

III. Fortgesetzte Beobachtungen über die elektrische Entladung; von Plücker.

(Siehe Ann. Bd. CIII, S. 88 und 151; Bd. CIV, S. 113 und 622.)

Ueber die Spectra der verschiedenen Gase, wenn durch dieselben bei starker Verdünnung die elektrische Entladung hindurchgeht.

88. Ich habe, wie ich glaube zuerst, mit Bestimmtheit ausgesprochen, daß die Lichterscheinung, welche die elektrische Entladung durch längere gasverdünnte Röhren begleitet, abgesehen von den besonderen Erscheinungen in der Nähe der beiden Elektroden, einzig und allein durch die in der Röhre zurückgebliebenen Gasspuren bedingt wird und daß, bei der Schönheit und bei der großen Mannigfaltigkeit der Spectra für verschiedene Gase, diese Spectra ein neues charakteristisches Kennzeichen der Gase abgeben und, bei einer etwaigen chemischen Veränderung des Gases, die Natur dieser Veränderung sogleich erkennen lassen. Es schien mir eben hierin die Wichtigkeit des Gegenstandes zu liegen und der Weg für neue physikalisch-chemische Untersuchungen angedeutet.

89. Ich finde meine Auffassungsweise, daß von einer Elektrode zur andern keine Metalltheilchen übergeführt werden, durch Hrn. Gassiot bestätigt ¹⁾. Es geht Metall nur von der einzelnen Elektrode, der negativen, zu dem Theile der inneren Glaswandung, welcher dieselbe zunächst umgiebt und diese Ueberführung findet statt, aus welchem Metalle auch die Elektrode bestehen mag. Die umgebende Glaswand wird durch die Ablagerung des ungemein fein

1) *The minute particles of platinum are deposited in a lateral direction from the negative wire, and consequently in a different manner from what is described as occurring in the voltaic arc (De la Rive »Electricity« vol. 11, p. 288) so that the luminous appearance of discharge from the induction machine can in no way arise from the emanation of particles of the metal. Proceedings of the Royal Society, March 4, 1858.)*

zertheilten Metalls allmählich geschwärzt und, bei größerer Dicke der Ablagerung, bildet sich zuletzt ein schöner Metallspiegel. Bei geringerer Dicke erscheint Platin in Folge seiner großen Zertheilung blau, dem feinertheilten Golde Faraday's, in der einen Nüance, ganz ähnlich ¹⁾. Von übergeführtem Zink habe ich einen schönen Spiegel an dem einen Ende einer weiten Glasröhre, so weit die negative Zink-Elektrode hineinreichte gesehen. Dieser Spiegel schattirte sich an der Gränze des Undurchsichtigen nur durch Grau ab. *Wir könnten auf diesem Wege über die optischen Eigenschaften möglichst fein zertheilter Metalle eine neue Reihe von Versuchen machen.*

90. Um die unter den gewöhnlichen Verhältnissen unangenehme Schwärzung des Glases zu vermindern, können wir an die Stelle der gewöhnlich genommenen dünnen Drähte, die sich, wenn sie als negative Elektrode dienen, erwärmen und nach Umständen hell glühend werden, dickerer Drähte uns bedienen, die eine merkliche Erwärmung durch den Strom nicht erfahren. Die stärkere Ueberführung des Metalls der negativen Elektrode in dem Falle dünner Drähte hat ihren Grund, wie es scheint, theilweise auch in der größern Erwärmung und nicht allein darin, dafs, bei der kleinern Oberfläche der dünnen Elektrode, die elektrischen Strömungen an derselben sich mehr concentriren.

Einen andern Versuch, der Schwärzung des Glases vorzubeugen, machte Hr. Geifslor, indem er die negative Platinelektrode mit einem engen Glasröhrchen umgab, das, noch eine kleine Strecke über das freie Drahtende hinaus, in den weitem Glaszylinder hineinragte. Dann schwärzte sich nur die innere Wandung des dünnen Glasröhrchens, soweit die Elektrode reichte.

91. Dafs das Metall in den gasverdünnten Röhren nicht der Träger der elektrischen Entladung und demnach die Ursache der Lichterscheinung ist, davon erhalten wir auch

1) *Experimental Relations of Gold to light. Phil. Transact. 1857, p. 145.*

von anderer Seite her, in der folgenden Beobachtung, gewissermaßen eine Bestätigung. Drei verschiedene Röhren von einer früher (63) beschriebenen Form wurden bezüglich mit *reinem Wasserstoffgase*, mit *Arsenwasserstoffgas* und mit *Antimonwasserstoffgas* gefüllt und dann, so weit wie möglich, evacuirt. Der Lichtstrom in dem engen Theile der Röhre gab in allen drei Fällen das charakteristische, auf den ersten Blick wiederzuerkennende, Spectrum des Wasserstoffgases. Die beiden letztgenannten Gase hatten offenbar eine Zersetzung durch den elektrischen Strom erlitten: die durch diese Zersetzung sich ausscheidenden Metalle, Arsen und Antimon, lassen sich in dem Lichtstrome nicht mehr wiederfinden.

92. Bevor wir zur Analyse des Lichtes der verschiedenen Gas-Vacua übergehen, bedarf die Frage noch einer kurzen Erörterung, ob das absolute Vacuum dem elektrischen Strome den Durchgang verwehre und demnach, in demselben, zugleich mit dem Aufhören des Stromes, auch das Licht erlösche. Ein absolut leerer Raum ist eine Fiction, wie ein mathematisches Pendel, und die praktische Frage ist nur, ob wir in der Annäherung an ein solches Vacuum so weit gehen können, dafs durch das angenäherte Vacuum keine elektrische Entladung mehr hindurchgeht. Das Torricellische Vacuum, und namentlich dasjenige in solchen von Hrn. Cassella für Hrn. Gassiot angefertigten Röhren, welche die breiten Lichtwolken geben, ist offenbar vollkommener als das Gasvacuum in den verschiedenen Geiffler'schen Röhren, das mit Hülfe einer Quecksilber-Luftpumpe dargestellt wird und wobei eine Spannung von weniger als 1^{mm} wohl nicht erreicht werden möchte. Auf meine Veranlassung hat Hr. Geiffler neuerdings auch seinerseits wieder in längern und weitem Röhren mit Sorgfalt Torricellische Luftvacua dargestellt. Die besten dieser Röhren lassen die directe Entladung des Ruhmkorff'schen Apparates anfänglich mit weißlichem Lichte zwar durch, die Entladung wird aber bald eine intermittirende und hört nach ein oder zwei Minuten ganz auf. Wenn man, nach

Analogie eines früher beschriebenen Versuches (73) sich eine Ansicht über den Vorgang in einer solchen Röhre zu bilden berechtigt ist, so müßte man annehmen, daß das Sauerstoffgas der unmeßbar kleinen Menge von Luft, die zurückgeblieben ist, zur Elektrode gehe und das übrigbleibende Stickgas nicht mehr hinreiche, um Träger des Stromes zu seyn.

Ich theile die Ansicht, daß zur Bildung des elektrischen Stromes ponderable Materie erforderlich ist; diese ist aber im Allgemeinen nicht, wie theilweise wenigstens beim Davy'schen Lichtbogen, in feinsten Zertheilung übergeführtes Metall oder Kohle, sondern irgend ein Gas ¹⁾).

93. [Ich schalte hier noch eine Beobachtung ein, welche an einer jener Torricelli'schen Vacuumröhren gemacht wurde. Nahe an ihren beiden Enden wurden Stanniolbelege angebracht, um inducirte Ströme durch dieselben hindurchzuleiten. (Vergleiche später 118). Nachdem der directe Strom nicht mehr durch die Röhre ging, liefs sich der inducirte Strom noch fortwährend hindurchleiten, ohne während längerer Zeit an Helligkeit zu verlieren. Als darauf die Drahtenden des Ruhmkorff'schen Apparates mit den beiden an den Enden der Röhre eingeschmolzenen Platindrähten wieder verbunden wurden, ging der directe Strom von Neuem hindurch, um jedoch bald wiederum zu erlö-

1) Die Ueberführung der Materie der Elektroden im Lichtbogen von einer derselben zur andern ist seit Davy Gegenstand vielfacher Untersuchungen gewesen. Die allgemeine Annahme war, daß diese Ueberführung von der positiven zur negativen Elektrode statt habe. Hr. v. Breda wies aber nach, daß dieselbe gleichzeitig auch den umgekehrten Weg, von der negativen zur positiven Elektrode, nehme. In den Geißler'schen Röhren gehen die Metalltheilchen lediglich von der negativen Elektrode aus, ohne zur positiven zu gelangen. Hier scheinen Anomalien obzuwalten, denen ähnlich, die sich auf das Auftreten der Wärme an den beiden Elektroden beziehen (46). Versuche, die ich in neuester Zeit über die Entstehung des Lichtbogens in evacuirten Gaskugeln (unter der Einwirkung des Magneten) angestellt habe, und die ihre Stelle erst in der nächsten Mittheilung finden können, werden, wie ich glaube, Aufklärung über den fraglichen Gegenstand geben.

sehen. Dasselbe Experiment konnte man beliebig oft wiederholen.]

94. Die meisten Gase erleiden in den Geißler'schen Röhren, wenn der Strom hindurchgeht, Veränderungen, die sich schon durch die gleichzeitige Veränderung der Farbe dem Auge unmittelbar kund geben. Diese Veränderungen sind oft plötzliche, namentlich dann, wenn der Strom durch den Magneten concentrirt wird; oft finden sie ganz allmählich statt. Dabei erleidet das Gas eine Zersetzung oder das Gas selbst oder Bestandtheile desselben, — es ist nicht zu vergessen, daß es sich hierbei nur um unmeßbare Spuren handelt — gehen mit der Elektrode Verbindungen ein. Ich führe in dieser Beziehung ein merkwürdiges Beispiel an. Hr. Geißler hatte beobachtet, daß Röhren die Spuren von schweflicher Säure enthielten durch den elektrischen Strom sich in merkwürdiger Weise änderten. Ich hatte früher schon gesehen, wie ein, wahrscheinlich weniger vollkommenes, Vacuum derselben Säure, als der elektrische Strom unter der Einwirkung des Magneten hindurchging, sich plötzlich änderte (16). Hier war die Aenderung eine continuirliche und langsame. Die neue von mir beobachtete Röhre war 400^{mm} lang und 25^{mm} weit. Sie zeigte ursprünglich feine schöne Schichtung in violetterm Lichte, von den übrigen bekannten Erscheinungen begleitet. Während der Ruhmkorff'sche Apparat mehrere Minuten lang durch die Röhre entladen wurde, entfärbte sich allmählich das violette Licht und die ganze Erscheinung änderte sich. Diese erhielt nach längerer Zeit ein stabiles Ansehen, indem die Röhre zuletzt sich gerade so verhielt, wie die schönsten Röhren des Hrn. Gassiot (118): es hatte sich, nachdem die schwefliche Säure vollständig verschwunden war, ein Toricellisches Luftvacuum, wenn dieser Ausdruck hier gestattet ist, gebildet. Das Licht um den negativen Pol war durch einen breiten dunkeln Raum von den weissen breiten Lichtwolken getrennt. Diese erstreckten sich bis zu der positiven Elektrode und jede derselben war hell weifs begrenzt, nach der negativen Elektrode hin und nach der

positiven hin ins Graue schattirt. Wenn die Röhre an ihrer dunkeln Stelle nahe der negativen Elektrode mit einem schwachen Hufeisenmagnet berührt wird, so wird das System der weissen Wolken weiter in den dunkeln Raum hineingezogen: eine schöne Erscheinung, die ich bei Hrn. Gassiot gesehen hatte, die ich aber bis dahin an keiner der Geißler'schen Röhren beobachten konnte. Als ich diejenige Stelle der Röhre, wo die erste Wolke an den dunkeln Raum gränzte, mit zwei Fingern berührte, wurden die sämtlichen Wolken nach dem positiven Pole hin zurückgedrängt, also Abstosung, wo im früheren Falle Anziehung, und die ganze Erscheinung wurde stabiler. Dann hatte die Röhre das Aussehen der Fig. 1 Taf. II.

95. Derselbe Versuch gelang mit allen solchen Röhren, nur dafs alle Röhren, nach der Veränderung, nicht mehr ganz dasselbe Aussehen hatten. Statt der zollbreiten weissen Wolken trat oft, wie es überhaupt bei dem Torricellischen Luftvacuum der Fall ist, eine viel engere Schichtung des weissen Lichtes auf, und in einem Falle war das Licht sogar röthlich, wie es dem Stickstoffgase entspricht, und wie ich es bei Hrn. Gassiot allmählich werden sah, als er durch ein sinnreiches Mittel ganz allmählich Spuren von Luft hinzutreten liefs. Es erscheint hiernach gewifs, dafs in den verschiedenen schweflige-Säuregas-Vacua mehr oder weniger Luftspuren, am meisten in dem letztgenannten Falle, verblieben waren.

Wir haben vielleicht im schwefligsauren Gase, wenn wir dasselbe ganz luftfrei und vollkommen trocken anwenden, das beste Mittel dem absoluten Vacuum uns möglichst zu nähern.

96. Bemerkenswerth scheint mir noch die folgende Beobachtung. Als die Enden der cylindrischen Röhre, in welchen die Platin-Elektroden eingeschmolzen waren, über einer Spiritusflamme erwärmt wurden, stellte sich sogleich die ursprüngliche Erscheinung der schönen Schichtung im violetten Lichte wieder her. Die schweflige Säure hatte sich durch Wiedervereinigung ihrer Bestandtheile von Neuem

gebildet. Diese hatten sich (vielleicht beide) mit Platin in wenig stabiler Weise verbunden und durch Einwirkung der Wärme von diesem wieder getrennt.

Der durchgehende Strom stellte hierauf die weiße Wol-
kenschichtung wieder her durch allmähliche Zersetzung der
schweflichen Säure. Sie konnte durch Erwärmung in glei-
cher Weise wie zuerst wieder hervorgerufen werden und
so stellte sich die doppelte Erscheinung alternirend einige
Male wieder her, nahm dabei aber an Schönheit allmäh-
lich ab.

97. Nach dem Vorstehenden scheint mir als erwiesen
zu betrachten, daß, bei der elektrischen Entladung durch
Röhren, die ursprünglich mit irgend einem Gase gefüllt
waren und in Folge der Evacuierung nur noch Spuren die-
ses Gases enthalten, das diese Entladung begleitende Licht
von dem Metalle der Elektroden ganz unabhängig ist, und
andererseits im absolut leeren Raume keine Entladung statt-
findet und demnach kein Licht auftritt. Somit gelangen
wir zu dem Schlusse, daß das Licht des Entladungsstromes
überhaupt und insbesondere das entsprechende Spectrum in
solchen Gasvacua einzig und allein von den zurückgeblie-
benen Gasspuren bedingt und deshalb für das jedesmalige
Gas charakteristisch ist. Für meine definitiven Bestimmun-
gen wählte ich zuerst Wasserstoffgas, Stickstoffgas und Koh-
lensäure und erhielt für diese drei Gase vollkommen be-
stimmte, constante, von einander durchaus verschiedene
Spectra. Es ist zwar unmöglich in der Abbildung solcher
Spectra die ursprünglichen Farben auch entfernt nur wie-
derzugeben, und das wird noch dadurch erschwert, daß
einzelne Stellen der Spectra durch ihre Lichtintensität so
ungemein stark hervortreten; aber für Denjenigen, der die
Erscheinung nur einmal gesehen hat, ist in einer solchen
ein treues Bild der Erscheinung niedergelegt, das vollkom-
men ausreicht, um in späteren Fällen einen Vergleich an-
stellen zu können.

98. Es kommt bei der bildlichen Darstellung ferner
noch störend hinzu, daß die Umstände, welche überhaupt

das subjective Urtheil über Farbe bestimmen, sehr complicirter Art sind und dafs ein solches Urtheil dann namentlich alle Bedeutung verliert, wenn lichtärmere Stellen von hellen Farbentönen begrenzt werden. Der Eindruck, den viele der schönen Gasspectra auf das Auge machen, ist ein solcher, dafs er mit dem Grundsatz der Farbenlehre in Widerspruch steht, — damit nämlich, dafs die Farbe des Lichtes von der Wellenlänge abhängt, wonach, für ein gegebenes Prisma, gleich stark gebrochenes Licht unter *allen* Verhältnissen dieselbe Farbe haben mufs. Ich führe in dieser Beziehung das bereits vorläufig beschriebene Spectrum des (unreinen?) Fluor-Borgases an (71), in dem schönes Violett auf einen Raum von grüner freilich etwas verwaschener Farbe unmittelbar folgt. Wenn die blaue Farbe wirklich ganz fehlte, wie es bei anderen Gasen der Fall ist, so müfste das Violette, nach der Seite des Rothen hin, durch eine schwarze Stelle begrenzt seyn. Es scheint am natürlichsten anzunehmen, dafs ein schwaches Blau in dem Spectrum vorhanden sey, dasselbe aber durch ein subjectives Gelb, der Complementarfarbe des anliegenden, besonders hellen Violetts, für das Auge in Grün sich verwandele. Immerhin aber erschien es mir wünschenswerth, durch einen directen Versuch den obigen Grundsatz auch für unsere elektrische Gasspectra zu bestätigen.

99. Zur Herstellung solcher Spectra überhaupt wandte ich das früher (69) bereits beschriebene Verfahren mit einigen Modificationen an. Der leuchtende elektrische Entladungsstrom wurde in Thermometerröhren concentrirt, deren inneren Durchmesser für die verschiedenen untersuchten Gase wenig von einander abwichen und etwa $0,6^{\text{mm}}$ betragen. (Ein ins Innere einer solchen Röhre gebrachter Quecksilberfaden von 155^{mm} wog $667^{\text{mgr}},7$ was für den inneren kreisförmigen Durchschnitt der Röhre jenen Durchmesser giebt.) Die Form der vollständigen einzelnen Gasröhre bezeichnet die Fig. 2 Taf. II, so wie auch die Art, wie solche Röhren paarweise (auf einem Brettchen) so verbunden werden können, dafs die engen Theile beider (an den Stellen,

wo sie um etwas mehr als 90° umbogen sind) zusammenstoßen und beide genau gleichgerichtet sind. (Der in der Figur hinzugefügte Glashahn bezieht sich auf einen späteren Versuch.) Bei der gleichzeitigen Durchleitung des Stromes durch ein solches System zweier verschiedenen Glasröhren zeigt sich in den engen Theilen derselben ein geradliniger Lichtfaden, der nur in der Mitte unterbrochen ist und halb dem einen, halb dem anderen Gase entspricht. Wie verschieden die Spectra der beiden Gase auch seyn mochten, ein Streifen von einer beliebigen Farbe in dem einen Spectrum setzte sich in dem anderen, wenn er in demselben nicht ganz erlosch, in gerader Linie fort, wobei im Allgemeinen seine Lichtstärke sich änderte.

100. Zur Beobachtung der Spectra bediente ich mich eines Fraunhofer'schen Fernrohres, das in einer Entfernung von 4 bis 5^m von der verticalen Lichtlinie in der Röhre aufgestellt war. Das Flintgas-Prisma, mit einem brechenden Winkel von 45° , war unmittelbar vor dem Objectiv, das 15 pariser Linien Oeffnung hatte, befestigt. Die Vergrößerung durch das Ocular war so gewählt, daß eine stärkere Vergrößerung keine neue feinen Linien mehr erkennen liefs und nur die Lichtstärke verminderte.

Die in der vorigen Nummer beschriebene Zusammenstellung zweier Glasröhren hat noch eine zweite Anwendung. Richtet man nämlich das Fernrohr auf diejenige Stelle, wo die beiden engen Röhren zusammenstoßen, so sieht man gleichzeitig die Spectra der beiden verschiedenen Gase und kann diese Spectra mit einander vergleichen und die gegenseitigen Dimensionen der einzelnen Theile derselben bestimmen. Das Spectrum des Wasserstoffgases scheint mir, seiner besonderen Beschaffenheit wegen, bisher als das geeignetste, um bei dieser Vergleichung als Anhaltspunkt zu dienen.

101. Die Röhren, die ich zuerst untersuchte, waren ursprünglich mit Wasserstoffgas, Stickgas und Kohlensäure gefüllt und gaben, so viel als möglich evacuir, charakteristische, ganz und gar von einander verschiedene, schöne

Spectra. Ich beschränke mich hier auf blofse Andeutungen über diese und die bisher beobachteten Spectra, eine genauere Beschreibung mit bildlicher Darstellung mir vorbehaltend ¹⁾).

102. Im Spectrum des *Wasserstoffgases* concentrirt sich fast das ganze Licht auf drei Streifen, einen blendend rothen am äußersten Ende des Spectrums, einen schönen grünlich blauen und endlich einen weniger hellen, violetten, dessen Abstand von dem grünlich blauen etwa ein Drittel weniger betrug als der Abstand dieses Streifens von dem blendend rothen. In der engen Röhre erscheint der elektrische Lichtstrom *roth*.

103. Im Spectrum des *Stickgases* sind alle Farben schön, keine derselben ist verwaschen, wie in den breiten Räumen, die zwischen den hellen Streifen des Wasserstoff-Spectrums liegen. In dem Raume des Rothen, Orange und Gelben finden sich 15 dunkelgraue feine Linien, in fast gleichem Abstände von einander. Von diesen kommen sechs auf Orange und Gelb. Diese beide Farben sind schön; vom Orange angerechnet, ist das Rothe ins Braune schattirt, wird aber nach dem Ende des Spectrums hin, das sich über den blendend rothen Streifen des Wasserstoffgases hinauszieht, heller und reiner. Von dem Gelben ist ein breiterer grüner Raum durch einen schmalen schwarzen Streifen getrennt; der gröfsere Theil dieses Raumes erscheint von dem schwarzen Streifen an gerechnet, schwarz schattirt. Für ein schärferes Auge löst sich indels diese Schattirung in sehr feine schwarze Linien auf, die wiederum gleich weit von einander abstehen, aber einander näher liegen, als die früher erwähnten Streifen im Rothen, Orange und Gelben. Der übrige grüne Raum ist noch mehrmals abgetheilt. An das Grüne stofsen zwei schöne hellblaue Streifen, die unter einander und von dem Grünen durch schmale schwarze Streifen scharf begränzt sind. Das blau- und roth-violette Ende des Spectrums bilden neun scharf begränzte violette Streifen, die mit dunkeln abwechseln. Jene haben ver-

1) Bei der Aufnahme der verschiedenen Spectra haben mich die Studierenden, Hr. Liek und Hr. Dronke, unterstützt.

schiedene Helligkeit, diese erscheinen theils dunkel violett, theils schwarz. Der vierte und fünfte helle Streifen, durch einen schwarzen getrennt, haben das meiste Licht, die vier folgenden treten weniger hervor, jedoch der letzte, eine scharfe Gränze des ganzen Spectrums bildend, am meisten. Das Licht des Entladungsstromes in der engen Röhre ist *gelbroth*.

104. In dem Spectrum der *Kohlensäure* (siehe die 115. Nummer) erscheint der helle Theil durch sechs scharf begrenzte helle Streifen in fünf Räume getheilt, von welchen die beiden ersten gleiche Breite haben, der dritte und namentlich die beiden letzten etwas breiter sind. Der erste der sechs Streifen befindet sich an der äußersten Gränze des Rothen, der zweite ist röthlich orange, der dritte grünlich gelb, der vierte grün, der fünfte blau und der letzte violett. Die zwei ersten Räume werden beide durch schmale schwarzgraue Streifen, von denen jedesmal zwei an den hellen Streifen anliegen, in drei gleichbreite Unterabtheilungen getheilt. Der erste Raum ist braunroth, der zweite schmutzig orange und gelb. Der dritte und vierte Raum sind etwas verwaschen grün und durch Schattirungen mehrfach abgetheilt, der fünfte Raum ist ein ganz verwaschener und in zwei gleiche Theile getheilt, die von der rothen Seite her nach der violetten hin abschattirt sind. Nach dem zuletzt angeführten violetten Streifen kommt noch ein dunklerer Theil des Spectrums, so breit etwa wie der rothgelbe Theil desselben. In diesem dunkleren Theile werden durch drei scharf hervortretende violette Streifen, deren Breite von derselben Ordnung ist, als die Breite der früheren sechs Streifen, und von denen der letzte die sichtbare Gränze des Spectrums bildet, drei Räume bestimmt. Der erste dieser drei Räume, welcher an den obigen sechs hellen Streifen anstößt, ist etwas breiter als der dritte, beide sind absolut schwarz; der zweite mittlere Raum ist etwa so breit als diese beiden zusammen und ganz dunkel violett.

Der erste Streifen, im ersten Augenblick besonders glänzend roth, verlor, nachdem der Strom längere Zeit durch die Röhre gegangen war, fast seine ganze Helligkeit (115).

Das Licht des galvanischen Stromes in der engen Röhre war *grünlich weifs*.

105. Nachdem die Spectra der drei genannten Gase genau bestimmt und aufgenommen worden waren, wurde die in der zweiten Figur dargestellte Doppelröhre mit zwei verschiedenen Gasen, mit Kohlensäure und Wasserstoff, gefüllt und dann möglichst evacuirt. Die Gase die ursprünglich von einander getrennt waren, konnten durch einen Hahn in Verbindung gesetzt werden. Dieses geschah, während der Strom gleichzeitig durch beide Röhren hindurchging, durch die eine mit grünlich weissem, durch die andere mit rothem Lichte, und das Spectrum des einen Gases, der Kohlensäure, durch das Fernrohr mit dem Prisma beobachtet wurde. Gleich nachdem der Hahn geöffnet worden war, sah man eine blendend rothe Linie anfänglich blofs von Zeit zu Zeit an der Gränze des Spectrums aufflackern und bald nachher ihre Stelle behaupten. Es war dieses der rothe Streifen des Wasserstoffgases. Die Farbe des Lichtes in den beiden engen Röhren war dieselbe, die beiden Spectra waren constant und einander gleich geworden.

Wenn in einer Röhre überhaupt zwei verschiedene Gase mechanisch gemengt sind, so sieht man deutlich, wenn man die beiden Spectra der einzelnen Gase kennt, wie *die Spectra dieser Gase in dem Spectrum des gemengten Gases sich überlagern*.

106. Es wurde darauf eine einzelne Röhre mit *Ammoniakgas* gefüllt und evacuirt. Das Spectrum war augenfällig dasjenige, *das aus einer Ueberlagerung der beiden Spectra für Wasserstoffgas und Stickgas sich ergibt. Das Ammoniakgas war augenblicklich in seine Bestandtheile zerfallen, es war nicht möglich gewesen, das Spectrum des zusammengesetzten Gases zu erhalten*.

107. Vor Allem mußte nun die Bestimmung und Aufnahme des *Sauerstoff*-Spectrums wünschenswerth erscheinen. Aber hierbei stiefs ich auf neue und unerwartete Schwierigkeiten, so dafs es mir bis jetzt noch nicht gelungen, eine vollständige Anschauung von diesem Spectrum zu gewinnen. Darum beschränke ich mich einstweilen darauf,

hier nur zweier schmaler, glänzender Streifen zu erwähnen, von welchen der eine die Gränze des Spectrums bildet und der andere schon in das Orange spielt. Der Raum zwischen den beiden Streifen ist dunkel braun. Die rothe Gränze des Sauerstoff-Spectrums reicht etwas über diejenige des Wasserstoff-Spectrums hinaus, wonach denn auch die blendend hellen Gränzstreifen nicht zusammenfallen.

Die oben erwähnte Schwierigkeit in der Feststellung des Spectrums für Sauerstoff liegt aber in dem langsamen Verschwinden des freien Gases, das sich mit dem Platin der negativen Elektrode verbindet. Dafs eine solche Verbindung wirklich stattfindet, ist nicht nur aus der Veränderung des Spectrums abzuleiten, sondern folgt unmittelbar schon daraus, dafs das gebildete *Platinoxid*, fein zertheilt und mit rothgelber Farbe, auf die umgebende innere Glaswand sich absetzt, wobei es zugleich im reflectirten Lichte in schöner Weise die Farben der Newton'schen Ringe zeigt, während, wenn die Röhre Spuren von Wasserstoffgas oder Stickgas enthält, das *rein metallische* Platin zur Glaswand übergeführt wird.

108. Die Farbe des elektrischen Lichtstromes in der engen Röhre war anfänglich roth, ging durch das Fleischfarbige ins Grüne, und dann durchs Blaue ins röthlich Violette.

Es würde von ganz besonderem Interesse seyn, durch eine sorgfältige Beobachtung des Sauerstoff-Spectrums festzustellen, in welcher Aufeinanderfolge die einzelnen prismatischen Farben verschwinden, während der elektrische Lichtstrom aus dem Grunde langsam erlischt, dafs er, beim allmählichen Fortgehen des Sauerstoffgases, keine hinreichende Menge von ponderabler Materie mehr findet, die ihm als Träger dienen könnte. Die obige Farbenscale, die das Licht in der engen Röhre durchmacht, scheint uns zu dem Schlusse zu berechtigen, dafs zuerst die *weniger brechbaren* Strahlen wegfallen und allerdings sieht man auch zuerst die beiden glänzend rothen Streifen des Spectrums erblasen und vielleicht ganz verschwinden. Um aber die Erscheinung vollständig zu beobachten, müssen ganz beson-

dere Vorsichtsmafsregeln genommen werden, um das Sauerstoffgas absolut rein zu erhalten.

109. Denn, wenn auch nur die kleinste Menge von einem anderen Gase dem Sauerstoffgase beigemengt ist, so wird sich das beigemengte Gas in demselben Maafse mehr in dem Spectrum des Sauerstoffgases geltend machen, als das letztgenannte Gas fortgeht. Aus diesem Grunde mufsten zwei Röhren als unbrauchbar zu definitiven Bestimmungen verworfen werden: in beiden konnte man die Art des beigemengten Gases mit Bestimmtheit angeben. In dem ersten Falle, auf den die obigen Angaben sich beziehen, trat das oben beschriebene Spectrum der Kohlensäure immer mehr hervor und, wie befremdend dies auch anfänglich erscheinen mochte, die befriedigende Erklärung fand sich bald darin, dafs durch denselben Evacuierungs-Apparat (vermitteltst Quecksilber) unmittelbar vorher Kohlenoxydgas (was hier, nach (115), der Kohlensäure gleichkommt) evacuirt worden war. In der zweiten Röhre machte sich das Spectrum des Stickstoffgases kenntlich; auch sie mufste verworfen werden, weil dem Sauerstoffgase offenbar Luft beigemengt war.

110. Ich habe bereits früher (73) in dem Erlöschen des elektrischen Stromes im Sauerstoffgase einen Beweis dafür gesehen, dafs im absolut leeren Raum, den wir nur mehr oder weniger annähernd darstellen können, kein Strom bestehen kann. Wir können hier noch hinzufügen, dafs ein elektrischer Strom im luftleeren Raume jedenfalls nicht leuchtend seyn kann; denn, wenn dieses der Fall wäre, so müfste das *Spectrum des leeren Raumes* in den verschiedenen Gasspectra sich wiederfinden. Diese Spectra haben aber nichts Gemeinsames.

111. Es wurde hierauf versucht das Spectrum des *Stickoxydgases* zu bestimmen. Aber vergeblich: eine Stickoxydröhre gab das Spectrum des Stickgases selbst, mit einer Modification die offenbar reinem Sauerstoffgase zuzuschreiben war und die sich namentlich durch einen glänzenden Streifen nahe am Ende des Rothen und darin kundgab, dafs das bräunliche Roth an der Gränze des Orange ein helles Roth wurde. Die feinen charakteristischen Linien im Ro-

then, Orange und Gelben behielten ihre ganze Schärfe; nur die äußersten, welche der helle Streifen theilweise überlagerte, waren verschwunden, so dafs von solchen Linien, zwischen dem hinzugetretenen hellen Streifen und der Gränze des Orange, nur noch sechs übrig blieben. Allmählich erlosch der glänzend rothe Streifen, und es stellte sich im Ganzen das reine Stickgas-Spectrum her mit einer Pracht, in der ich es bis dahin nicht gesehen hatte.

Das Stickstoffoxydgas, in einer Menge, die kaum durch die empfindlichste Waage nachgewiesen werden konnte, war chemisch analysirt. Es zerfiel beim Durchgehen des Stromes augenblicklich in seine Bestandtheile, Stickgas und Sauerstoffgas, und letzteres verschwand, indem es allmählich mit dem Platin der negativen Elektrode zu Oxyd sich verband.

112. Es konnte hiernach kaum zweifelhaft erscheinen, dafs auch die weniger stabilen, höhern Oxydationsstufen des Stickgases, unmittelbar in ihre einfachen Bestandtheile zerfallen würden. Es wurde, zur Bestätigung, eine Röhre mit *salpetriger Säure*, die durch eine Mischung von Stickoxydgas und Sauerstoffgas in bekannter Proportion hergestellt worden war, gefüllt und dann evacuirt. Das Spectrum war dasselbe wie in dem Falle der Stickoxydgas-Röhre, nur dafs der rothe Sauerstoffstreifen anfänglich noch glänzender auftrat.

113. Ein weiterer Versuch zeigte, dafs auch *Stickoxydulgas* augenblicklich in seine einfachen Bestandtheile zerfällt. Der Sauerstoffstreifen war weniger hell.

114. Hierauf wurde *Wasserdampf* untersucht. Hr. Geißler stellte mit seiner bekannten Kunstfertigkeit die schöne Röhre in folgender Weise her. An dieselbe wurden noch zwei größere Kugeln, von denen die eine mit einem Hahne nach Aufsen hin versehen war, angeschmolzen. Die Röhre wurde mit Wasser gefüllt und dieses so lange gekocht bis nur noch Wasserdampf und keine Spur von Luft mehr in derselben war, und dann der, bisher geöffnete, Hahn geschlossen. Die Röhre wurde über einer Spiritus-Lampe stark erhitzt, während die Kugel mit dem Hahne in einer

Kältemischung sich befand, und dann wurde diese Kugel mit dem Hahne abgeblasen. Dieselbe Operation wurde wiederholt, indem die zweite Kugel, die, während die Röhre erhitzt wurde, in der Kältemischung sich befand, abgeblasen wurde. Der elektrische Strom in der feinen Röhre zeigte das schönste gesättigte Roth. Das Spectrum war das des reinen Wasserstoffgases mit seinen drei hervortretenden Streifen, gegen deren Glanz alles Uebrige so in den Hintergrund zurücktrat, daß hier die Abschattirungen von Farbe und Lichtstärke nur kaum noch bemerkbar waren. Der Wasserdampf war in seine einfachen Bestandtheile zerfallen, aber, zu meinem Bedauern hatte Hr. Geißler den Strom bereits früher schon durchgeleitet; der eine derselben, Sauerstoffgas, war bereits schon durch seine Verbindung mit der negativen Platin-Elektrode verschwunden.

115. Nach den vorstehenden Versuchen mußte es sehr zweifelhaft erscheinen, ob das früher beschriebene Spectrum die Kohlensäure wirklich dieser Säure in ihrem unzersetzten Zustande angehörte. Die Säure konnte nicht in ihre einfachen Bestandtheile zerfallen seyn, denn sonst hätten wir das Spectrum des Sauerstoffgases erhalten müssen, während das Minimum fester Kohle sich, vielleicht nicht bemerkbar, an die innere Glaswandung abgesetzt haben würde. Es blieb daher nur die Alternative übrig, ob die Säure unzersetzt geblieben oder in Kohlenoxyd und Sauerstoff zerfallen war. Gegen erstere Annahme sprach der Umstand, daß eine Ablagerung von Platinoxid bemerkbar war (107). Durch die Bestimmung des Spectrums des *Kohlenoxyds* wurden alle Zweifel gelöst. Dieses Spectrum war dasjenige in welches, namentlich durch Verminderung des Glanzes des äußersten Roths, das Spectrum der Kohlensäure nach kurzer Zeit überging. Das direct oder, durch Fortgehen des freien Sauerstoffgases, indirect erhaltene Spectrum des Kohlenoxydgases ist seinerseits auch nicht constant, obgleich es sich nur sehr langsam ändert. Während Platinoxid sich absetzt verschwindet das weniger brechbare Licht aus dem Spectrum (104). Durch das langsame Fortgehen des Sauerstoffs nähert sich das Innere der Röhre einem Vacuum.

116. Die merkwürdige Analogie in dem chemischen Verhalten von Jod, Brom und Chlor findet sich auch in ihren Spectra wieder ¹⁾. Ich gehe in eine Beschreibung dieser Spectra hier noch nicht ein, weil die Art, wie die Röhren bisher hergestellt wurden, eine vollständige Ausschließung der Luft nicht gestattete und die erhaltenen Spectra daher nicht rein, sondern eine Ueberlagerung zweier Spectra waren. Ueberdies verbinden sich während des Stromdurchganges die genannten Substanzen mit dem Platin der negativen Elektrode. Das Jodspectrum dauerte so lange, daß es aufgenommen werden konnte. Vier Bromröhren mußten nach einander angewendet werden; durch jede derselben wurde nur ein einzelner Theil des Spectrums bestimmt und das ganze Spectrum aus den vier einzelnen Theilen desselben zusammengesetzt. Das Spectrum des Chlors war von kurzer Dauer, so daß man es zwar deutlich sah, aber nicht aufnehmen konnte. Das Gemeinsame der drei Spectra, wodurch sie, soweit bisher die Beobachtungen reichen, von allen übrigen Gasspectra sich charakteristisch unterscheiden, besteht in *Lichtlinien*, anfänglich ruhig später bloß durchblitzend, deren Breite von derselben Ordnung ist als die Breite der feinen Fraunhofer'schen schwarzen Linien. Im Jodspectrum ist die Stelle von fünf solchen feinen Lichtlinien von größter Lichtintensität im Grünen bestimmt worden, zwei derselben liegen einander sehr nahe. Das Bromspectrum gab eine größere Anzahl solcher Linien, die sich über mehrere der mittleren Farbenräume verbreiteten, zugleich mit *schwarzen* Linien, ganz den Fraunhofer'schen ähnlich. Im Chlor-Spectrum scheint noch eine größere Anzahl von solchen feinen Linien, schwarzen sowohl als hellen, aufzutreten, deren Lage aber bisher noch nicht bestimmt werden konnte.

117. Die bisher gewonnenen chemischen Resultate können wir kurz in dem Folgenden zusammenfassen.

1) Auch die Einwirkung des Magneten auf Chlor, Brom- und Joddampf, wie ich sie bereits schon angedeutet (16, 17, 59) habe, ist für dieselben charakteristisch. Ich werde später auf diesen Punkt zurückkommen.

I. Gewisse Gase (Sauerstoff, Chlor, Brom- und Joddampf) verbinden sich mehr oder weniger langsam mit dem Platin der negativen Elektrode, und die resultirenden Verbindungen lagern sich auf die umgebende Glaswandung ab. Wir nähern uns dabei, wenn die Gase rein sind, einem absoluten Vacuum.

II. Gase die aus zwei einfachen Gasen zusammengesetzt sind (Wasserdampf, Ammoniakgas, Stickoxydul, Stickoxyd, salpetrige Säure) fallen augenblicklich in ihre einfachen Bestandtheile auseinander und bleiben dann unverändert, wenn diese (Ammoniakgas) sich nicht mit dem Platin verbinden. Ist einer derselben Sauerstoffgas (im Wasserdampf und den verschiedenen Oxydations-Stufen des Stickstoffs) so verschwindet dieses allmählich und blofs das andere Gas bleibt.

III. Wenn die Gase aus Sauerstoff und einer festen einfachen Substanz zusammengesetzt sind, so findet die vollständige Zersetzung durch den Strom nur langsam statt, indem das Sauerstoffgas zu dem Platin der negativen Elektrode geht (schweflige Säure, Kohlenoxydgas, Kohlensäure) Kohlensäure zerfällt zunächst augenblicklich in die niedere, ebenfalls gasförmige Oxydations-Stufe und in freies Sauerstoff, das allmählich zum Platin geht (I). Das Kohlenoxydgas wird langsam dadurch zersetzt, dafs der mit Kohle verbundene Sauerstoff mit der negativen Elektrode sich verbindet ¹⁾.

Bonn den 25. August 1858.

1) Ich habe bereits früher schon, um eine vorläufige Idee von Gasspectra zu geben, zwei solcher Spectra beschrieben. Das erste derselben zeigte eine, nicht sehr enge, Wasserstoffgasröhre, die zu den ersten gehörte, welche Hr. Geißler angefertigt hat. Ich wählte dasselbe seiner Einfachheit wegen aus, dasselbe gehört aber nicht dem *reinen* Wasserstoffgase an, was man nun auf den ersten Blick erkennt. Das zweite beschriebene, schöne Spectrum, das als dem Fluor-Borgase angehörig bezeichnet ist, gehört wahrscheinlich eben so wenig dem *reinen* Gase an, wir können, mit Rücksicht auf den weniger brechbaren Theil derselben mit seinen feinen grauen Linien, mit ziemlicher Gewifsheit annehmen, dafs dem Gase Stickgas (Luft) beigemenget war (70, 71).