IV. *Untersuchungen über die Natur der Spectra*
(1. *Theorie.* 2. *Spectra gemischter Gase*);
von *Eilhard Wiedemann.*

Seit den bahnbrechenden Untersuchungen von Bunsen und Kirchhoff haben die Spectra glühender Gase eine eingehendere Bearbeitung erfahren. Auch ist man mehrfach bemüht gewesen, theoretisch die Gründe für das Auftreten der Linien- und Bandenspectren zu ermitteln, Beziehungen zwischen den einzelnen Linien, die sie zusammensetzen, aufzufinden, sowie die Veränderungen die sie durch Druck und Temperaturänderung erfahren, zu erklären.

Da indess die betreffenden Physiker meist nur auf einzelne Punkte näher eingehen, resp. die Ursachen für die Spectrallinien nur nebenbei berühren, ohne dieselben mit anderen, sich durch die mechanische Gastheorie ergebenden Daten zu verknüpfen, habe ich versucht, mir, zum Theil im Anschluss an ihre Betrachtungen, eine Theorie der Spectralerscheinungen zu bilden. Sie soll mir auch vor allem dazu dienen, Anhaltspunkte für eine Reihe experimenteller Untersuchungen zu gewinnen, von denen ich mir erlaube, den ersten Theil im Anschluss an obige Theorie mitzutheilen.

Theorie.

Nach der kinetischen Theorie der Gase bewegen sich die einzelnen in denselben enthaltenen Molecüle lebhaft durcheinander; zwischen den Molecülen finden, wie Stefan und Van der Waals aus den Versuchen von Joule und Thomson gefolgert haben, bis zu Entfernungen, die gross sind im Verhältniss zu den Dimensionen der Molecüle, anziehende Kräfte statt. In sehr kleinen Abständen müssen die Molecüle sich indess abstossen, da sonst gar kein Grund für das Wiederauseinanderfliegen der aufeinanderprallenden Theilchen vorhanden sein würde. Diese Abstossungen werden wohl von den, die Körpermolecüle umgebenden Aetherhüllen

herrühren und müssen schneller als die anziehenden Kräfte mit der Entfernung abnehmen. Die neben den translatorischen Bewegungen noch auftretende Rotation und Oscillation der einzelnen Atome im Molecüle um einen gemeinsamen Schwerpunkt führt bei hinlänglich gesteigerter Temperatur zu einem Zerfallen der Molecüle in ihre Atome.

Diese rotatorischen und oscillatorischen Bewegungen sind periodisch und müssen in dem umgebenden Lichtäther auch periodische Schwingungen hervorrufen.

Linienpectra. Ein verdünntes Gas sei möglichst hoch erhitzt; wir können dann annehmen, dass die einzelnen Molecüle in ihre Atome zerfallen sind. Bei dem Zusammenstosse derselben werden nur oscillatorische Bewegungen auftreten, da nach den Versuchen von Kundt und Warburg über die specifische Wärme des Quecksilberdampfes, sowie den theoretischen Betrachtungen von Maxwell, Watson und Boltzmann, in einatomigen Molecülen die lebendige Kraft der Rotationsbewegungen Null ist. Die bei diesen hohen Temperaturen auftretenden Spectra bestehen aus einzelnen Lichtlinien, deren Ursache wir demnach in der oscillatorischen Bewegung der Atome zu suchen haben, da sie auch bei den als einatomig betrachteten Quecksilber- und Cadmiumdämpfen auftreten.

Das Gas sei so weit verdünnt, dass die Zeit, die zwischen zwei Zusammenstössen verstreicht, sehr gross ist gegen die Zeit, in welcher die Theilchen innerhalb ihrer gegenseitigen Wirkungssphären sich befinden; dann wird bei den Bewegungen der einzelnen Aethertheilchen, bei kleinen Amplituden zunächst, eine beschränkte Anzahl von Strahlen verschiedener Schwingungsdauer ausgesandt werden, deren Wellenlänge von der speciellen Anordnung des Aethers in den Atomen abhängt. Werden die Elongationen grösser, etwa dadurch, dass man die Temperatur des Gases und damit die lebendige Kraft der einzelnen zusammenstossenden Atome steigert, so treten zu diesen Grundschiebungen gewisse harmonische Schwingungen hinzu, deren Schwingungsdauer

indess wieder von der Anordnung des Aethers und den zwischen ihm und dem materiellen Atom wirkenden Kräften abhängen wird.

Dass wirklich eine grosse Zahl der einzelnen Linien in den beobachteten Spectren sich als harmonische Schwingungen einer Grundschiwingung betrachten lässt, haben eingehende Berechnungen von Lecoq de Boisbaudran, Stoney, Soret u. A. nachgewiesen. Bei einer Steigerung der Amplitude muss vor allem die Intensität der höheren harmonischen Schwingungen, denen die brechbareren Strahlen entsprechen, wachsen. (In der That findet Lecoq de Boisbaudran dass beim Stickstoffspectrum die blauen, der doppelten Octav bestimmter Schwingungen entsprechenden Streifen bei höherer Temperatur, die rothen und gelben als Quinte derselben Schwingungen bei niederer Temperatur auftreten. Aehnlich zeigt Chlorlithium in der Flamme des Bunsen'schen Brenners eine sehr helle rothe und eine sehr schwache orange Linie; vor dem Löthrohr nimmt letztere weit stärker an Helligkeit zu, ohne jedoch die der ersteren zu erreichen; lässt man dagegen den Inductionsfunken auf eine Chlorlithiumlösung schlagen, so ist die orange Linie weit heller als die rothe und die blaue Lithiumlinie wird sehr hell. Weitere Beispiele lassen sich in grosser Zahl anführen.

Durch die blosse Temperaturerhöhung kann auch, wie F. Lippich und später Pfaundler theoretisch erörtert haben, eine Verbreiterung der einzelnen Linien dadurch eintreten, dass die einzelnen Gasmoleküle eine grosse Geschwindigkeit theils gegen den Beobachter hin, theils von ihm fort haben.

In weit höherem Maasse werden aber solche Verbreiterungen der Linien eintreten, wenn wir den Druck des Gases erhöhen; die einzelnen schwingenden Aetherhüllen eines Atomes werden dann nur kurze Zeit ihre Bewegungen ungestört ausführen können, da sie sich meistens in dem Bereiche der Wirkungssphäre¹⁾ der übrigen Atome

1) Der Durchmesser dieser Wirkungssphäre ist diejenige Länge, bis zu welcher, vom Mittelpunkte des Atomes resp. Moleküls gerechnet,

befinden. Dieser Schluss wird durch die Versuche von Wüllner, G. Ciamician und anderen bestätigt.

Interferenzen bei grossen Gangunterschieden. Die Zeit, in welcher eine ungestörte optische Bewegung des Aethers der einzelnen hin- und herfliegenden Molecüle und Atome stattfindet, habe ich durch folgende Betrachtungen zu ermitteln gesucht.

Sollen zwei Lichtstrahlen interferiren, so müssen sie von demselben Punkte ausgehen und es darf in der Zeit, die zwischen den Augenblicken verstreicht, wo der erste und zweite Lichtstrahl ausgesandt wird, keine Störung der Schwingungsbewegung an der betreffenden Stelle auftreten; sonst erscheinen plötzliche Phasenänderungen, wodurch sich die Schwingungen in ganz unbestimmter Weise ändern. Diejenige Phasendifferenz, bis zu der noch Interferenzen beobachtbar sind, gibt daher ein Maass für die Zeit, in welcher an dem leuchtenden Punkte eine regelmässige Bewegung stattfindet. Die Lichtquelle wird gebildet von der grossen Zahl von Atomen oder Molecülen, die in der Nähe dieses Punktes liegen. In ihnen wird jedenfalls nur so lange die innere Schwingungsbewegung ungestört bleiben, als sie nicht in ihre gegenseitige Wirkungssphäre gelangen, d. h. etwa während der Zeit, die zwischen zwei Zusammenstössen verstreicht. Diese Zeit liegt aber für die verschiedenen Molecüle desselben Gases zwischen Null und Unendlich. Eine überwiegende Anzahl derselben wird keine

der Aether eine Beschaffenheit besitzt, die von der im freien Raume abweicht; mit steigender Temperatur wird diese Länge bei den, aus mehreren Atomen zusammengesetzten Molecülen zunehmen. Der sog. Moleculardurchmesser in der kinetischen Gastheorie bezeichnet dagegen die Strecke bis zu der sich die Mittelpunkte zweier Molecüle nähern können, wenn sie aufeinander treffen, eine Entfernung, die sich wesentlich mit der Stärke des Anpralls ändert, daher auch mit steigender Temperatur abnehmen kann, wie uns die Versuche über die Reibung der Gase zeigen. Der Durchmesser der Wirkungssphäre wird jedenfalls grösser sein, als dieser Moleculardurchmesser, da die aufeinanderstossenden Theilchen erst einen Theil der Wirkungssphäre durchlaufen müssen, ehe sich ihre Bewegung umkehrt.

Zusammenstösse innerhalb einer bestimmten, sehr kurzen Zeit erfahren; die am Anfang und Ende dieser Zeit von allen diesen Theilchen ausgesandten Lichtstrahlen können daher interferiren und nur die von den wenigen anderen ausgehenden erleuchten das Gesichtsfeld in dem benutzten Apparate gleichmässig. Die Interferenzen sind daher scharf. Je grösser die Zeit aber ist, die zwischen dem Aussenden der beiden interferirenden Strahlen verstreicht, je höhere Interferenzstreifen wir beobachten, um so weniger Molecüle tragen zu dem Zustandekommen derselben bei, um so mehr Molecüle erleuchten das Gesichtsfeld gleichmässig, um so weniger scharf werden die Streifen. Bei Phasenunterschieden endlich, welche Zeitintervallen entsprechen, die grösser sind, als das zum Durchlaufen der mittleren Weglänge nöthige Intervall, werden sie sehr schnell verschwinden, da eben die meisten Molecüle innerhalb dieser Zeit zusammenstossen, also unregelmässige Phasenänderungen erleiden.

Von Fizeau und Foucault und später von J. J. Müller liegen Messungen über die höheren Interferenzen vor. Bei Natriumlicht waren Interferenzen, die einem Wegunterschiede von mehr als 50 000 Wellenlängen entsprachen, nicht mehr zu sehen; beim Wasserstoff waren die von 20 000 deutlich sichtbar und war noch nicht der höchst mögliche Phasenunterschied erreicht. Es müssen also beim Natrium die Schwingungen höchstens bis 50 000 Doppelschwingungen regelmässig bleiben, d. h. da der Natriumlinie etwa 500 Billionen Schwingungen in der Secunde entsprechen, während der Zeit:

$$T = \frac{50\,000}{500 \cdot 10^{12}} = 10^{-10} \text{ Sekunden,}$$

oder während einer 10 000 Milliontel Secunde. Die Zeit τ zwischen zwei Zusammenstössen finden wir, wenn wir die mittlere Weglänge des betreffenden Gases durch die mittlere Geschwindigkeit dividiren. Legen wir, da es sich nur um die Grössenordnung der einzelnen Zahlen handeln

kann, die mittlere Weglänge der Wasserstoffmoleculë bei 0° ($L = 194 \cdot 10^{-7}$ cm) und die mittlere Geschwindigkeit derselben bei derselben Temperatur ($c = 1698 \cdot 10^2$ cm) zu Grunde, so wird:

$$\tau = \frac{L}{c} = \frac{194 \cdot 10^{-7}}{1698 \cdot 10^2} = 1,14 \times 10^{-10} \text{ Sekunden.}$$

Die beiden Grössen T und τ stimmen relativ so gut miteinander überein, dass jedenfalls die Annahme nicht unzulässig ist, die Aethertheilchen an dem Natriumatome könnten durchschnittlich bis zu 50 000 Schwingungen ungestört vollenden. Diese Untersuchung zeigt zugleich, dass wir das Verschwinden der Interferenzen nicht in allen Fällen als von einer Verbreiterung der Spectrallinien herührend, aufzufassen brauchen.

Die Messung der hohen Interferenzen muss uns auch ein Mittel liefern, die Amplitude der Aetherschwingungen und damit die Dichte des Aethers zu bestimmen. Es sei die Strecke, auf der ein Theilchen keine Störung erfährt, etwa x Millimeter, die Zahl der auf dieser Strecke ausgeführten Schwingungen sei m , dann wird die Bewegung eben beim Beginn der m^{ten} Schwingung gestört; die m Schwingungen, für welche kein Grund vorliegt, dass sie alle senkrecht zur Richtung der fortschreitenden Bewegung der Moleculë sind, vertheilen sich gleichmässig auf x Millimeter, die mittlere Grösse der Amplitude in jener Richtung beträgt $\frac{x}{m}$ Millimeter.

Die Strecke, auf der die Moleculë keine Störung erfahren, muss sich dadurch bestimmen lassen, dass man das Gas bei verschiedenen Drucken auf dieselbe Temperatur erhitzt und die Zahl der Interferenzen bestimmt. Die Grösse des Moleculardurchmessers S ist unabhängig vom Drucke. Wenn aber bei der Dichte 1 die mittleren Abstände der Moleculë A Millimeter sind, so sind sie $\frac{A}{2}$ Millimeter bei der Dichte $\frac{1}{2}$; die Zahlen q und q_1 der ungestört erfolgenden Schwingungen sind aber, wenn T die Schwin-

gungsdauer, V die translatorische Geschwindigkeit der Molecüle bezeichnet, bestimmt durch:

$$q = \frac{A-S}{VT} \quad \text{und} \quad q_1 = \frac{\frac{A}{2} - S}{VT}.$$

Kennen wir daher q und q_1 , so folgt unmittelbar A und S .

Die bisher vorliegenden Daten genügen indess noch nicht, um diese hier nur im Princip angedeuteten Berechnungen durchzuführen, doch hoffe ich bald experimentelle Daten zur Lösung der obigen Aufgabe mittheilen zu können.

Vergleichen wir die Linienspectra chemisch ähnlicher Elemente, wie Kalium, Natrium, Calcium, Rubidium, so zeigen dieselben, wie vor allem Lecoq de Boisbaudran hervorgehoben hat, dieselben Liniengruppen, nur an verschiedenen Stellen des Spectrums; sie setzen sich daher aus den gleichen harmonischen Schwingungen verschiedener Grundschwingungen zusammen, es müssen also die Configurationen der die Körperatome umgebenden Hüllen oder die auf diese wirkenden Kräfte ähnlich sein. Eine Verschiebung der einander entsprechenden Linien, in den betreffenden Spectren vom Roth nach dem Violett, deutet *caeteris paribus* eine Zunahme der Anziehungskraft der Atome auf die sie umgebenden Aetherhüllen an. —

Bandenspectra. Betrachten wir Gase, die nicht mehr aus einzelnen Atomen, sondern aus Molecülen zu sammengesetzt sind; dann werden wir oft nicht mehr die Emissionsspectra, sondern die Absorptionsspectra zu untersuchen haben, da bei den Temperaturen, bei denen die betreffenden Gase zu leuchten beginnen, bereits die Molecüle zerfallen sind. Sei es, dass die Molecüle aus gleichartigen, sei es, dass sie aus ungleichartigen Atomen zu sammengesetzt sind, stets werden die Spectra durch die rotatorischen oder oscillatorischen Bewegungen entweder der ganzen Molecüle, oder aber der Atome in ihnen resp. der dieselben umgebenden Aetherhüllen bedingt sein, sie werden

daher auch einen entsprechenden Charakter besitzen. Bei einfachen Gasen treten so bei niederen Temperaturen die sogenannten Bandenspectra auf, denen ganz analog die Spectra der Verbindungen zusammengesetzt sind. — Beide bestehen aus breiten Lichtbanden, die bei genauerer Untersuchung sich meist aus hellen und dunkeln Linien gebildet zeigen; so ist es beim Stickstoff, der Kohlensäure; ebenso verhalten sich, wie ich mich wiederholt überzeugt habe, die Haloidverbindungen der Erdalkalimetalle, ähnlich auch die des Quecksilbers (vgl. die Versuche des Hrn. Pierce in einer demnächst erscheinenden Abhandlung).

Wir untersuchen zuerst, ob diese Spectra den rotatorischen Bewegungen der ganzen Molecüle zuzuschreiben sind.¹⁾

Die Grundschiwingung der rotatorischen Bewegung können wir angenähert mittelst der mechanischen Gastheorie berechnen. Es sei m die Masse eines Molecüles, u die translatorische Geschwindigkeit, v die rotatorische, dann ist, wenn wir die oscillatorische Bewegung vernachlässigen:

$$\frac{\frac{1}{2} m v^2}{\frac{1}{2} m u^2} = \alpha.$$

α lässt sich aus dem Verhältniss der specifischen Wärme bei constantem Drucke und Volumen berechnen und ist für die permanenten Gase etwa 0,66, so dass die Geschwindigkeit der rotatorischen Bewegung:

$$v = u \sqrt{0,66} = u \times 0,813.$$

Es sei dann ferner der Radius des Molecüles r , die in der Zeiteinheit ausgeführte Zahl von Umdrehungen x ,

1) Eine ähnliche Ansicht hat Helmholtz vermuthungsweise in einer Arbeit von J. Moser geäußert. Lockyer führt gleichfalls die verschiedenen Spectra desselben Körpers auf verschieden complicirte Atomcomplexe zurück. Die Frage, ob demselben Elemente nur ein (Linien-) oder mehrere (Linien und Banden) Spectren zukommen können, dürfte durch die letzten Versuche Wüllner's, sowie die Untersuchungen Lockyer's über die Absorptionsspectra verschieden stark erhitzter Dämpfe zu Gunsten der letzteren Ansicht entschieden sein.

während v die Geschwindigkeit ist, die dem mittleren Geschwindigkeitsquadrat der einzelnen im Molecüle enthaltenen Theilchen entspricht. Würde die ganze Masse des Molecüles am Ende des Moleculardurchmessers $2r$ sich befinden, so wäre v zugleich die Peripheriegeschwindigkeit und die Zahl der Umdrehungen in der Zeiteinheit würde:

$$x = \frac{v}{2\pi r} = \frac{u \cdot 0,813}{2\pi r}.$$

Da dies aber nicht der Fall ist, sondern auch Massentheilchen weiter nach dem Mittelpunkte hin liegen, so muss die wirkliche Peripheriegeschwindigkeit grösser als der Mittelwerth v sein, die Zahl der Umdrehungen x also auch grösser, aber doch stets von derselben Ordnung wie der aus der obigen Formel folgende. Eine genaue Bestimmung liesse sich erst dann geben, wenn die Gestalt der Molecüle vollkommen bekannt wäre.

Für gewöhnliche Temperaturen ist aber bei Wasserstoff $u = 1698$ m, bei Stickstoff 453 m, r bei denselben beiden Gasen nach Rühlmann's Berechnung der Regnault'schen Versuche auf dem von Van der Waals angedeuteten Wege 20×10^{-11} m und 17×10^{-11} m.

Für Wasserstoff wird also sehr nahe:

$$x = 11 \times 10^{11}, \text{ also eine Billion;}$$

für Stickstoff etwa:

$$3,4 \times 10^{11}.$$

Jeder Umdrehung der jedenfalls nicht kugelförmigen Molecüle entspricht eine Verschiebung des Aether oder eine Grundschiwingung. Dieselbe liegt aber meist nicht in dem Bereiche der sichtbaren Strahlen, wohl aber können wir gewisse harmonische Schwingungen, etwa die, welche 500 bis 1000 mal so schnell erfolgen, beobachten. Dass in der That beim Auftreten von Bandenspectren harmonische Schwingungen bis über die 700ste hinaus sichtbar sind, haben die Berechnungen von Stoney und Reynolds für das Spectrum des Chromoxychlorids nachgewiesen, auch haben sie gezeigt, dass bei passender Wahl der Constanten rhythmische Anordnungen in den Helligkeiten der verschie-

denen Linien, wie sie ja die Bandenspectren charakterisiren, sich erkennen lassen.

Der erörterten Annahme aber, dass die Bandenspectren durch die rotatorischen Bewegungen ¹⁾ erzeugt werden, steht das Bedenken entgegen, dass, wenn bei gesteigerter Temperatur das von den Gasen ausgesandte Licht stets aus Strahlen von denselben Wellenlängen bestehen soll, der Moleculardurchmesser der absoluten Geschwindigkeit oder der Wurzel aus der absoluten Temperatur proportional wachsen müsste, da nur dann die Rotationszahl ungeändert bleiben könnte. In allen anderen Fällen müssen sich die Linien, je nachdem der Moleculardurchmesser mit wachsender Temperatur schneller oder langsamer zunimmt als die Rotationsgeschwindigkeit, nach dem Roth oder Violett hin verschieben. Dass solche Verschiebungen nicht eintreten, lehren alle bisherigen Spectralversuche.

Innerhalb wie weiter Temperaturgrenzen hierbei die Streifen ihre Lagen beibehalten, haben mir später ausführlicher mitzutheilende Versuche gezeigt, bei denen durch den Inductionsfunken Stickstoff auf resp. 4000° und 20000° erhitzt wurde und doch keine Aenderungen der Lage des Bandenspectrums eintraten. Die Temperaturen wurden auf calorimetrischem Wege bestimmt. — Es ist daher höchst unwahrscheinlich, dass obige Spectra den Rotationen der Molecüle zuzuschreiben sind. Vielleicht lässt sich darauf die häufig auftretende Erhellung des Grundes, von dem sich die Spectrallinien abheben, zurückführen.

Verbindungsspectra. Um demnach die Banden-

1) Lecoq will in der That die Spectra (Banden wie Linien) durch Rotationen der Molecüle um nicht näher bestimmte Centra erklären, die Bewegung soll dabei in elliptischen Bahnen erfolgen. Diese Centra sollen dann wieder um andere rotiren u. s. f. Durch Annahme mehrerer solcher Centren, durch nähere Bestimmung, ob die Bewegung in den verschiedenen Ellipsen in gleichem oder entgegengesetztem Sinne stattfindet, gelingt es ihm, die verschiedenen beobachteten Phänomene zu erklären; einen physikalischen, aus anderen bekannten Erscheinungen hergeleiteten Grund für die Annahme derartiger rotatorischer Bewegungen gibt er aber nicht.

spectra der Elemente und die ihnen ganz analog zusammengesetzten Spectren der Verbindungen zu erklären, nehmen wir an, sie werden durch die Schwingungen der Atome im Molecüle oder der Aetherhüllen in demselben hervorgerufen. Dass dabei die Spectra der Verbindungen so viel complicirter als die (Linienpectra) der freien Atome sind, kann uns nicht verwundern.

Vergleichen wir ferner die Spectra der unzersetzten Verbindungen mit den Bandenspectren, welche die sie zusammensetzenden Elemente besitzen, so finden wir, dass die Lage und Gruppierung der Linien, wie zu erwarten, in ersteren wesentlich von der in letzteren verschieden ist, denn es sind ja die die Schwingungen des Aethers in ihnen bedingenden Kräfte von wesentlich anderer Natur als in den aus Atomen desselben Elementes aufgebauten Molecülen. Sobald aber die Gruppierung der Atome in den Verbindungen eine ähnliche ist wie in den Molecülen der sie zusammensetzenden Elemente, so wird auch der Habitus der von beiden gegebenen Spectren derselbe sein, wenn auch nicht die einzelnen Linien in ihnen zusammenfallen; so ist es bei den Absorptionsspectren des Joddampfes, des Bromdampfes und des von Roscoe und Thorpe näher untersuchten Jodmonochloriddampfes. Ebenso müssen analog zusammengesetzte Verbindungen auch ähnliche Spectren liefern, wie z. B. die Haloïdverbindungen der Erdmetalle, des Quecksilbers u. s. f.

Gelingt es aber für die Bandenspectra der Elemente oder Verbindungen die Grundschrwingungen zu bestimmen und sind die Bewegungen durch die zwischen den Atomen thätigen Kräfte bedingt, so müssen sich diese aus dem absoluten Gewicht der Atome und ihrem Abstand, die an der Hand der neueren Gastheorie jedenfalls bestimmbar sind, in absolutem und relativem Maasse bestimmen lassen. Andeutungen für solche Untersuchungen finden wir in den Verschiebungen, die nach Mitscherlich's und Lecoq de Boisbaudran's und anderer Beobachtungen bestimmte Liniengruppen beim Uebergang von einer Chlor- zu einer Brom-

und Jodverbindung erfahren. Aus den Wärmevorgängen bei der Bildung und Zersetzung der Verbindungen allein ist dies schon deshalb nicht möglich, weil selbst dann, wenn man die Elemente im Gaszustande aufeinander wirken lässt, die dabei auftretenden Wärmemengen noch von dem unbestimmbaren Trennungsvorgang der die Molecüle der Elemente bildenden Atome bedingt sind.

Dafür, dass wir die Bandenspectren den vereinten, die Linienspectren aber den bei höheren Temperaturen isolirten Atomen zuschreiben, lässt sich anführen, dass erstere bei Körpern, die chemischen Einwirkungen, also Zersetzungen, schwieriger unterworfen sind, unter gleichen Umständen leichter eintreten als bei weniger stabilen Körpern. Von G. Wiedemann ist nachgewiesen worden, dass durch eine electricische Entladung, die der Ausgleichung gleicher Potentialdifferenzen entspricht, gleiche Wärmemengen erzeugt werden, wenn dieselbe durch verschiedene Gase geht, die in demselben Capillarrohr sich befinden und unter gleichem Drucke stehen. Besitzen dann diese Gase, wie z. B. Wasserstoff und Stickstoff, selbst bis zu den Temperaturen, bei denen sie durch die Entladungen erhitzt werden, gleiche specifische Wärme und treten keine Disgregationen ein, so müssen auch die erzielten Temperaturen gleich sein. Nichtsdestoweniger zeigt der Stickstoff der chemisch stabiler ist, das Bandenspectrum, der Wasserstoff das Linienspectrum. Chlor, Brom, Jod, deren grosse Reactionsfähigkeit darauf hinweist, dass ihre Molecüle leicht zerfallen, zeigen fast stets die Linienspectra. Dass die verschiedenen Substanzen bei derselben Temperatur verschiedene Arten Spectren besitzen, könnte man auch daraus ableiten wollen, dass in derselben Geissler'schen Röhre, die Wasserstoff- und Stickstoff zugleich enthält, die Stickstoffbanden neben den Wasserstofflinien auftreten. Dieser letztere Schluss ist indess nicht unmittelbar richtig, da, wie wir später sehen werden, in einem Gasgemisch der Uebergang der Electricität von den Molecülen verschiedener Substanz verschieden leicht vermittelt wird.

In vollkommenem Einklange hiermit stehen die von Hrn. Wüllner erhaltenen Resultate, der fand, wenn er bei einem bestimmten Druck durch Gase Entladungen gehen liess, dass bald Linien-, bald Bandenspectren auftraten, je nachdem die Ausgleichung der Electricitäten als Büschellicht oder Funken erfolgte. Letztere erstrecken sich auf nur wenige, ersteres auf eine grosse Anzahl Theilchen. Da im allgemeinen bei jeder Entladung eines bestimmten Ansammlungsapparates von gleicher Ladung eine gleiche Electricitätsmenge übergeführt wird, so muss im Funken die Temperatur eine weit höhere sein, als im Büschel; bei der Funkenentladung ist daher auch ein Zerfallen der einzelnen Molecüle in ihre Theile weit wahrscheinlicher als bei der Büschelentladung.¹⁾ Dass übrigens nicht stets mit der Büschelentladung ein Banden-, mit der Funkenentladung ein Linienspectrum verbunden ist, beweist das Verhalten des Quecksilberdampfes. Bringt man in weite Röhren Quecksilber, erhitzt dasselbe und lässt die Entladung des Inductionsapparates hindurchgehen, so erfüllen die leuchtenden Quecksilbertheilchen die ganze Röhre und doch zeigt sich nur das Linienspectrum, ebenso verhält sich Natrium.

Abweichend von den eben entwickelten Anschauungen hat man vermuthet, dass die Verschiedenheiten zwischen den Banden- und Linienspectren durch blosse Druck- oder ihnen gleichwerthige Dickenänderungen der leuchtenden Gasschicht erklärt werden könnten. Diese Anschauung dürfte sich indess den Versuchen Lockyer's gegenüber kaum festhalten lassen. Letzterer brachte in eine 5 Fuss lange Glasröhre, durch die ein langsamer Wasserstoffstrom

1) Warum in gewissen hauptsächlich Linienspectra gebenden Gasen, wie Chlor, Brom, Jod, sich sehr viel leichter Funken- als Büschelentladungen ausbilden, darüber müssen noch weitere Versuche angestellt werden; wahrscheinlich ist zur Entladung in ihnen ein sehr viel höheres Potential erforderlich als bei den anderen Gasen, worauf vielleicht schon die so kleine Weglänge des Chlors deutet.

geleitet wurde, einige Stückchen Natrium, erhitzte das ganze Rohr zur Rothgluth und liess der Länge nach das Licht einer electrischen Lampe hindurchgehen, das dann mit dem Spectroskop untersucht wurde. Die Natriumdoppelinie erschien dunkel, aber nicht dicker als in einem kurzen Rohr unter den gleichen Bedingungen und weit dünner, als wenn die Dichte des Natriums nur wenig vergrössert wurde. — Was hier für den Natriumdampf nachgewiesen ist, dürfte in analoger Weise auch für die übrigen Gase, wie Stickstoff u. s. w. gelten. Der obige Versuch zeigt jedenfalls, dass Dicken- und Dichtenänderungen nicht parallel gestellt werden dürfen. Damit dies der Fall wäre, müsste, was doch höchst unwahrscheinlich ist, die Curve, welche die Abhängigkeit des Absorptionscoëfficienten von der Wellenlänge darstellt, ganz dieselbe sein, wie die Curve, welche die (durch die grössere Zahl der Zusammenstösse infolge der grösseren Dichte bedingte) Störung der Schwingungen der Aetherhüllen als Function der Zahl der Zusammenstösse wiedergibt, indem die Verbreiterung der Linien durch erstere Curve bei zunehmender Dicke, durch letztere bei zunehmender Dichte der absorbirenden Schicht bestimmt würde.

Weitere Versuche von Lockyer, Schuster u. a. lehren ausserdem, dass das Natrium sowie andere Metaldämpfe bei verschiedenen Temperaturen verschiedene Absorptionsspectra besitzen, ohne dass doch die Dicke der absorbirenden Schichten innerhalb sehr weiter Grenzen schwankte. Hieraus dürften sich auch die neuen Versuche von Liveing und Dewar erklären, die in einem verticalen, unten zum Weissglühen erhitzten Rohre, dessen Boden zugleich als Lichtquelle diente, Natrium verdampften, dann von oben ein Rohr mit Wasserstoff in verschiedene Tiefen einführten und Aenderungen des Spectrums beobachteten. Dadurch wurde einmal die Dicke der durchstrahlten Schicht geändert, andererseits besaßen aber bei tieferem Einsenken des Rohres die äussersten absorbirenden Schich-

ten jedenfalls eine weit höhere Temperatur als bei weniger tiefem.¹⁾

Spectra der festen und flüssigen Körper. Lassen wir die Gase sich zu festen oder tropfbar flüssigen Körpern verdichten, so erfolgen die Schwingungen in den einzelnen Molecülen fast nie mehr ungestört, es treten in den Absorptionsspectren, auf deren Untersuchung wir hier fast ausschliesslich angewiesen sind, nur in ganz vereinzelter Fällen scharfe Absorptionsstreifen auf und zwar bei den Uransalzen, den Didymsalzen und den dem Chromoxyd-kaliumoxalat analog zusammengesetzten Substanzen. Letzteres zeigt im Absorptionsspectrum neben einer breiten Bande in orange und gelb eine ganz scharfe schwarze Linie im Roth. Die Absorption einzelner Strahlen oder Strahlengruppen entspricht Schwingungen der die Molecüle oder ihre näheren Bestandtheile zusammensetzenden Atome. Tritt daher eine Atomgruppe in verschiedene Verbindungen ein, so ruft sie im allgemeinen das ihr entsprechende Absorptionsspectrum hervor, (Nitroverbindungen, Chromate). Dasselbe kann aber durch die Gegenwart anderer mit in dem Molecül vorkommender Atome mehr oder weniger modificirt werden. So zeigen die sämmtlichen Didymsalze im grossen und ganzen dieselben Absorptionsspectra, die einzelnen Linien sind aber je nach der Natur der Säure

1) Es könnte auf den ersten Anblick erscheinen, als ob die Wirkung von Molecülen in einem Körper auf einen Lichtstrahl, der ihn durchsetzt, (wie sie bei der Dispersion, der Absorption, der Drehung der Polarisationssebene auftritt) nicht, wie es die Versuche lehren, der Zahl der wirkenden Molecüle in der Volumeneinheit, sondern der Zahl auf der Längeneinheit, also der dritten Wurzel aus der ersteren proportional ist. Wenden wir aber eine Methode an, analog derjenigen, wie sie zur Ermittlung der Zahl der Zusammenstösse eines Gasmolecüls in einem von anderen Molecülen erfüllten Raume dient, so sehen wir, dass die Schwingungen des Lichtäthers von allen den Molecülen beeinflusst werden, die in einem cylindrischen Raume gelegen sind, dessen Radius gleich dem Wirkungsradius eines Molecüls auf ein Aethertheilchen ist; die Zahl der in einem solchen Raume gelegenen Molecüle wächst aber proportional der Gesamtzahl der letzteren.

bald etwas nach dem Violett, bald etwas nach dem Roth verschoben. Auf die Atome des absorbirenden Theiles der Didymgruppe wird offenbar durch die Säure eine Anziehung ausgeübt, die sich nicht auf alle gleichmässig erstreckt, also nicht eine bloss Verrückung des Schwerpunktes des betreffenden Systems erzeugt. Es kann dann je nach der Lage des Säuremolecüles und der Stärke seiner Anziehung eine Vergrösserung oder Verminderung der Schwingungsdauer eintreten.

Dies ist jedoch nicht immer der Fall. So ergaben Versuche, die Hr. Pierce auf meine Veranlassung mit Chromoxydkalium, -natrium, -lithium, -silberoxalat angestellt hat, dass der scharfe Streif im Roth ganz unabhängig von der Natur des wechselnden Bestandtheiles, des Metalles, stets dieselbe Lage beibehält, selbst dann, wenn die Lösungen erhitzt werden; wir müssen also annehmen, dass die Einwirkung dieser Metalle auf die absorbirende Atomgruppe unmerklich ist.

Pleochroismus. In ähnlicher Weise dürfte sich der Pleochroismus erklären; die Schwingungen, die in den sich zu Krystallen in ganz bestimmter Weise zusammenlagernden Molecülen stattfinden, werden, jenachdem sie in einer oder der anderen Richtung erfolgen, in ganz verschiedener Weise von den Nachbarmolecülen beeinflusst; oder aber, es besitzen in den so geordneten Molecülen die nach verschiedenen Richtungen erfolgenden Bewegungen von vornherein verschiedene Grundschrwingungen. Den Pleochroismus aus den Differenzen in der Dispersion der verschiedenen Strahlen ohne weiteres abzuleiten, ist wohl nicht statthaft, da nach den neueren Theorien die verschiedene Dispersion eben eine Folge der verschieden starken Absorption sein soll; ein Zusammenhang zwischen den beiden Grössen ist dagegen wohl zu erwarten.

Verschiebung der Spectren in Lösungen. Auf chemische Einflüsse möchte ich auch zum Theil wenigstens die Verschiebungen zurückführen, welche die Absorptionsstreifen verschiedener Stoffe je nach der Substanz, in der sie gelöst werden, erfahren, vor allem bei

den organischen Farbstoffen, deren so schnell eintretende Zersetzungen in Lösungen den chemischen Einfluss des Lösungsmittels anzeigen. Der Einfluss der Dispersion des Lösungsmittels dürfte zurücktreten, da z. B. Lösungen des mehrfach erwähnten Chromoxydkaliumoxalates in Wasser und Glycerin den Absorptionsstreifen an genau derselben Stelle des Spectrums zeigen, trotzdem die Dispersion dieser beiden Substanzen merklich voneinander abweicht.

Die neuerdings mehrfach behandelte Frage nach der Verschiedenheit der Emissions- und Absorptionsspectra eines und desselben Stoffes unter verschiedenen Bedingungen (H. W. Vogel und J. Moser) scheint sich mir schliesslich, falls die obigen Betrachtungen richtig sind, in der Weise zu lösen, dass innerhalb der dem Einfluss ihrer Nachbarmoleculé entzogenen Moleculé einer jeden chemischen Verbindung ganz bestimmte Schwingungen stattfinden, die ganz bestimmte Spectra bedingen, dass aber, sobald diese Moleculé sich einander nähern, resp. in Flüssigkeiten oder festen Körpern complicirtere Moleculé (mehrfache Moleculé) bilden, oder endlich in Lösungen noch von den Wirkungen eines anderen Körpers beeinflusst werden, die Spectra ihr Aussehen verändern können. Dass zwei verschiedene Substanzen ganz identische Spectra geben, ist nur dann denkbar, wenn die zwischen den Atomen in ihren Moleculén wirkenden Kräfte identisch sind.

Es ist meine Absicht, die eben entwickelten Anschauungen, die eine grosse Zahl der bisher beobachteten Thatsachen recht gut erklären, an der Hand der Experimente zu prüfen und weiter zu verfolgen. Dazu ist aber vor allem nöthig, die Spectra unter ganz bestimmten Bedingungen der Temperatur und des Druckes zu untersuchen.

Das bequemste Hülfsmittel zur Erzeugung von hohen Temperaturen, wie sie zum Hervorrufen der Gasspectra nöthig sind, ist entschieden der electriche Funke; daher müssen die Temperaturen, die derselbe erzeugt, genau ermittelt und vor allem genau festgestellt werden, ob er

die Lichtphänomene allein durch eine Temperaturerhöhung hervorruft.

Um zunächst den letzten Punkt zu entscheiden, wurde untersucht, ob in Gemischen zweier Gase, durch die eine Entladung hindurchgeht, stets das Spectrum der beiden Stoffe oder nur eines derselben auftritt.

Spectra gemischter Gase.

Entladungen in Gemischen von Quecksilber- und Natriumdampf mit anderen Gasen.

In ein Geissler'sches, mit Wasserstoff gefülltes Rohr wurde etwas Quecksilber eingeschmolzen und das Rohr in einem Luftbade erhitzt, während zugleich der Strom eines Inductionsapparates hindurchging. Während man bei gewöhnlicher Temperatur das Wasserstoffspectrum erhielt, traten beim Erwärmen die Quecksilberlinien hinzu, diese wurden mit steigender Temperatur heller und heller, indem zugleich die Wasserstofflinien verschwanden, sowohl in den weiteren Theilen des Rohres als auch an den Electroden.¹⁾

Um diese Erscheinung genau zu untersuchen und sicher festzustellen, wurden mannigfache Versuche angestellt. Die verwendeten Röhren hatten entweder die gewöhnliche Form der Geissler'schen und bestanden aus einem mittleren capillaren Theile und zwei weiteren an den Enden, oder sie waren aus einem weiteren Rohre

1) Diese Methode der Erzeugung des Quecksilberspectrums dürfte bei optischen Untersuchungen von Werth sein, bei denen es nöthig ist, homogenes Licht von ganz bestimmter Wellenlänge zu besitzen. Während im Roth die Lithium- und Wasserstofflinien, dessen blaugrüne und violette Linie sich leicht abblenden lassen, im Gelb die Natriumlinie, im Blaugrün und Violett gleichfalls Wasserstofflinien zu Gebote stehen, ist homogenes grünes Licht wegen der grossen Flüchtigkeit des Thalliums nur schwierig zu erhalten. Das Quecksilberspectrum ist durch eine sehr schöne grüne Linie ausgezeichnet, von der die übrigen helleren Linien, eine gelbe doppelte und eine violette hinlänglich weit abstehen, um durch Blenden oder passend gefarbte Gläser fortgeschafft werden zu können.

durch Zusammenfallen des mittleren Theiles vor der Gebläseflamme hergestellt, oder aber sie bestanden aus einem überall gleichweiten Rohre von etwa 10 mm Durchmesser und 50 mm Länge. Endlich wurde auch die Form der (stets aus Platin gefertigten) Electroden verändert; es waren entweder beide Electroden kugelförmig (Durchmesser = 3 mm) oder es war die eine kugelförmig, die andere spitz oder beide spitz.

Zum Füllen und Auspumpen der Röhren waren zwei seitliche Ansätze angeschmolzen, von denen der eine unmittelbar nach dem Trocknen, etwa 1 cm von der Wand des Rohres zugeschmolzen wurde, während der andere mit der Luftpumpe verbunden wurde. Auch dieser wurde, nachdem in dem Rohre der beabsichtigte Druck erzeugt war, in einer Länge von 2 bis 3 cm abgeschmolzen. Sollten noch bei einem anderen Drucke, als dem zuerst benutzten, Messungen angestellt werden, so wurde die Spitze abgebrochen, die Röhre ausgepumpt und von neuem zugeschmolzen u. s. f. Bei einiger Sorgfalt konnte so dasselbe Rohr drei bis vier Mal nacheinander benutzt werden.

Die Röhren wurden dann horizontal in einem eisernen, 16 cm hohen, 11 cm breiten und 14 cm langen Luftbade mittelst Glasröhren, die durch die beiden Seitenwände desselben gingen, isolirt befestigt. Die Vor- und Rückwand des Bades war aus Glimmerplatten gebildet, eine ebensolche diente als Deckel. Die Erwärmung geschah durch untergesetzte Gasbrenner. Der Verlauf der Erscheinungen wurde sowohl beim Erwärmen als auch namentlich beim Abkühlen untersucht. Die Temperaturen wurden durch ein gewöhnliches, unmittelbar an das Geissler'sche Rohr angelegtes Thermometer gemessen.

Zur Untersuchung der Spectra diente entweder ein Bunsen'scher Spectralapparat oder ein geradsichtiges Browning'sches Spectroskop. Bei ersterem war an Stelle des Fadenkreuzes im Beobachtungsfernrohre ein Spaltdiaphragma angebracht, um bestimmte Theile des Spectrums abzublenden.

Als Electricitätsquelle diente meist ein Ruhmkorff'scher Inductionsapparat mittlerer Grösse, dessen primärer Strom durch 3 oder 4 Bunsen'sche Elemente geliefert wurde; doch wurde auch ein kleiner Inductionsapparat oder die Holtz'sche Electrisirmaschine benutzt. In allen Fällen zeigte sich dasselbe Phänomen. Bei einer nicht allzu hohen, schon zwischen 100° und 200° gelegenen Temperatur trat ein Verschwinden der Linien ein, die dem, neben dem Quecksilber in dem Geissler'schen Rohre enthaltenen Gase entsprechen. Zugleich war ein deutlicher Unterschied an beiden Electroden zu beobachten. Wenn bei langsamem Erwärmen bereits an der positiven Electrode, sowie in dem ganzen von ihr ausgehenden Lichtbündel nur noch Quecksilberlinien zu sehen waren, so zeigten sich an der negativen noch deutlich Wasserstoff- und Stickstofflinien, die bei höheren Temperaturen, wo grössere Quecksilbermengen im Gasraume vorhanden waren, ebenfalls verschwanden.

Das beste Bild von dem Gange der Erscheinung wird die im Folgenden mitgetheilte Versuchsreihe geben. Die Röhre war überall gleich weit, die Electroden kugelförmig; als Electricitätsquelle diente der grosse Inductionsapparat. Der Druck der eingeschlossenen Luft betrug etwa 10 mm. Das Rohr wurde zunächst auf 240° erhitzt und dann langsam abkühlen gelassen.

Ueber 240° sind überall, sowohl in der Mitte des Rohres als auch an den Electroden, nur die Quecksilberlinien zu sehen. Die Entladung geht als zickzackförmige Lichtlinie von dem vorderen Ende der positiven Kugel aus und umspült die negative, ohne dass ein dunkler Raum dazwischen zu bemerken ist. An dem Drahte, an dem die negative Kugel befestigt war, ist kein Licht zu sehen.

Zwischen 230° und 210° beginnen bereits an der negativen Electrode, neben den Quecksilberlinien, die Stickstofflinien sich zu zeigen; zugleich entwickelt sich der dunkle Raum, der Draht der negativen Electrode wird hell und die positive Entladung verbreitert sich zu einem Lichtbündel. Bei 160° sind an der negativen Electrode die

grünen Stickstofflinien deutlich zu sehen, die Quecksilberlinien werden lichtschwächer. Bei 130° sind die Quecksilberlinien an der negativen Electrode dunkler als im positiven Lichtkegel. Erst bei 100° zeigen sich im Lichtbündel und am positiven Pole Spuren der Stickstofflinien, die dann bei weiterem Sinken der Temperatur mehr und mehr hervortreten.

Dieselben Phänomene zeigten sich bei Drucken von 30 mm, 60 mm und 100 mm; die Stickstofflinien traten dann im positiven Lichtbündel bei Temperaturen zwischen 100° und 140° auf. Ueber 230° waren überall nur Quecksilberlinien zu sehen.

Bei einem anderen Versuche wurde in ein mit Wasserstoff gefülltes Geissler'sches Rohr etwas Quecksilber gebracht. Vor der Erhitzung zeigte es in dem capillaren Theile deutlich die Wasserstofflinien. Beim Erhitzen verschwanden dieselben und traten beim Abkühlen nicht wieder hervor. Auch dann, wenn man den Strom eine Zeitlang unterbrach, zeigten sie sich nur im ersten Moment nach der Schliessung. Es hatten sich bei dem ersten Erhitzen und Abkühlen wahrscheinlich in dem Capillarrohre Spuren von Quecksilber niedergeschlagen. Der elektrische Funke erhitzte dann bei seinem Hindurchgehen die Glaswand so stark, dass dieselben verdunsteten. Erst als das ganze Rohr in ein Gemisch von Eis und Salz gelegt und dadurch die Glaswandung stark abgekühlt war, so dass die darauf niedergeschlagene gelbliche Quecksilber-(oxyd?)schicht nicht mehr genug Quecksilberdampf lieferte, erschienen die Wasserstofflinien wieder.

Um zu untersuchen, ob andere metallische Dämpfe dieselben Eigenschaften besitzen, wie sie der Quecksilberdampf zeigt, wurde etwas Natrium mit Wasserstoff oder Stickstoff eingeschlossen. Auch hier trat beim Erhitzen ein Verschwinden der Stickstoff- und Wasserstofflinien ein, das am positiven Pole früher als am negativen begann. Bei Temperaturen, bei denen das Glas anfang weich zu werden, blieben nur noch die gelben, grünen und blauen

Doppellinien des Natriums sichtbar. Dass bei diesen Versuchen das geschmolzene Natrium sich nicht etwa mit dem vorhandenen Stickstoff chemisch verbindet und dadurch das Verschwinden der Stickstofflinien bedingt war, liess sich daraus erkennen, dass, abweichend von den Versuchen von Salet, nach dem Abkühlen die Wasserstoff- und Stickstofflinien wieder auftraten.

Erhitzt man entsprechend eine Spectralröhre voll Stickstoff und Wasserstoff an einer Stelle weit unter Rothgluth, so verdampfen daselbst sehr geringe Spuren von Natrium und anderen Metallen aus dem Glase und es verschwinden dort ebenfalls die Wasserstoff- und Stickstofflinien fast vollständig neben den auftretenden Metalllinien. Aehnliche Wirkungen könnten sehr heisse Funkenentladungen selbst ausüben. Man kann hieraus indess nicht schliessen, dass etwa der Wasserstoff selbst verschwindet oder in einen Stoff von anderer Natur übergeht.

Die oben beschriebenen Erscheinungen könnten von mehreren Ursachen herrühren. 1) Das verdampfende Quecksilber könnte die anderen Gase aus den heisseren Theilen des Rohres nach kälteren drängen, so dass sein Dampf allein sich auf der Funkenstrecke befände; 2) die Erscheinungen beruhen auf Temperaturunterschieden, die bei der Entladung durch mit Quecksilber gemischte Gase und reine Gase im Funken selbst auftreten; 3) sie sind dadurch bedingt, dass, sobald irgend zwei Gase gemischt sind, stets nur das eine zum Leuchten gebracht wird; 4) es werden Quecksilbertheilchen von den Electroden losgerissen und führen in disruptiven Entladungen die Electricität über; 5) es verhält sich das Quecksilber der Electricität gegenüber wesentlich anders als Wasserstoff und Stickstoff.

Um die erste Annahme zu prüfen, wurden an Stelle der horizontal gelegten Geissler'schen Röhren vertical gestellte angewandt; es hätten dann, wenn diese Annahme richtig gewesen, die oberen und unteren Theile sich wesentlich verschieden verhalten müssen, was aber nicht der Fall war. Ein weiteres Argument gegen diese An-

nahme ist, dass in überall gleichweiten Röhren die Erscheinungen sich eben so gut zeigen, wie in solchen mit einem capillaren Mittelstück.

Dass zweitens nicht Temperaturverschiedenheiten im Funken selbst das Verschwinden bedingen, folgt daraus, dass sie bei Anwendung der verschiedensten Electricitätsquellen, die ganz verschieden heisse Entladungen hervorrufen, in gleicher Weise auftreten, das sie auch unabhängig von der Natur der Electroden, sowie dass sie sich sowohl in den weiten als auch den engen Theilen der Geissler'schen Röhren zeigen, in denen die Temperaturen beträchtlich verschieden sind. Betrachtet man weiter die in einer Geissler'schen Röhre stattfindenden Entladungen einer Holtz'schen Maschine im rotirenden Spiegel, so sind die Abstände derselben nach dem Erhitzen, wenn die Quecksilberlinien sich zeigen, nicht wesentlich andere als bei gewöhnlicher Temperatur, sobald nur während des Versuches der Druck sich nicht in dem Geissler'schen Rohre änderte, was durch stete Verbindung mit der Luftpumpe leicht zu erreichen war. Da die Abstände sich nicht ändern, so gehen in gleichen Zeiten gleiche Electricitätsmengen über, die Temperaturen der glühenden Gastheilchen werden nicht sehr verschieden sein.

Um drittens festzustellen, dass nicht durch das Hinzutreten beträchtlicher Mengen irgend eines beliebigen Gases oder Dampfes zum Stickstoff beim Hindurchgehen des electrischen Funkens das Auftreten des ihm eigenen Spectrums verhindert werde, wurde in einer der Röhren von mittlerer Weite mit Spitzen als Electroden etwas Jod eingeschmolzen; der Druck des Stickstoffs betrug etwa 10 mm. Selbst wenn man bis zu 220° erhitze, war neben dem Jodspectrum noch deutlich das Stickstoffspectrum zu sehen, freilich durchzogen von einer Reihe von dunklen, von Joddampf herrührenden Absorptionslinien. Da der Joddampf die ganze Röhre erfüllte, so musste das Licht, welches von dem nur in der Mitte derselben erglühenden Gase ausgesandt wurde, eine beträchtliche Schicht desselben passiren. Bei 220° ist jedenfalls bei derselben Temperatur die Tension

des Jods bereits weit grösser als die des Quecksilbers, da ersteres schon bei 180° siedet, die Spannkraft des letzteren aber ungemein klein sind, (bei 100° nach Regnault 0,146 mm, bei 140° 3,059 und bei 200° 19,19). In den Quecksilberröhren verschwanden trotzdem die Stickstofflinien sogar noch bei Drucken des Stickstoffs von 100 mm bei 140° an der positiven Electrode.¹⁾

Dass viertens nicht etwa eine disruptive Fortführung von Quecksilber, das sich auf den Electroden niedergeschlagen hat, die Erscheinung bedingen kann, lehrt einmal der Versuch, p. 520, dann aber auch Beobachtungen, die mit Glasröhren ohne innere Electroden angestellt wurden, bei denen die Enden nur äusserlich mit Stanniol bekleidet waren, und wo nichts destoweniger das Verschwinden der Stickstofflinien bei Verbindung der Belegungen mit den Electricitätsquellen eintrat.

Es muss also wohl dem Quecksilber ein Verhalten gegenüber der Electricität zugeschrieben werden, das von dem des Wasserstoffs und Stickstoffs abweicht. Wir könnten annehmen, dass an den Entladungen die Quecksilbermoleküle allein theilnehmen, oder dass diese sich in überwiegendem Maasse mit Electricität laden.

In dem mit Wasserstoff gemischten Quecksilberdampf würde die Entladung vielleicht in der Weise vor sich gehen, dass an den Electroden eine Anhäufung von Electricität eintritt und diese sich auf die Moleküle des umgebenden Gases vertheilt. Es werden aber die Moleküle des Quecksilbers sich stärker laden als die des Wasserstoff und durch jene wird hauptsächlich die Entladung vermittelt werden, indem sie bei ihrem Zusammentreffen mit anderen Quecksilber- und Stickstoffmolekülen auch wieder vorzüglich an die ersteren die Electricität abgeben. Der Uebergang der Electricität bedingt aber die Lichterscheinungen, daher treten nur Quecksilberlinien auf.

Da ferner die Electroden sich nicht gleich verhalten,

1) Auch Gemische von Wasserstoff und Stickstoff zeigen stets die Spectra beider Gase.

sondern an der negativen die Stickstofflinien weit länger als an der positiven zu sehen sind, so könnten wir etwa annehmen, dass das Quecksilber sich leichter mit der positiven Electricität ladet als mit der negativen; also auf die positive eine stärkere Anziehung ausübt, als auf die negative. (Ueber das verschiedene Verhalten der positiven und negativen Electricität vgl. auch G. Wiedemann und R. Rühlmann).

Wenn diese Versuche zeigen, dass die Ueberführung der Electricität von einem Theilchen zum anderen bei verschiedenen Substanzen in verschiedener Weise erfolgt und dass durch den electrischen Funken unabhängig von der Gesamttemperatur des Gemisches nur gewisse Theilchen zum Leuchten kommen, so dürfte auch noch in Betracht zu ziehen sein, dass der Uebergang der Electricität von Atom zu Atom, von Molecül zu Molecül oscillatorische Bewegungen ihrer Aetherhüllen hervorrufen kann, ohne doch, wie es nach der Gastheorie erforderlich wäre, in entsprechendem Maasse die lebendige Kraft der fortschreitenden Bewegung aller Theilchen zu vergrössern. Eine Analogie hierfür finden wir auch in der Vergrösserung der inneren Bewegung im Molecül ohne entsprechende Steigerung der oscillatorischen Bewegung des Ganzen beim Durchgang dunkler Entladungen durch verschiedene Gase, wobei letztere Zersetzungen erleiden, die sonst erst durch sehr bedeutende Temperatursteigerungen hervorgerufen werden. Aehnlich wird bei den Erscheinungen der Fluorescenz durch die auffallenden Aetherschwingungen die lebendige Kraft der translatorischen Bewegungen für gewisse Schwingungen in einer Weise vergrössert, wie sie erst einer directen Vergrösserung der fortschreitenden Bewegung durch eine Erhitzung auf 500 und mehr Grade entspricht.

Um diese Annahme zu prüfen, habe ich bereits eine Reihe von Versuchen begonnen, bei denen die Temperaturen der Entladungen in Geissler'schen Röhren unter verschiedenen Bedingungen bestimmt werden.

Leipzig im August 1878.