

Spectralbeobachtungen an verdünnten Dämpfen von Metallen und Verbindungen.

Von E. Wiedemann und G. C. Schmidt.

(Vorgetragen in der Sitzung am 12. November 1895.)

Im Anschluss an die früher beschriebenen Versuche über die Fluorescenz der Metaldämpfe schien es von Interesse, auch deren Electroluminescenz-Spectren genauer zu untersuchen, schon um eventuell die Bedingungen aufzufinden, unter denen hier den Fluorescenzspectren entsprechende Spectren auftreten.

Eine Reihe allgemeiner Betrachtungen, eine Beschreibung der angewandten Methoden sowie die Besprechung der wichtigsten Versuchs-Ergebnisse sind im Folgenden enthalten. Eine Durchmessung der unter den verschiedenen Umständen auftretenden Spectren und eine Bestimmung der relativen Helligkeit der einzelnen Spectrallinien in denselben wird später mitgeteilt werden.

A. Allgemeines über Anregung der Gase zum Leuchten.

Bei der Untersuchung der Metallspectren in Flammen, im Flammenbogen, im Funken liegen die Verhältnisse, unter denen die Lichtemission stattfindet, fast unübersehbar verwickelt. In der Flamme kann man wohl durch Verwendung des Gouy-Ebert'schen Zerstäubers die Mengen des leuchtenden Metalles konstant erhalten oder in messbarer Weise verändern, das Leuchten ist aber teils durch chemische Prozesse bedingt (eine Chemiluminescenz), teils durch die Temperaturerhöhung. Im Flammenbogen ändert sich zwar mit veränderter Intensität des Stromes nicht die Temperatur der Kohlen, die gleich der Verdampfungstemperatur des Kohlenstoffes ist, wohl aber die Temperatur des Flammenbogens selbst und damit das Emissionsvermögen der eingeführten Substanz, ferner nimmt mit der Intensität des Stromes die Menge der verdampfenden Substanz zu. An verschiedenen Stellen des Flammenbogens ist nicht nur die Temperatur eine verschiedene,

sondern es finden auch verschiedene Arten der Erregung statt. Beim Funken endlich ändert sich bei Veränderung der Funkenstrecke, bei Einschaltung von Kapacitäten etc. die Intensität der Erregung des Metaldampfes, die Temperatur und die Menge des Metaldampfes, die Art der erregenden Schwingungen. Ganz besonders kompliziert werden die Verhältnisse, falls als Elektrizitätsquelle ein Inductorium dient, das in der einen oder anderen Art mit Belegen einer Batterie verbunden ist, indem hier auf eine erste starke Entladung eine ganze Schaar anderer schwächerer folgt und neben dem Funken noch eine Aureole vorhanden ist. Man kann in gewisser Hinsicht in Bezug auf die Entladungsvorgänge das Inductorium als eine Influenzmaschine auffassen, die mit einer grossen galvanischen Batterie verbunden ist.

Einfacher und leichter zu übersehen sind die Verhältnisse in Entladungsröhren bei Anwendung der Influenzmaschine. Hier erhalten wir bei konstantem Druck die Zahl der erregten Teilchen konstant. Setzen wir die Röhren aus verschiedenen weiten Teilen zusammen, so ist in ihnen die Erwärmung, d. h. die Energieabgabe auf der Längeneinheit nahe die gleiche; die Energieabgabe pro Gewichtseinheit, also auch pro Molekül, ist umgekehrt proportional dem Querschnitt der Röhre. Aus der abgegebenen Energie können wir die mittlere Temperaturerhöhung des Gases wenigstens der Grössenordnung nach schätzen. Da bei Einschaltung von Funkenstrecken und gleichbleibender durchgehender gesamter Elektrizitätsmenge die Wärmeentwicklung unter bestimmten Umständen nicht sehr von der eingeschalteten Funkenstrecke abhängt, so ist in ihnen die bei jeder Entladung abgegebene Energiemenge umgekehrt proportional der Zahl der Funken; wir können also durch Einschaltung von immer grösseren Funkenstrecken in einen gegebenen Stromkreis, also bei Verminderung der Zahl der Funken, die bei jedem einzelnen Funken abgegebene Wärmemenge und damit die durch jeden einzelnen bewirkte Temperaturerhöhung ganz ausnehmend steigern, vor allem auch, wenn wir Leydener Flaschen anhängen.

Durch die neuen Untersuchungen über schnelle elektrische Schwingungen und die Erregbarkeit der Gase durch dieselben können wir in bestimmter Weise die Art der Anregung verändern und dem Gas Erregungen bestimmter Form und wechselnder Intensität zuführen.

Die einfachsten Verhältnisse haben wir in gewisser Hinsicht, wenn wir einer Entladungsröhre die Schwingungen am Ende eines überbrückten Lecher'schen Drahtsystemes zuführen. Die Periode der von aussen kommenden Schwingungen, die sehr schwach gedämpft sind, ist eine durch die Dimensionen des Systems gegebene. Ihre Amplitude und ihre Wirksamkeit lässt sich durch Vergrössern der primären Funkenstrecke verändern. Verbindet man die Condensatorplatten des Endcondensators nicht mit Electroden im Rohr, sondern stellt dieselben so auf, dass die Axe des Entladungsrohres parallel der Axe des Condensators steht, so kann man durch Annähern und Entfernen der letzteren die Stärke der Anregung in weiten Grenzen verändern.

Die Energie jeder einzelnen der erregenden Schwingungen ist im letzteren Falle eine ausnehmend kleine.

Zu beachten ist, dass sicherlich in den engen und weiten Teilen eines Entladungsrohres lokale Schwingungen von ganz verschiedener Periode entstehen, die auf die Entwicklung der Spectren von grossem Einfluss sein können. Es steht dies im Einklang mit den Ergebnissen von Versuchen an Drähten, in denen sich auch solche lokale Schwingungen ausbilden. In der That ist der Abstand der Schichten in weiten Röhren viel grösser als in engen und dürfte wohl aller Grund vorliegen, dieselben als das Resultat stehender Wellen anzusehen, die in dem Gase auftreten.

Vor allem muss man bei der Lichtemission sorgfältig unterscheiden, zwischen höherer Temperatur und stärkerer Erregung. Es kann die Intensität der Erregung sehr wesentlich wachsen, ohne dass doch die Temperatur sehr starke Steigerungen aufweist, da wir es häufig mit Luminescenzphänomenen zu thun haben. Lassen wir an Stelle von Entladungen ohne Condensatoren solche mit Condensatoren treten, so ändern wir primär die auf die Gasmoleküle übertragenen Energiemengen und sekundär erst die Temperatur, die durch Strahlung ausgesandte Energie kann dabei sehr viel grösser sein, als der Temperatur entspricht und zwischen den einzelnen Formen der strahlenden Energie können die allergrössten Unterschiede bestehen, da eben die ganze Art der Erregung eine verschiedene sein kann.

Bei der Anregung durch das Licht haben die erregenden Schwingungen kleine Amplituden, ihre Schwingungsdauern sind aber wie z. B. bei der Erzeugung der Fluorescenz von derselben

Grössenordnung wie diejenigen der ausgesandten Schwingungen. — Bei der Erregung durch Entladungen sind es, wenn man die Schichten als Interferenzflächen stehender Schwingungen betrachtet, Schwingungen mit einer Schwingungszahl $n = 3 \cdot 10^{10}/\text{sec}$.

Verbinden wir die Electroden mit einem Inductorium, oder hängen Condensatoren an, so sind die erregenden Schwingungen primär von viel grösserer Schwingungsdauer oder Wellenlänge. Dasselbe ist der Fall, wenn wir das Lecher'sche Drahtsystem verwenden, wobei freilich nicht ausgeschlossen ist, dass diese ursprünglichen langen Wellen sich im Rohr in kurze Wellen transformieren. Hierfür spricht das Auftreten von Schichten in Entladungsröhren, die in dem Hochfrequenzfeld des Lecher'schen Drahtsystems sich befinden. Analogien finden sich zahlreich in der Akustik.

Arbeiten über die Spectra von Metallen und deren Verbindungen in der Flamme, dem Flammenbogen im Funken, liegen in sehr grosser Zahl vor, dagegen fehlen solche über die Spectra dieser Substanzen in Entladungsröhren noch fast gänzlich.

Zu erwähnen wären u. a. diejenigen von Ciamician, diejenigen von Lockyer, der aber nur die Spectra von wenigen besonders leicht flüchtigen Metallen untersuchte und von A. Michelson, der die in Entladungsröhren sich entwickelnden Cadmiumlinien, Quecksilberlinien etc. zu metrologischen Bestimmungen benutzte.

Bei den Anordnungen aller dieser Forscher waren die Electroden direkt in das Entladungrohr eingeschmolzen. Dadurch wurden aber schon bei den relativ leicht flüchtigen Metallen, wie Natrium und Kalium, die Beobachtungen schwer durchführbar, da die Röhren an der Einschmelzstelle leicht springen.

Während ferner durch eine Reihe ganz vorzüglicher Arbeiten die Wellenlängen der einzelnen in Spectren auftretenden Linien mit grosser Genauigkeit festgestellt und wichtige Beziehungen zwischen diesen Wellenlängen aufgefunden sind, so mangeln über die Bedingungen, unter denen die verschiedenen Spectra auftreten, noch vielfach systematische Untersuchungen.

B. Unterschiede in den Spectren.

Oft ist ein Unterschied zwischen den Spectren des Funkens und des Flammenbogens vorhanden. Bei Mg, Ca, Sr, Ba ist er

relativ gering und betrifft hauptsächlich die verschiedene Intensität einzelner Linien. Bei Zn, Cd, Hg aber sind die Unterschiede ausnehmend gross, so dass die stärksten Linien des einen Spectrums dem anderen fehlen. Im Bogenspectrum dominieren die Triplets, im Funkenspectrum treten sie stark zurück. Ob der Unterschied nur an der Temperatur liegt, oder ob im Inductionsfunken den Schwingungen Zwang angethan wird, lassen Kayser und Runge dahingestellt. Vgl. hierzu u. A. Liveing und H. Kayser und C. Runge Wied. Ann. 43 pag. 387, 1891.

Eine Entscheidung in dieser Richtung lässt sich aus Versuchen in Entladungsröhren gewinnen. Besteht ein Entladungsröhr aus einem engen und einen weiteren Teil, die durch ein konisches Stück verbunden sind, so ist im Allgemeinen die Anregung in beiden verschiedenen Teilen eine ähnliche, im engen Teile ist sie nur stärker als im weiten. Ist nun bei beiden Teilen ein Linienspectrum zu sehen und treten im engen Teile Linien auf, die im weiten fehlen, so ist dies ein Zeichen dafür, dass hauptsächlich die Stärke der Erregung eine Rolle spielt und nicht die Form der Anregung. Treten neben dem Linienspectrum in den beiden Teilen in ihnen noch wesentlich verschiedene Spectraltypen auf, so können diese entweder durch eine verschiedene Art der Anregung bedingt sein, oder aber durch Aenderungen im Bau der Moleküle.

Bei Zink und Cadmium konnten wir nachweisen, dass bei konstantem Dampfdruck das Linienspectrum des Cadmiums in dem weiten Teil ganz allmählich in dasjenige im engen Teil übergeht, indem zu den in dem weiten Teil sichtbaren Linien, die dem Flammenbogenspectrum entsprechen, im engen Teil die dem Funkenspectrum entsprechenden sich zugesellen.

Hier würden also die neu hinzukommenden Linien einer stärkeren Erregung ohne Aenderung in der Structur des schwingenden Gebildes entsprechen.

Für die Zusammenfassung und richtige Gruppierung der in den Spectren auftretenden Linien in Gruppen, wie sie sich für die Dublets und Triplets ohne weiteres ergibt, ist eine systematische Untersuchung der in den verschieden weiten Teilen des Rohres auftretenden Linien von grosser Bedeutung, da sich wahrscheinlich die bei stärkeren Erregungen auftretenden Linien den bei niedrigeren vorhandenen als Oberschwingungen zuordnen. Zu ahn-

lichen Resultaten dürfte eine Vergleichung der Spectra in den verschiedenen Schichten des Kathodenlichtes und des positiven Lichtes führen.

Aenderungen im Bau der Moleküle treten sicher bei zwei- und mehratomigen Gasen ein, wo durch die starke Energiezufuhr im engen Teil die Moleküle zerfallen und die Atome zum Leuchten gebracht werden, während im weiten Teil die unzerlegten Moleküle leuchten.

Aber auch bei einatomigen Gasen ist denkbar, dass durch die bei einer jeden Entladung zugeführte Energie der Bau der Moleküle und Atome resp. die Beziehungen zwischen deren materiellen Teilen und den die Lichtemission vermittelnden, den Aetherhüllen oder Valenzladungen so verändert wird, dass im weiteren Verlauf der Entladung die ausgelösten Bewegungen ganz andere sind als am Anfang. Dieser Einfluss der Erregung ist im Allgemeinen um so grösser, je stärker die Erregung selbst ist.

Eine wirkliche Temperatursteigerung des Gases ist aber während jeder einzelnen Entladung durch eine Umwandlung der zunächst erzeugten intramolekularen Energie in translatorische kaum anzunehmen.

Mannigfache Versuche haben ergeben, dass die Zeitdauer einer Entladung kleiner als 10^{-6} Sek. sein kann. Wir wollen sie etwa 10^{-7} Sek. setzen. Im Mittel ist für zahlreiche Gase die Geschwindigkeit bei 0° $5 \cdot 10^4$ cm, die mittlere Weglänge l bei Atmosphärendruck $l = 10^{-5}$ cm, bei dem Druck in Entladungsröhren von 10^{-3} mm und $l = 10^{-2}$ cm. Die Zeit zwischen 2 Zusammenstößen ist dann $10^{-2}/5 \cdot 10^4 = 2 \cdot 10^{-7}$ Sek. Diese Zeit ist etwa ebenso gross wie die Gesamtdauer der einzelnen Entladung. Es findet also während derselben nur ein Zusammenstoss statt, bei dem keine grosse Transformation von intramolekularer Energie in translatorische stattfinden, also keine grosse Temperatursteigerung eintreten kann.

Eine Aenderung im Bau, also auch eine besondere Art der Anregung müssen wir in den Fällen annehmen, wo Spectra von ganz verschiedenem Charakter bei Aenderung der Intensität der erregenden Ursache etwa in den verschieden weiten Teilen oder in demselben Teil des Entladungsrohres auftreten.

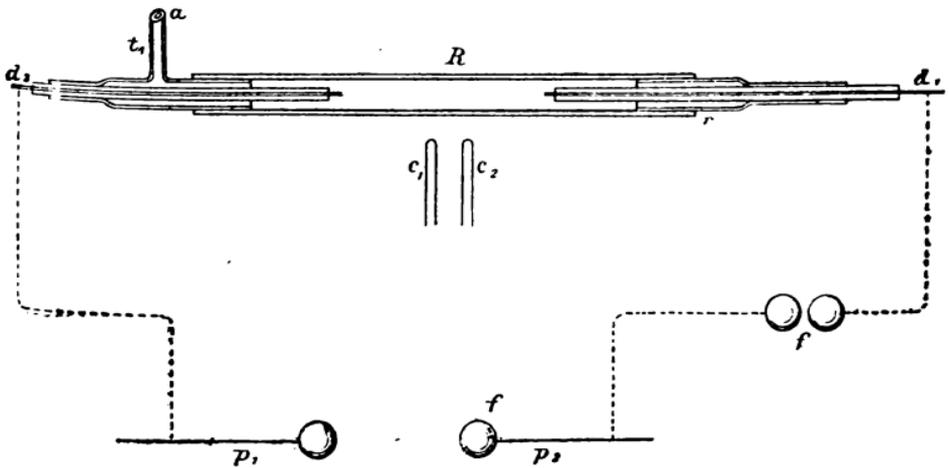
Der auffälligste Unterschied besteht darin, dass im weiten Teil ein Banden-Spectrum, im engen Teil ein Linien-Spectrum

auftritt, entsprechend der Umwandlung der Moleküle in Atome. Aber auch bei einatomigen Gasen zeigen sich grosse Differenzen im Charakter der Spectra bei verschiedener Erregung, so, wie wir unten sehen werden, bei Natrium, Kalium, Zink, Cadmium und vor allem bei dem Quecksilber. Da das letztere der Untersuchung besonders leicht zugänglich ist, so sind hier auch die Veränderungen schon früher, vor allem von Eder und Valenta am ausgiebigsten untersucht und je nach den Umständen die mannigfachsten Spectralerscheinungen gefunden worden.

Eine ganz andere Art der Anregung ist ferner anzunehmen, wenn bei einatomigen Gasen breite, den Fluorescenzbanden entsprechende Banden auftreten; hier dürfte wirklich eine der letzteren entsprechende Lichtemission vorhanden sein.

C. Erzeugung von Metallspectren in verdünnten Metalldämpfen.

Zur Erzeugung von Metallspectren in einem Entladungsrohr dienten die folgenden zwei Anordnungen:



I. In das eine Ende einer je nach den Umständen verschiedenen weiten Röhre R aus schwer schmelzbarem Glas wurde ein Rohr aus weichem Glase, in das andere Ende ein Stück t_1 gekittet. Durch a stand t_1 mit der Quecksilberpumpe in Verbindung. In d_1 und d_2 waren bis zur Spitze mit Glasröhren umgebene Metalldrähte eingekittet. Bei manchen Versuchen wurde R durch Ausziehen an einer Stelle zu einem Capillarrohr verengt.

In das Rohr R brachte man vor dem Einkitten von d_1 das zu untersuchende Metall. Je nach der Art der in Betracht kom-

menden elektrischen Erregung konnten folgende Schaltungen vorgenommen werden:

1) Der von dem einen Pol p_2 der Influenzmaschine kommende Strom ging durch ein Funkenmikrometer f , den Draht d_1 , das Gas in R , den Draht d_2 zu dem anderen Pol der Maschine p .

2) Manchmal bildeten die Drähte d_1 und d_2 die Enden eines überbrückten oder nicht überbrückten Lecher'schen Drahtsystems.

3) Sollten besonders schwache Erregungen verwandt werden, so wurden die Endcondensatoren des Lecher'schen Systems in die durch c_1 und c_2 angedeutete Stellung gebracht. Durch Annähern und Entfernen derselben von dem Rohr, durch Ueberbrücken des Systems, durch Verschieben der Brücke konnte die Stärke der Erregung verändert werden.

In diesem Fall waren natürlich die Drähte d_1 und d_2 verbunden.

Dieselbe Anordnung kann man auch verwenden, um Spectra bei Längsdurchsicht zu untersuchen. Dann kittet man das Rohr R in ein weiteres T-Stück ein, dessen einer Arm durch eine planparallele Glas- oder Quarzplatte verschlossen ist, und in dessen seitlichen Schenkel in passender Weise der Zuleitungsdraht eingekittet wird. Bei dieser Anordnung ist störend, dass nicht nur die von den leuchtenden Metaldämpfen ausgehenden Strahlen in den Spectralapparat gelangen, sondern auch aus dem nicht erhitzten Teil solche des neben den letzteren in dem Rohr befindlichen Gases. Dieser Missstand lässt sich vermeiden, wenn man die mit den Polen der Maschine verbundenen Electroden seitlich an die erhitzten Wände anlegt; eventuell kann man letztere als Enden des Lecher'schen Drahtsystems benutzen.

Die eben beschriebene Anordnung ermöglicht, bei Anwendung der Influenzmaschine als Elektrizitätsquelle die Spectra der verschiedenen Substanzen unter genau bestimmten und in übersehbarer Weise veränderlichen Bedingungen zu untersuchen, indem durch Veränderung des Druckes, der Rohrweite, der Funkenstrecke und Einschalten von Leydener Flaschen die bei jeder Entladung zugeführte Energiemenge wechselt.

Bei der Durchführung unserer Versuche unterstützten uns wesentlich die Beobachtungen von Kahlbaum über die Verdampfbarkeit verschiedener Metalle im Vacuum und unsere eigenen über das Verhalten verdünnter Gase, die von Leitern umgeben

sind, unter dem Einfluss von elektrischen Entladungen und Schwingungen.

In Bezug auf den letzteren Punkt beschränken wir uns auf die Mitteilung der speziell bei den vorliegenden Versuchen in Betracht kommenden Thatsachen.

Das Rohr R wird erhitzt, während d_1 und d_2 mit der Maschine verbunden sind und keine Funkenstrecke eingeschaltet ist. Die Entladung geht dann von d_1 im Gase bis zur erhitzten Stelle, dort tritt sie in das heisse Glas, strömt in diesem bis an die Stelle, wo das Glas wieder kalt ist und dann durch das Gas nach d_2 . An der heissen Stelle ist das Gas dunkel. Schaltet man eine Funkenstrecke ein, so leuchtet der Metalldampf in seiner spezifischen Farbe; die Oscillationen, die durch den eingeschalteten Funken erregt werden, dringen hierbei nicht in das leitende Glas den Leiter ein, oder doch nur in geringem Masse und erregen den Metalldampf zum Leuchten.

Liegen in einem Entladungsrohr Metallstücke, so biegt die positive Lichtsäule um dieselben um und ist von ihnen durch einen dunklen Raum geschieden: derartige Schirmwirkungen des Metalls sind mannigfach so von H. Ebert und E. Wiedemann und u. a. neuerdings von Paalzow und Neesen beschrieben worden.

Ist an einer Stelle die Wand auf einen grösseren Teil des Umfanges mit Metall beschlagen, so zeigt dort bei passender Entladungsform der Metalldampf die Farbe der dritten Kathodenschicht, wie sie in Wied. Ann. 57 p. 456 1896 beschrieben ist.

II. Zur Untersuchung der Metallspectra in den verschiedenen Teilen der Entladung, d. h. den verschiedenen Kathodenschichten und der positiven Lichtsäule diente eine Wied. Ann. 57 p. 454 1896 beschriebene Anordnung. Bei derselben befindet sich eine, Stücke des Metalles enthaltende ausgepumpte Kugel zwischen 2 Drahtnetzplatten, die dieselbe nicht ganz berühren. Verbindet man die Platten direkt mit der Maschine und erhitzt, so erhält man die typischen Entladungserscheinungen.

D. Resultate an Spectren.

a) Metallspectra.

1) Natrium.

Wenig Dampf, also kleine Dichte, schwache Erregung: einzelne Linien, starke Erregung: die Zahl der Linien nimmt zu.

Grössere Dichte, schwache Erregung: neben den Linien kontinuierliches Band 535—480.

Grössere Dichte, starke Erregung, das Band tritt zurück, die Linien werden intensiver¹⁾.

Bei viel Dampf und relativ schwachen Erregungen tritt vor allem auf: die D-Linie und ein kontinuierliches Band 535—480, die anderen Natriumlinien sind schwach, bei zunehmender Stärke der Erregung durch grössere eingeschaltete Funkenstrecken entwickeln sich vor allem die roten und die grünen Linien, die Farbe des Dampfes geht aus orange in grün über.

Bei sehr starken Erregungen, wie sie eine eingeschaltete Flasche giebt, verschwindet das grüne Band. Man sieht bei Einschalten der Funkenstrecke plötzlich an Stelle des Bandes die im Grün gelegenen Linien treten.

Ein Vergleich der Spectra im engen und weiten Teile des Rohres zeigt, dass in dem engen die Bande weit schwächer ist als in dem weiten, die Erregung ist auch weit stärker.

2) Kalium.

Neben den Linien tritt bei viel Dampf und schwachen Erregungen (eine kleine Funkenstrecke muss eingeschaltet werden, damit bei der zur Dampfbildung nötigen Erwärmung überhaupt eine Entladung durch das Gas und nicht allein durch das Glas geht) neben den Linien hell ein rotes Band 665—625 auf. Nimmt die Dampfmenge ab, so verschwindet das rote Band, ebenso bei starken Erregungen.

So lange das Band nicht auftritt, ist die Farbe des Kaliumdampfes gelblich-rot, die stets vorhandene D-Linie wirkt dabei mit; sobald das Spectrum die rote Bande zeigt, wird die Farbe des Bandes rot-braun. Vielleicht ist auch noch eine Bande im Grün vorhanden.

3) Lithium.

Lithium gab keine Resultate. Das Glas wurde durch dasselbe in hohem Grade angegriffen.

4) Quecksilber.

Aus unseren Versuchen ergiebt sich allgemein in noch schär-

1) Ueber die eigentümlichen Spectren bei Erregung durch die Lichtstrahlen, also die Fluorescenzspectren vgl. Wied. Ann. 57 447 1896.

ferer Form, als aus denen von den Herren Eder und Valenta, das folgende Resultat:

Niedrige Temperatur, also kleine Dichte, schwache und stärkere Erregung: das gewöhnliche Linienspectrum. Grosse Dampfdichte, schwache Erregung: continuierliches Band im Grün von 560—475, und die gewöhnlichen Linien mehr oder weniger stark.

Grosse Dampfdichte, stärkere Erregung: continuierliches Band im Grün und aus Linien sich aufbauende Banden von Eder und Valenta. Grosse Dampfmenge, sehr starke Erregungen: linienreichstes Spectrum von Eder und Valenta. Das letztere scheint also nicht mit dem gewöhnlichen Linienspectrum zusammenzuhängen.

Im Einzelnen wurden folgende Versuche angestellt.

A. Das Quecksilber befand sich zunächst in einem 1,5 cm weiten und 15 cm langen Rohr, in dessen Enden Platinelectroden eingeschmolzen waren; es wurde in einem Eisenkasten erhitzt, in dessen einer Seite sich ein Glimmerfenster befand.

Bei niederen Temperaturen, also kleinen Dichten, ist nur das Linienspectrum zu sehen. Bei höherer Temperatur, also grösserer Dichte, gesellt sich dazu das continuierliche Band im Grün, das bei Einschaltung von Funkenstrecken schwächer wird, während die Linien an Intensität zunehmen. Je höher die Temperatur, je grösser die Dichte, um so mehr nimmt die Entladung folgende Form an: Der Teil an der Anode ist schmal, sehr hell und breitet sich nach der Kathode zu einer fast die ganze Röhre erfüllenden Lichtmasse aus. Die Kathode ist von einem nach der Anode zu geschlossenen Hohlzylinder umgeben, in den das von der Anode kommende Lichtbündel noch ein Stück hineinragt.

In dem der Anode anliegenden Teile sind die Hg-Banden, wie sie Eder und Valenta beobachtet haben, zu sehen.

Macht man durch stärkeres Erhitzen die Dichte immer grösser, so wird das an der Anode befindliche Lichtbündel immer länger. Wird das Glas zuletzt gut leitend, sodass die Entladung direkt zu ihm übergeht, so genügt die Einschaltung einer kleinen Funkenstrecke, um das Gas wieder zum Leuchten zu bringen. Bei ganz kleiner Funkenstrecke ist das Lichtbündel, das dann die ganze Röhre durchsetzt, blau gefärbt. Die Eder'schen Banden treten ausnehmend schön auf. Bei einer etwas grüneren Funkenstrecke, durch die freilich auch die ganze Entladungsform

verändert wird, wie sich an dem Aussehen der Erscheinung zeigt, verschwinden die Banden und nur das Linienspectrum bleibt übrig.

B. Das Quecksilber befindet sich in einem gewöhnlichen, aus einem weiten und einem engen Teile bestehenden, Geissler'schen Rohr.

Bei grösserer Dampfdichte und schwacher Erregung ist im weiten Teile das grüne Band, im engen Teile dagegen fast nur das Linienspectrum zu sehen, während das Band nur schwach angedeutet ist. Bei Einschaltung von Funkenstrecken oder bei kleiner Dampfmenge, wo in beiden Rohrteilen das Linienspectrum vorhanden ist, treten im engen Teil zu den Linien im weiten Teil einzelne hinzu, andere verschwinden aber.

Bei grossen Funkenstrecken ist vor allem im weiten Teil die rote Linie 6152 zu sehen, weniger hell im engen Teil.

Bei sehr starker Erregung durch zugeschaltete Leydner-Flasche tritt im weiten Teil das gewöhnliche Linienspectrum auf, im engen Teil dagegen das von Eder und Valenta beschriebene Linienspectrum, dessen Charakter so vollständig von dem gewöhnlichen abweicht, dass es wohl kaum anzunehmen ist, dass es sich aus demselben entwickelt hat. Einzelne der im weiten Teil stark entwickelten Linien sind im engen Teil relativ schwach, vor allem solche in Grün.

C. Kugel zwischen den Endcondensatorplatten bei continuierlichem Stromdurchgang: Bei dem Quecksilber tritt ausser den Linien 5790,5 und 5769,4, 5460,97 und 4358,6 noch das continuierliche Band im Grün auf, das sich etwa von $\lambda = 5600$ bis $\lambda = 4750$ erstreckt und sein Maximum bei $\lambda = 5300$ hat. (Das continuierliche Band hat auch E. Warburg, Wied. Ann. 40 pag. 14, 1880 beobachtet, als er durch Quecksilberdampf den Strom einer grossen galvanischen Batterie schickte.)

An der Kathode ist das Linienspectrum hell, die Bande weniger hell, im Inneren der Kugel also auf der positiven Lichtsäule, die grün erscheint, ist umgekehrt das Band heller, die Linien schwächer.

Bei starker Erhitzung der Kugel, sodass möglichst viel Dampf vorhanden war, verschwinden in dem positiven Licht die Linien und es bleibt nur das nach dem rot und blau sich mehr und mehr ausdehnende Band übrig. An der Kathode sind die Linien zu sehen. An der Anode tritt intensives gelbes Natriumlicht auf.

Treten gleichzeitig das kontinuierliche Band und das Linienspectrum auf, so sind die Linien absolut scharf, das Band entsteht also nicht durch Verbreiterung der Linien.

D. Wirkung von Oscillationen. 1) Die Platten stehen weit von der Kugel ab, die Drähte sind unüberbrückt. Es treten auf, die eben erwähnten Quecksilber-Linien, sowie das grüne kontinuierliche Band.

2) Die Drähte sind überbrückt, die Bande ist ausnehmend schön ausgebildet.

E. Der Dampf wird in einem Rohr, wie Fig. 1 zeigt, untersucht.

a) Die Drähte sind an den Enden eines Lecher'schen Systems angeschlossen. Mit Brücke tritt das Band auf, ohne Brücke fast nur Linien.

b) Bei direkter Einschaltung des Rohres in den Stromkreis ist bei starker Dampfentwicklung die Bande zu sehen, sie verschwindet bei Einschaltung einer Funkenstrecke.

c) Die Condensatoren werden seitlich vom Rohr aufgestellt.

Stehen c_1 und c_2 nahe am Rohr und ist wenig Dampf vorhanden, so sieht man zwischen c_1 und c_2 stets nur die Linien, an den schwächer erregten Stellen seitlich von c_1 und c_2 das Band. Entfernt man c_1 und c_2 von dem Rohr, so entwickelt sich auch zwischen c_1 und c_2 das Band. Dasselbe kann man auch, falls c_1 und c_2 nicht gar zu nahe dem Rohr stehen, durch stärkere Dampfentwicklung erzielen.

5) Cadmium.

Der Dampf ist ohne eingeschaltete Funkenstrecke in einem ca. 1,6 cm weiten Rohr grün, in der Nähe des Metalles mit einem Stich ins rötliche. Beim Einschalten von Funkenstrecken wird er intensiv blau, die Intensität der blauen Linien wächst, gleichzeitig treten auch Banden im Blau und Violett auf.

Verwendet man statt der directen Entladungen Oscillationen, so ist das Licht rötlicher.

In verschieden weiten Teilen desselben Entladungsrohres untersucht, zeigt Cadmium im weiteren Teil A mehr grün, im engen Teil B mehr blau, hier treten auch die blauen Banden mehr hervor.

Bei Einschaltung von Funkenstrecken tritt 5378,3 und 5337,3, selbst wenn in A keine Spur derselben zu sehen ist, in B sehr

hell hervor. Daraus folgt, dass diese 2 Linien, die wie im weiten Teil des Rohres, also bei schwacher Erregung auch im Flammenbogen fehlen, während sie im Funken, wie im engen Teil zu sehen sind, nicht einer anderen Art der Erregung ihren Ursprung verdanken dürften, als die anderen Linien des Cadmiumspectrums. In beiden Teilen sind hier auch die blauen Banden schön zu sehen.

Bei Anwendung reiner Oscillationen (die Condensatorplatten stehen seitlich vom Rohr) ist die Farbe im engen Teil grün-blau, im weiten Teil rein grün. Die gewöhnlichen Linien treten auf, im engen Teil deutlich die Banden, im weiten schwach. Die zwei Linien bei 5378,8 und 5337,3 sind manchmal im engen Teil zu sehen.

Von besonderem Interesse sind Untersuchungen über Spectren der ersten und dritten Glimmlichtschicht sowie des positiven Lichtes, wie sie sich bei der Wied. Ann. 57 p. 454 beschriebenen Anordnung ergeben.

Zink.

Ausser den bekannten Spectrallinien haben wir wie beim Cadmium Banden im Violett aufgefunden.

Bei schwacher Erregung ohne Flasche sind nur Linien zu sehen, bei Einschaltung von Funkenstrecken auch noch die Banden. Mit Flasche bei bestimmter Funkenstrecke treten die Banden am schönsten auf, bei Vergrösserung und Verkleinerung werden sie schwächer, sie sind aber selbst bei den stärksten Funken zu sehen.

Ohne Funkenstrecke ist der Dampf in einem ca. 1,6 cm weiten Rohr rot, mit solchen blau, er leuchtet um so tiefer blau, je grösser die Funkenstrecken sind. Auch hier treten die Banden im violett auf.

Eine Verengung wirkt in demselben Sinne wie eine eingeschaltete Funkenstrecke.

Auch beim Zink ändern sich die Linien beim Uebergang aus dem weiten in den engen Teil und ebenso sind dieselben in den verschiedenen Kathodenschichten, sowie der positiven Lichtsäule höchst verschieden.

Zum Vergleich des Verhaltens der Banden beim Zink wurden zwei Cd und Zn enthaltende Röhren unmittelbar übereinander in horizontaler Lage befestigt, hinter einander geschaltet und wäh-

rend die Entladung durch beide gleichzeitig ging, das Spectrum untersucht.

Die Banden des Zinkes sind viel breiter und verwaschener als diejenigen des Cadmiums. Die nahe gleiche Lage der Banden bei Zn und Cd hat ihr Analogon in dem entsprechenden Verhalten der Linien.

Da die Banden bei Zink viel breiter als bei Cadmium und viel heller sind, so erklärt sich ohne weiteres die intensiv blaue Färbung des Dampfes.

b) Verbindungsspectra.

Die oben beschriebenen Methoden eignen sich auch zur Untersuchung von Verbindungsspectren. Die Beobachtung derselben in der Flamme oder im Funken leidet ausser den früher erwähnten theoretischen Bedenken vor allem an dem Uebelstand, dass es fast unmöglich ist, die chemischen Prozesse zu übersehen, die sich innerhalb der Verbindung, mit den Flammenbestandteilen, mit dem Sauerstoff der Luft abspielen. Dies dürfte auch der Grund sein, warum gerade dieses so wichtige Gebiet in der letzten Zeit so wenig bearbeitet worden ist. Diese Störungen sind zum grossen Teil vermieden, wenn man die Substanzen im Entladungsrohr untersucht, vor allem in sehr weiten Röhren und unter dem Einfluss schwacher Oscillationen, in welchem letzterem Fall die Temperatur auch eine niedrige bleibt.

Wir haben eine Reihe von Verbindungsspectren untersucht, und sind dabei auf eine Art von Spectren gestossen, die schon früher gesehen, aber nicht besonders beachtet worden ist. Sie bestehen aus einem helleren continuierlichen Band, über das sich einzelne, relativ dunklere Streifen überlagern, resp. aus dem sich einzelne hellere Streifen abheben. Die dunklen wie die hellen Streifen sind breit, nicht scharf begrenzt. Die Breite und Zahl ist bei verschiedenen Substanzen verschieden. Sie erinnern an die Interferenzstreifen bei Krystallplatten in teilweise polarisiertem Licht bei spectraler Zerlegung. Wir wollen sie gestreifte Banden nennen, sie stehen den cannellierten Banden gegenüber. Ihr besonderer Bau deutet natürlich auf besondere Leuchtbewegungen in den Molekülen hin. Von bekannteren Spectren gehört hierher das Verbindungsspectrum des Quecksilberchlorids und -bromids. Ganz analog gebaut ist diejenige des Quecksilberjodids.

Vorläufig wurden untersucht:

Chlorcadmium: Continuirliches Spectrum von 630 bis in das blau hinein, zeigt keine Maxima und Minima.

Bromcadmium: Continuirliches Spectrum mit viel grün und blau und wenig rot.

Jodcadmium, hellweiss mit einem Strich ins blaue, continuierliches Spectrum im rot, gelb-grün intensiv bis 510, schwach bis 470 mm. Im Rot tritt aber bei 632—620 ein dunkler Streifen auf, im gelb ist ein schwaches Minimum im continuierlichen Spectrum.

Neben den Banden sah man bei dem Cadmiumjodid einzelne Cadmiumlinien.

Chlorblei: Leuchtet hell-grün-blau, zeigt von 575—480 ein Streifenspectrum mit einem Helligkeitsmaximum bei 620.

Jodblei: Continuirliches Band intensiv von 575—480, dann schwach bis 455, kein Streifenspectrum.

Bei Chlorblei tritt besonders bei Einschalten von Funkenstrecken, bei Jodblei stets sehr hell eine Linie bei 438 mm auf.

Zinkchlorid: Leuchtet hellweiss, continuierliches Spectrum wenig rot und gelb, sehr hell im grün, ziemlich hell im blau. Bei Einschaltung von Funken treten die zuerst nur schwachen Ziuklinien intensiv hervor.

E. Zusammenstellung der Spectraltypen.

An der Hand der zahlreichen älteren und neueren Beobachtungen von anderen und den unsrigen über Electroluminescenz und Fluorescenz lassen sich verschiedene Arten von Spectren bei den Gasen unterscheiden, die auch, da sie nicht in einander übergehen, verschiedene Ursachen haben; diese sind gegeben entweder durch einen verschiedenen Bau der schwingenden Teile, resp. Atome und Moleküle, oder durch eine andere Art der Anregung.

I. Continuirliche Banden ohne Maxima und Minima, die selbst wieder verschiedenen Ursprungs sind.

a) Sie entstehen aus Linienspectren durch deren Verbreitung.

b) Sie treten unabhängig von Linienspectren auf, neben scharfen Linien sind sie als breite Banden sichtbar.

A) Bei einatomigen Gasen und zwar:

1) bei Electroluminescenz bei Hg im Grün, Na im Grün, K im Rot und vielleicht beim Zink und Cadmium im Blau und Violett bei viel Dampf und schwachen Erregungen.

2) Bei Fluorescenz im Fluorescenzlicht von Natrium und Kalium.

B) Bei mehratomigen Gasen.

Die electroluminescierenden organischen Dämpfe zeigen durchweg kontinuierliche Banden, wenn auch an verschiedenen Stellen des Spectrums; nur hier und da scheint eine Andeutung von Discontinuitäten vorhanden zu sein. Es ist dies doppelt zu beachten, da nach den Versuchen von Pauer die Dämpfe ganz discontinuierliche Absorptionen zeigen.

In den unter b) zusammengefassten Fällen haben wir es wohl mit einer Luminescenz, die erzwungenen Schwingungen entspricht, zu thun.

II. Continuirliche Banden mit einzelnen breiten relativen Maxima und Minima. Die Minima würden Absorptionsminimais, also Transparenzmaximis entsprechen. Die Intensitätskurve stellt eine über die Horizontale erhobene Wellenlinie dar.

Diese Spectralform ist gewiss mit I b) nahe verwandt, da einzelne Verbindungen solche Maxima und Minima zeigen, nahe verwandte aber nicht.

Ein Fall mit einem solchen Minimum ist bei Cd J₂ vorhanden, wo im Rot ein höchst ausgesprochenes Minimum auftritt; die analogen Verbindungen Cd Br₂ CdCl₂ u. s. f. zeigen keine solchen Minima.

Zahlreiche Maxima und Minima treten bei PbCl₂, sie fehlen bei PbBr₂, PbJ₂. Ebenfalls Maxima und Minima sind vorhanden bei den Verbindungen HgCl₂, HgBr₂, HgJ₂ u. a. m.

Sie scheinen ferner beim Sauerstoffspectrum, das Schuster beschrieben hat, aufzutreten, ferner im roten und gelben Teil des Luftspectrums und wohl auch sonst noch.

III. Spectren mit cannellierten Banden. Sie sind sehr verbreitet und kommen wahrscheinlich in vielen Fällen, aber nicht immer, den Molekülen zu. Ausser bei (CN)₂, N₂ etc. sind sie wahrscheinlich vorhanden im Natriumfluorescenzspectrum, beim Quecksilberbandenspectrum, beim Cd und Zn-Bandenspectrum. Es ist sehr überraschend, dass sie sowohl bei ein- wie bei mehratomigen Gasen auftreten.

IV. Linienspectren, die stets bei relativ starker Erregung auftreten; soweit bisher bekannt, kommen sie den Atomen zu.

Zudem scheinen hier in einzelnen Fällen zwei verschiedene Linienspectren vorhanden zu sein, so beim Quecksilber (vgl. oben)

F. Astrophysikalisches.

Die Beobachtung der Spectra von verdünnten Metalldämpfen unter dem Einfluss elektrischer Entladungen und Schwingungen mit schwachen Erregungen dürfte vor allem ein astrophysikalisches Interesse haben. Es spricht ja vieles für die Anschauungen, welche gewisse Leuchterscheinungen der Sonnenprotuberanzen, der Corona, der Kometen des Nordlichtes auf elektrische Erregungen zurückführen, auf Erregungen, die aller Wahrscheinlichkeit nach von fortschreitenden elektrischen Oscillationen herühren. Diese würden aller Wahrscheinlichkeit nach eine Lichtemission von Strahlen derselben Wellenlänge hervorrufen wie unsere elektrischen Schwingungen. In den Metalldämpfen zwischen den Condensatorplatten in den angeführten Fällen sind die leuchtenden Substanzen Gase unter sehr niedrigem Druck.

Dass Gase bei sehr niedrigem Druck durch Oscillationen zum Leuchten angeregt werden, sobald nur die um die Kathode sich entwickelnden Zustände, welche eine Absorption elektrischer Energie und deren Umwandlung in Leuchtenergie verhindern und die an den Grenzflächen der Körper auftreten, vermieden werden, geht aus zahlreichen Versuchen von H. Ebert und F. Wiedemann hervor.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Sitzungsberichte der Physikalisch-Medizinischen Sozietät zu Erlangen](#)

Jahr/Year: 1895-1897

Band/Volume: [27](#)

Autor(en)/Author(s): Wiedemann Eilhard, Schmidt G.C.

Artikel/Article: [Spedralbeobachtungen an verdünnten Dämpfen von Metallen und Verbindungen. 127-144](#)