer Wasserstoff- oder Kohlensäureatmosphäre verrathen sich auf diese Weise durch das Erscheinen der Cyanhauptlinien. Durch sorgfältiges Reinigen der Kohle von absorbirter Luft und längeres Auswaschen des Apparates mit reinem, trockenem Wasserstoff kann man die Cyanlinien zum Zurücktreten bringen, dagegen ist uns dies bei Verwendung einer Kohlensäureatmosphäre nicht gelungen, indem die aus Marmor und Salzsäure bereitete Kohlensäure, wahrscheinlich weil Luftbläschen im Marmor eingeschlossen waren, stets Spuren von Stickstoff enthielt.

Es ist bemerkenswerth, dass Hartley und Adeney unter den von ihnen gemessenen Kohlenlinien, auch solche von den Wellenlängen $\lambda = 3881 \cdot 9$, 3870·7, 3589·9, 3584·8 aufnahmen, welche nach obigen Ausführungen als die Anfangskanten der Cyanbanden bezeichnet und aus der Liste des Linienspectrums der Kohle gestrichen werden müssen. Liveing und Dewar hatten bei ihren älteren Arbeiten über

[1] Siehe Watts, Index of Spectra, 1889, S. 31. — Hartley und Adeney, Mesurement in the Spectra of elementous substances. Philosophical Transactions, 1884.

[2] Kayser und Bunge, Über die Spectren der Elemente, Abhandl. d. königl. preussischen Akad. d. Wissensch. Berlin 1889, 2. Abschn. Über die im galvanischen Lichtbogen auftretenden Bandenspectren der Kohle. (Dieselben Banden treten im Cyan auf.)

Digitised by the Harvard University, Ernst Mayr Library of the Museum of Comparative Zoology (Cambridge, MA); Original Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

das Graphit-Funkenspectrum diese Linien nicht verzeichnet, sondern diese wurden erst als »neue Kohlelinien« von Hartley und Adeney (a. a. O.) aufgestellt. Für den Spectroskopiker, welcher mit dem Linienspectrum der Kohle zu thun hat, insbesondere im Falle er mit imprägnirten Kohleelectroden arbeitet, ist das Auftreten der Hauptcyanlinien von Interesse.

Wie weiters aus dem Vergleiche der von uns ermittelten Wellenlängen für das Funkenspectrum der amorphen Kohle und denjenigen des Graphites ersichtlich ist, kommt beiden dasselbe Linienspectrum zu. Nach dem Gesagten sind daher als Linien des elementaren Kohlenstoffspectrums eben nur die folgenden, welche aller Wahrscheinlichkeit nach nur dem Kohlenstoff angehören, aufzunehmen.

Linienspectrum der elementaren amorphen Kohle (Funkenspectrum).

	Wellenlängen nach Eder u. Valenta.	Intensität *i*	Bemerkungen
	λ (*A E*)		
Roth	6584·2	1	? Fraglich ob zu Kohlenstoff gehörig.
	6578·7	1	? » » » » »
Gelbgrün	5379·8	1	
Grün	5151·2	1	
	5144·9	1	
	5133·7	1	
Violett	4556·3	1	
	4267·5	4	Hauptlinie, verbreitert sich im starken Flaschenfunken.
Ultraviolett	3920·8	2	Schwach verbreitert.
	3877·0	1	
	3848·0	1	
	2993·2	1	Verbreitert, nebelig.
	2967·6	1	» »
	2905·4	1	Sehr schwach
	2837·4	6	Hauptlinien.
	2836·2	6	
	2747·3	5	Hauptlinie.
	2641·4	1	
	2576·7	1	
	2554·6	1	
	2511·8	6	Hauptlinien.
	2508·0	6	
	2498·0	1	Schwach, nebelig.
	2496·8	1	» »
	2479·0	10	Hauptlinie.
	2402·1	1	Schattenhaft.
	2343·5	1	Schwach, nebelig.
	2342·6	1	» »
	2332·5	1	» »
	2296·8	5	Verbreitert, Hauptlinie.

Bezüglich des Linienspectrums der elementaren Kohle, wie es im Funkenspectrum zwischen Kohleelectroden auftritt, ist zunächst zu bemerken, dass es nicht mit den Linien der Kohlenbanden identisch ist, welche im galvanischen Lichtbogen zwischen Kohleelectroden auftreten; dies ergibt sich unmittelbar aus dem Vergleiche der charakteristischen Anfangskanten der Kohlenbanden Nr. II und III (im Kohlenflammenbogen nach Kayser und Runge), deren Wellenlängen die folgenden sind, mit dem Funkenspectrum des elementaren Kohlenstoffes (siehe unsere Tabelle):

Digitised by the Harvard University, Ernst Mayr Library of the Museum of Comparative Zoology (Cambridge, MA); Original Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

	λ
Erste Kante der C-Bande Nr. II im Kohlenflammenbogen	5635·4
Zweite Kante	5585·5
Dritte Kante	5540·9
Erste Kante der C-Bande Nr. III	5165·3
Zweite Kante	5129·4
Erste Kante der C-Bande Nr. IV	4737·2
Zweite Kante	4715·3
Dritte Kante	4697·6
Erste Kante der C-Bande Nr. V	4381·9
Zweite Kante	4371·3
Dritte Kante	4365·0.

Alle diese charakteristischen Linien fehlen in dem von uns beschriebenen Linienspectrum des elementaren Kohlenstoffes, welches somit als das wirkliche Linienspectrum des elementaren Kohlenstoffes zu bezeichnen ist.

Digitised by the Harvard University, Ernst Mayr Library of the Museum of Comparative Zoology (Cambridge, MA); Original Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

II. Funkenspectrum zwischen Kohleelectroden in atmosphärischer Luft.

Bringt man Electroden aus gereinigter und leitend gemachter Kohle an den Funkengeber unter Zutritt der atmosphärischen Luft an und lässt den starken Inductionsfunken überschlagen, so entsteht:

1. Dasselbe Linienspectrum der Kohle, wie in einer Wasserstoff- oder Kohlensäureatmosphäre (siehe oben).

2. Das sogenannte Luftspectrum, welches sehr kräftig hervortritt und der unvermeidliche Begleiter der Funkenspectren in analogen Fällen ist (auch bei Metallen). Es ist in der beigegebenen Tafel, Fig 4 deutlich sichtbar, und erschwert sehr das Auffinden der Kohlelinien im weniger brechbaren Theile, wenn man mit Spectroskopen von geringerer Dispersion arbeitet, da die Luftlinien vermöge ihrer kräftigen photographischen Wirksamkeit stark hervortreten.

3. Neben dem Luftspectrum treten die Cyanbanden auf.

Im photographischen Negative tritt die Cyanbande Nr. 2, vor Allem aber die höchst intensiv entwickelte Cyanbande Nr. 3 und dann die Cyanbande Nr. 4 auf.

Fig. 4 gibt ein deutliches Bild dieser Erscheinung, welche mittelst des Quarzspectrographen bei kleiner Spaltöffnung und Verwendung eines grossen Inductoriums, sowie mehrerer Leydener Flaschen photographirt wurde. Die Zugehörigkeit der stark verworrenen Liniengruppen zu Luft, Cyan und Kohlenstoff ist an dieser Figur angedeutet.

Die im Funkenspectrum der Holzkohle bei Gegenwart von Luft auftretenden Cyanbanden wurden von uns zur völligen Identificirung mit den im galvanischen Lichtbogen (Kohleelectroden an der Luft) auftretenden Cyanbanden einer genauen Messung unterzogen, und zwar wurden die scharfen dem Roth zugewendeten Anfangskanten der Cyanbanden gemessen, welche bekanntlich gegen Roth hin scharf begrenzt, aber gegen das brechbare Ende allmälig abschattirt sind und aus zahlreichen feinen Linien bestehen. Neben diesen von uns ausgemessenen Kanten sind vergleichsweise die Kayser-Runge'schen Wellenlängen der Cyanbanden im galvanischen Lichtbogen in unserer Tabelle angeführt, und zwar die charakteristischen Anfangskanten der intensivsten Cyanbanden, welche selbst mit Spectralapparaten von geringer Dispersion leicht auffindbar sind.

Cyanbande Nr. 2	1. Kante	4216
	2. »	4197
	3. »	4181
	4. »	4167
	5. »	4157
Cyanbande Nr. 3	1. Kante	3884
	2. »	3872
	3. »	3862
	4. »	3855
Cyanbande Nr. 4	1. Kante	3590
	2. »	3586
	3. »	3584

In Fig. 4 der beigegebenen Tafel sind diese Cyanbanden näher bezeichnet; dieselben machen sich sehr aufdringlich bemerkbar, so zwar, dass sie andere Linien, welche in denselben Bezirken liegen, oft gänzlich verdecken, wenn man Spectrographen von geringerer Dispersion verwendet.

Deshalb soll die Gegenwart von Luft vermieden werden, sobald Linienmessungen im Kohlespectrum zu machen sind.

Die Porosität der Holzkohle begünstigt die Entstehung der Cyanbanden, indem der in den Poren der Kohle absorbirte Stickstoff der atmosphärischen Luft die Vereinigung mit dem Kohlenstoff zu Cyan zur Folge hat. Die Holzkohle gibt diese Cyanbanden, sowohl beim starken Flaschenfunken, als auch mit schwachem Inductionsfunken ohne Flaschen, während dieselben bei Graphitelectroden viel schwächer auftreten.

Schliesslich sei noch bemerkt, dass man bei nahe gestellten Kohleelectroden und schwachem Funken an der atmosphärischen Luft in der Aureole des Funkens Andeutungen des Kohlenoxyd-Spectrums findet; dieselben verschwinden bei Anwendung eines kräftigen Flaschenfunkens. Störende Nebenerscheinungen beobachteten wir, wenn das Kohlefunkenspectrum in mit Luft erfüllten geschlossenen Glasgefässen erzeugt wird. Der Funke bewirkt in kürzester Zeit die Bildung von rothen Dämpfen der Untersalpetersäure, welche sich bald derartig vermehren, dass das Emissionsspectrum des Funkens eine Absorption in der mit rothen Untersalpetersäuredämpfen erfüllten Atmosphäre erleidet.

III. Funkenspectrum zwischen mit Wasser befeuchteten Kohleelectroden in einer Atmosphäre von Wasserstoff oder Kohlensäure.

Wird mittelst geeigneter Vorrichtungen (siehe oben) Holzkohle mit Wasser stark befeuchtet und der Inductionsfunke zwischen derartigen Electroden erzeugt, so entstehen je nach der Art des Funkens mehrere Spectren von ganz verschiedenem Aussehen. Wir reproduciren vier derartige Spectrumphotographien in Fig. 8—11 der beigegebenen Tafel.

Und zwar.:

Fig. 8	Nasse Kohleelectroden	in Wasserstoff . .	Funke mit 3 Flaschen.
» 9	»	» » »	Funke ohne Flaschen.
» 10	»	» in Kohlensäure . .	Funke mit 3 Flaschen.
» 11	»	» » »	Funke ohne Flaschen.

Die hiebei auftretenden Erscheinungan lassen sich folgendermassen zusammenfassen:

1. Nasse Holzkohle gibt mit den kräftigen, durch Leydener Flaschen verstärkten Inductorium in einer Wasserstoffatmosphäre einen ziemlich hellen, rothvioletten Funken. Die verbreiterten Wasserstofflinien und alle Kohlelinien treten ebenso schon nach einer Belichtungszeit von wenigen Minuten auf, wie bei trockener Kohle im Wasserstoff. In ganz analoger Weise gibt nasse Kohle

Digitised by the Harvard University, Ernst Mayr Library of the Museum of Comparative Zoology (Cambridge, MA); Original Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

in Kohlensäureatmosphäre die Sauerstoff- und Kohlenstofflinien. In beiden Fällen treten schwache Andeutungen der Wasserbanden auf, und zwar insbesondere die lichtstärkste ultraviolette Wasserbande α (Bezeichnung nach Eder), deren charakteristische Grenzlinie bei $\lambda = 3063$ liegt. Enthält das zur Befeuchtung der Kohleelectroden verwendete Wasser Mineralsalze gelöst, so erscheinen deren Spectrallinien sehr kräftig, z. B. $CaCl_2$, $SiCl_4$, Na Cl, etc.[1]

2. Ein ohne Leydener Flaschen zwischen nassen Kohleelectroden erzeugter Inductionsfunke ist lichtärmer und von bläulicher Farbe. Im sichtbaren Theile zeigen sich gar keine Linien ausser jenen, welche von etwa vorhandenen verunreinigenden Metallsalzen herrühren. Nach mehrstündiger Belichtungszeit erhielten wir aber wohldefinirte Spectrumphotographien im Ultravioletten. Es zeigte sich unter diesen Umständen bei Verwendung von nasser Kohle in einer Wasserstoffatmosphäre vor Allem ein kräftiges Wasserdampfspectrum (siehe Fig. 9) und zwar sowohl die Wasserbande α, als auch β, deren Grenzlinien bei $\lambda = 3063$ und 2811 liegen und welche aus zahlreichen feinen Linien bestehen. Auch in einer Kohlensäureatmosphäre gibt die nasse Holzkohle ohne Anwendung von Leydener Flaschen, vor Allem die genannten Wasserbanden, und zwar relativ noch heller als in einer Wasserstoffatmosphäre. (Siehe Fig. 11). Die Gasspectren treten in beiden Fällen zurück, und zwar ebenso wohl das Wasserstoffspectrum in einem Falle, wie auch das Sauerstoffspectrum im anderen Falle (Kohlensäureatmosphäre).

Auch das Linienspectrum der Kohle selbst tritt nur sehr schwach und in seinen kräftigsten Hauptlinien auf. Namentlich sind die brechbarsten Linien im Funkenspectrum der nassen Kohle ohne Flaschen in einer Wasserstoffatmosphäre fast unauffindbar. Der Inductionsfunke ohne Flasche begünstigt also das Entstehen der Wasserdampfbanden und lässt die Elementenspectren zurücktreten, während der mit Hilfe von Leydener Flaschen verstärkte Inductionsfunke das Entstehen der Elementenspectren begünstigt, so dass im letzteren Falle Kohle und Metallspectren deutlicher hervortreten, daneben aber auch die Wasserstoff- und Sauerstofflinien und ein schwaches Wasserspectrum. Am wenigsten sind störende, fremde ultraviolette Spectrallinien bei Anwendung von reinen, nassen Kohleelectroden und eines kräftigen Flaschenfunkens vorhanden, da in diesem Falle ausser dem Kohlenstoff nur die Hauptlinien des Wasserstoffes ($H\alpha$, $H\beta$, $H\gamma$, $H\delta$) und schwache Wasserbanden auftreten. Die Entstehung starker Wasserbanden ist oft unerwünscht, da dieselben sehr breit sind und in ihrem Bezirke alle fremden schwächeren Linien verdecken.

IV. Funkenspectrum der nassen Kohle an der Luft.

Schlägt der ohne Leydener Flaschen hergestellte Inductionsfunke zwischen mit Wasser befeuchteten Kohleelectroden an der Luft über, so entsteht

1. ein starkes Spectrum des Wasserdampfes, nämlich die Wasserbanden α und β;
2. ferner tritt das Linienspectrum der elementaren Kohle (in seinen Hauptlinien) hervor;
3. erscheint das ultraviolette Ammoniakspectrum mit seinen charakteristischen Banden α, β und γ;
4. das eigentliche, aus zahlreichen Linien bestehende wohlbekannte Luftspectrum, welches bei trockenen Kohleelectroden an der Luft mit starkem Flaschenfunken leicht entsteht, tritt zurück, und an dessen Stelle erscheint das Stickstoff-Bandenspectrum. Dadurch gewinnt das Funkenspectrum der nassen Kohle an der Luft ein ganz eigenthümliches Aussehen, wie aus Fig. 5 der beigegebenen Tafel ersichtlich ist.

Das hier vorliegende Stickstoff-Bandenspectrum ist das sogenannte Stickstoff-Bandenspectrum des positiven Poles nach Hasselberg,[2] welches Angström und Thalén,[3] wahrscheinlich irrthümlich

---

[1] Die Calciumlinien treten sogar oft kräftiger auf als die Kohlelinien, selbst wenn nur Spuren von Calciumsalzen im Tropfwasser vorhanden sind, unter sonst gleichen Umständen. Silicium tritt nur in den Hauptlinien auf und ist weniger aufdringlich als Calcium. Das Auftreten von Calciumlinien kann unter Umständen ganz gut verwerthet werden, indem man diese schmalen, scharfen Linien als Leitlinien verwenden kann.

[2] Watts, Index of Spectra. — Hasselberg, Mém. Akad. St. Pétersb. 1885, Nr. 15, Bd. 32.

[3] Angström und Thalén, Récherches sur les spectres des metalloides 1875. Upsala Nova Act. Reg. Soc. Sc. Ups. Ser. III.

Digitised by the Harvard University, Ernst Mayr Library of the Museum of Comparative Zoology (Cambridge, MA); Original Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

für das Spectrum der Untersalpetersäure ansahen. Bekanntlich gibt der Stickstoff zwei verschiedene Bandenspectren, welche das Glimmlicht (Aureole) des an der Luft zwischen Kohle- oder Metallelectroden überspringenden Funkens verursacht, das am positiven und negativen Pole verschieden ist. Das letztere Glimmlichtspectrum tritt viel schwächer auf als das erstere. Genaue Messungen dieses Stickstoff-Bandenspectrums gaben Angström und Thalén und Hasselberg.

Es ist bemerkenswerth, dass das Spectrum des Glimmlichtes an freier Luft oder im reinen Stickstoff, sowohl bei gewöhnlichem Luftdrucke, als auch in verdünnter Luft im Geissler-Rohre auftritt. Da nach Angström und Thalén sich bei Überschlagen des electrischen Funkens an der Luft, speciell am positiven Pole viel Untersalpetersäure bildet, so schreiben sie das Bandenspectrum des Stickstoffes am positiven Pole eben dem Stickstoffdioxyd zu. Diese Ansicht wurde jedoch bekämpft und das fragliche Spectrum wird heute allgemein dem Stickstoff selbst zugeschrieben,[1] während man das Bandenspectrum des Stickstoffes am negativen Pole als ein zweites, ebenfalls dem elementaren Stickstoff zugehöriges Spectrum betrachtet.

B. Hasselberg führt mit Hilfe der Photographie die genaue Ausmessung des Stickstoff-Spectrums in Geissler'schen Röhren, und zwar am positiven Pole und am negativen Pole durch (Mémoires de l'académie des sciences de St. Pétersbourg, III. série, t. XXXII, Nr. 15, 1885) ohne sich auf die Frage des Ursprunges des Spectrums am positiven Pole näher einzulassen; er schreibt das Spectrum dem Stickstoff selbst zu. Die Anfangskanten der brechbaren Stickstoffbanden in Geissler'schen Röhren bestimmte Deslandres (Compt. rend. 1866, Bd. 103, S. 375).

Für unsere Untersuchungen gewann dies Stickstoff-Bandenspectrum am positiven Pole ein besonderes Interesse, weil es unter gewissen Umständen sehr deutlich im Spectrum des an der Luft zwischen Kohleelectroden überschlagenden Inductionsfunkens auftritt, dagegen mitunter ganz zurücktritt. Das Spectrum der nassen Kohle an der Luft im Inductionsfunken ohne Leydener Flaschen weist nämlich folgende ultraviolette Stickstoff-Banden auf:

Wellenlängen

der Anfangskanten der Stickstoffbanden, und zwar gemessen an der scharfen, dem Roth zugewendeten Seite im Funkenspectrum der nassen Kohle an der Luft.	Intensität	im Stickstoff-Bandenspectrum am positiven Pole nach Hasselberg und Deslandres	
4270	1	4269	Hasselberg
4200	1	4201	Hasselberg
4141	1	4141	Hasselberg
4058	5	4059	Hasselberg
3997	4	3998	Hasselberg
3942	3	3941·5	Deslandres
3803	8	3804·2	Deslandres
3755	7	3754·4	Deslandres
3711	1	3709·3	Deslandres
3683	1		Deslandres
3639	1	3640·9	Deslandres
3576	9	3576·0	Deslandres
3536	7	3536·4	Deslandres
3499	2	3499·1	Deslandres
3369	10	3370·8	Deslandres
2976	6	2976·1	Deslandres
2962	5	2960·8	Deslandres
2953	4	2952·4	Deslandres

Die Anfangskanten dieser Stickstoff-Banden sind wohl ziemlich scharf zu messen, aber sie verbreitern sich etwas bei längerer Belichtung und sind bei Atmosphärendruck nicht so scharf, als im

[1] Vergl. Kayser, Spectralanalyse 1883. S. 297.

Digitised by the Harvard University, Ernst Mayr Library of the Museum of Comparative Zoology (Cambridge, MA); Original Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

Stickstoffe bei vermindertem Gasdrucke, deshalb haben wir die Wellenlängen dieser Kanten nur auf vier Stellen annähernd genau angegeben.

5. Im Spectrum der nassen Holzkohle an atmosphärischer Luft tritt übrigens bei langer Belichtung und unter Anwendung des Inductionsfunkens ohne Leydener Flasche das ultraviolette Bandenspectrum des Ammoniaks (Emissionsspectrum des Ammoniaks) auf, dessen Auftreten unter diesen Verhältnissen früher noch nicht bekannt war, und dessen Identitätsnachweis durch Vergleich mit Eder's Ammoniakbanden (γ, δ, ε, ζ) gelang.[1] Die ultravioletten Ammoniakbanden sind sehr charakteristisch; zum Nachweise der Zugehörigkeit, der im Spectrum der nassen Kohle an der Luft entstandenen Banden zum Ammoniak, wurden von uns in diesem Spectrum einige Hauptbanden gemessen.

Es ergab sich:

Anfangskanten der fraglichen Banden im Funkenspectrum (o. Flsch.) der nassen Kohle bei Luftzutritt. Eder—Valenta	Ammoniak-Banden im Ammoniak-Flammenspectrum nach Eder		
λ (A E)	Ammoniakbande δ		λ (A E)
2594		*a*	2594·7
2593		*b*	2593·4
2587		*c*	2586·8
2585		*d*	2585·3
	Ammoniakbande ε		
2478		*a*	2478·0
2477		*b*	2476·6
2471		*c*	2470·7
2469		*d*	2469·5

Die übrigen Banden wurden nicht weiters gemessen, weil ihre Coïncidenz mit den Ammoniakbanden deutlich war und obige Messungen zur Identificirung genügen.

Schliesslich erwähnen wir noch, dass mineralische Nebenbestandtheile, welche unmittelbar mit dem Ammoniak nichts zu thun haben, das Auftreten der Ammoniakbanden im Funkenspectrum der nassen Kohle ohne Flaschen auffallend fördern, so tritt z. B. bei Verwendung einer Chlorcalciumlösung oder wässerigen Salzsäure an Stelle von Wasser zum Befeuchten der Kohle das Ammoniakspectrum viel früher und kräftiger auf, als wenn reines Wasser zum Befeuchten der Kohle gedient hätte.

Über die günstigsten Bedingungen zur Herstellung von Metallspectren mittelst Holzkohleelectroden, welche mit Metallsalzlösungen imprägnirt sind.

Der Vergleich der Spectralerscheinungen im Inductionsfunken zwischen Kohleelectroden ist namentlich bezüglich der Verwendung der Bunsen'schen Kohlespitzen für die Zwecke der Prüfung von Metallsalzen im ultravioletten Theil des Spectrums mit Hilfe der photographischen Methoden von Belang. Es ergibt sich, dass das Spectrum der Kohle in einer Wasserstoffatmosphäre, sowohl bei trockener als bei nasser Kohle, die wenigsten Linien aufweist, und diese Anordnung unter Benützung eines kräftigen Inductionsfunkens am geeignetsten ist, wenn es sich um die Herstellung von Metallspectren mittelst Kohleelectroden, welche mit den entsprechenden Salzlösungen befeuchtet worden sind, handelt. Einen guten Beleg für die Verwendbarkeit der Methode erhielten wir bei Gelegenheit der Prüfung von Chlorsilicium und Kiesel-Flusssäure, welche wir in der gleichzeitig von uns publicirten Abhandlung »Über das Emissionsspectrum des Siliciums und den spectrographischen Nachweis dieses Elementes« (Denkschr. d. kais. Akad. d. Wissenschaften, Wien, 1893) vornahmen. Hiebei kam uns die geringe Anzahl von Kohlenstofflinien im brechbarsten Theile des Kohlespectrums sehr zu statten. Die Methode erweist sich für das Studium der Emissionsspectren von Flüssigkeiten im Ultraviolett als leicht und sicher durchführbar.

[1] Eder, Denkschr. d. Akad. d. Wissensch. 1892.

Digitised by the Harvard University, Ernst Mayr Library of the Museum of Comparative Zoology (Cambridge, MA); Original Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Denkschriften der Akademie der Wissenschaften.Math.Natw.Kl. Frueher: Denkschr.der Kaiserlichen Akad. der Wissenschaften. Fortgesetzt: Denkschr.oest.Akad.Wiss.Mathem.Naturw.Klasse.

Jahr/Year: 1893

Band/Volume: 60

Autor(en)/Author(s): Eder Josef Maria, Valenta Eduard

Artikel/Article: Über das Emissions-Spec. des Kohlenstoffes und Siliciums. (Mit 1 heliograph.Spectraltafel und 6 Textfig.) I. Über das Linienspectrum des element. Kohlenstoffes im Induktionsfunken und über das ultrav. Funkenspectrum nasser und trockener Holzkohle. 241-256