ANNALEN DER PHYSIK.

VIERTE FOLGE. BAND 22.

1. Zur Abhängigkeit der Breite der Spektrallinien vom Druck; von Otto Schönrock.

1. Einleitung.

Wie in einer vor kurzem erschienenen Arbeit¹⁾ gezeigt worden ist, kann bei geringen Drucken (unter 2 mm etwa) die Breite der Spektrallinien durch die Bewegung der Träger der Emissionszentren nach dem Dopplerschen Prinzip erklärt werden.²⁾ Danach würden also die Rotation der Molekeln und die zeitliche Dämpfung der emittierenden Schwingung nur einen unmerklichen Beitrag zur Linienbreite liefern und daher auch bei höheren Drucken keine Berücksichtigung erheischen. Als Ursachen für die Verbreiterung mit dem Druck kommen somit hauptsächlich die Störung bei Zusammenstößen der Molekeln und die gegenseitige Beeinflussung benachbarter Moleküle in Betracht. Soll der letztere Umstand in Rechnung gezogen werden, so muß man spezielle Hypothesen über die Einwirkung der sich bewegenden Gasmolekeln aufeinander zur Hilfe nehmen; es ist dann möglich, qualitativ Verschiebungen und Verbreiterungen der Linien herzuleiten, auch unsymmetrische Verbreiterungen, wie unter anderen Michelson³⁾ und Humphreys⁴⁾ gezeigt haben.

Wesentlich einfacher liegen dagegen die Verhältnisse, wenn man den Grund für das Wachsen der Breite mit dem

1) Otto Schönrock, Ann. d. Phys. 20. p. 995. 1906.

2) Dabei handelte es sich zwar um Elektrolumineszenz, indessen ist die Annahme, daß durch die elektrischen Kräfte keine sehr merklich vorherrschende Richtung der Geschwindigkeit unter den Molekülen entstehe, bei der gewöhnlichen Glimmentladung erfüllt. Das wird auch durch die außerordentlich große Konstanz der für die Wellenlängen gefundenen Werte trotz sehr verschiedener Leuchtbedingungen bewiesen.

3) A. A. Michelson, Astrophys. Journ. 2. p. 259. 1895.

4) W. J. Humphreys, Astrophys. Journ. 23. p. 233. 1906.

Druck (bis zu etwa 400 mm) in den Zusammenstößen der Molekeln sucht. Sicherlich werden bei dem Zusammenprallen ziemlich plötzliche¹⁾ und zufällige Änderungen in der Phase, Amplitude und Schwingungsebene eintreten, Störungen, welche auf Grund des Fourierschen Theorems das Licht der Linie unhomogen machen, selbst wenn alle Zentren die gleiche Schwingung erregen. Die Linie wird um so breiter werden, je kürzer die ungestörten Wellenzüge werden, die Breite wird also eine Funktion der molekularen Weglänge sein. Da man nun für diese Größe einigermaßen verlässliche Werte besitzt, so ist eine theoretische Berechnung der Linienbreite ermöglicht. Michelson²⁾ hat eine solche Berechnung ausgeführt und kommt in seiner Arbeit zu dem Schluß, daß die theoretisch berechneten Linienbreiten der Größenordnung nach mit den von ihm experimentell gefundenen übereinstimmen, indem sich beim Wasserstoff die berechnete zur beobachteten Weite wie 1 zu 2,8 verhält. Dieser Vergleich beruht indessen auf einer etwas rohen Schätzung, denn führt man die Rechnung unter Beibehaltung der von Michelson gemachten Annahmen genauer durch, so stellt sich das obige Verhältnis auf 1 zu 13. Aus diesem Grunde soll im folgenden näher auf die Frage eingegangen werden, ob die bloßen Zusammenstöße der Moleküle einen merklichen Beitrag zur Linienbreite liefern, und zwar unter der früher eingeführten Annahme, daß die einzelnen Atome die Träger der Emissionszentren sind. Dabei ist es für das Folgende völlig belanglos, ob man die Ansicht Starks³⁾ teilt, daß nur positive Atomionen Linienspektren emittieren, oder aber der Auffassung Lenards⁴⁾ beipflichtet, daß neben den Atomionen auch elektrisch neutrale Atome Emissionszentren von Spektrallinien sein können.

2. Intensitätsverteilung in der Spektrallinie.

Bezeichnet n die Änderung der reziproken Wellenlänge und r die Länge eines ungestörten Wellenzuges, der zwischen

1) Entsprechend der gewöhnlichen Annahme, daß die Dauer eines Zusammenstoßes klein ist gegen die Zwischenzeit zwischen zwei aufeinander folgenden Zusammenstößen.

2) A. A. Michelson, *Astrophys. Journ.* 2. p. 251. 1895.

3) J. Stark, *Verhandl. d. Deutsch. Physik. Gesellsch.* 8. p. 111. 1906.

4) P. Lenard, *Ann. d. Phys.* 17. p. 197. 1905.

zwei Zusammenstößen emittiert wird, so ergibt sich nach dem Fourierschen Theorem die Verteilung der Intensität i_1 des Lichtes in der Spektrallinie gemäß der Gleichung

$$(1) \quad i_1 = \frac{C \sin^2(\pi n r)}{n^2},$$

worin C einen Proportionalitätsfaktor bedeutet. Für $n = 0$ d. h. für die mittlere Wellenlänge λ_0 in Luft¹⁾ ist $i_1 = C \pi^2 r^2 = i_0$. Die Hälfte dieses Wertes ergebe sich für $n = n_1$, es sei also

$$\frac{C \sin^2(\pi n_1 r)}{n_1^2} = \frac{C \pi^2 r^2}{2},$$

$$\frac{\sin(\pi n_1 r)}{\pi n_1 r} = \sqrt{\frac{1}{2}},$$

was

$$(2) \quad \pi n_1 r = 1,3915$$

ergibt.

Statt n werde die neue Variable

$$(3) \quad n_2 = \frac{1,3915 n}{n_1}$$

eingeführt, dann geht Gleichung (1) über in

$$(4) \quad i_1 = \frac{i_0 \sin^2 n_2}{n_2^2}.$$

Setzt man nun noch für λ_0 die Intensität $i_0 = 1$, so läßt sich die Intensitätsverteilung nach der einfachen Gleichung

$$(5) \quad i_2 = \frac{\sin^2 n_2}{n_2^2}$$

berechnen. Trägt man als Abszissen die Werte für n_2 , als Ordinaten die i_2 auf, so erhält man bekanntlich eine Kurve von der Form der in nachstehender Figur ausgezogenen Linie. Praktisch kommt hierbei nur das Hauptmaximum zur Geltung, da die kleineren Maxima zu geringe Intensität besitzen. So tritt das Maximum bei D für $n_2 = 4,4935$ ein und beträgt $i_2 = 0,047189$, d. h. nur 4,7 Proz. der maximalen Helligkeit der Linie.

Durch die Größe $n_1 = AB = BC$ wird wieder die ganze Intensitätsverteilung bestimmt. Die Intensitätskurve selbst

1) λ_0 ist der Wert, welcher sich ergeben würde, wenn r unendlich groß wäre, wie dies praktisch bei sehr kleinen Gasdrucken der Fall ist.

hat fast die gleiche Gestalt wie diejenige, welche sich früher für die Spektrallinien nach dem Dopplerschen Prinzip ergab. Hierfür war die Intensität

$$(6) \quad i = 2 \frac{-n^2}{n_1^2}$$

oder mit Hilfe der Gleichung (3)

$$(7) \quad i = 2 \frac{-n_2^2}{(1,9915)^2}.$$

Diese Intensitätskurve i , welche gleichfalls durch die Punkte A und C geht, ist in der Figur durch die gestrichelte Linie dar-

gestellt. Der größte Unterschied zwischen i und i_2 für dasselbe n_2 ergibt sich bei $n_2 = 2,5644$, wo $i - i_2 = 0,049704$ ist. Die durch den Druck bedingte Verbreiterung führt daher praktisch zu der gleichen Intensitätsverteilung wie die durch die Temperatur nach dem Dopplerschen Prinzip verursachte Breite. Tatsächlich hat denn auch Michelson bei seinen Interferenzversuchen stets Sichtbarkeitskurven erhalten, die mit dem Gesetze der obigen Intensitätsverteilung in Einklang stehen.

Die in Wellenlängen ausgedrückte Größe $AB = BC$ heiße nun wieder die Halbreite δ_1 der Linie, dann ist

$$(8) \quad \delta_1 = n_1 \lambda_0^2.$$

Betrachtet man ferner wieder als wirksame Breite A_1 diejenige, welche bis zu den Stellen reicht, wo $i_2 = 0,05$ ist, die Intensität also 5 Proz. der maximalen Helligkeit der Linie beträgt, so wird, da $i_2 = 0,05$ für $n_2 = 2,5381$ ist,

$$A_1 = 2 \cdot 2,5381 \lambda_0^2 \frac{n_1}{1,9915}$$

und mit Hilfe von Gleichung (8)

$$(9) \quad A_1 = 3,6 \delta_1.$$

Dieser Wert ist wegen des im ganzen ein wenig steileren Abfalles der i_s -Kurve etwas kleiner, als die wirksame Breite Δ war, welche durch die Temperatur gegeben wird. Hierfür ergab sich $\Delta = 4,2 \delta$, wenn δ entsprechend die Halbweite für die i -Kurve bezeichnet.

3. Theoretische Berechnung der Halbweite.

Aus Gleichung (8) folgt mit Hilfe von Gleichung (2)

$$(10) \quad \delta_1 = \frac{1,3915 \lambda_0^3}{\pi r}.$$

Bedeutet c die Lichtgeschwindigkeit in Luft, $\bar{q}$ die mittlere Geschwindigkeit eines Atoms und L die mittlere freie Weglänge der strahlenden Atome, so ist offenbar im Mittel

$$(11) \quad r = \frac{cL}{\bar{q}},$$

so daß Gleichung (10) wird

$$(12) \quad \delta_1 = \frac{1,3915 \bar{q} \lambda_0^3}{\pi c L}.$$

Bezeichnet ferner T die absolute Temperatur, m_1 das Atomgewicht (für Sauerstoff gleich 16) und R die absolute Gaskonstante, so lehrt die kinetische Gastheorie

$$(13) \quad \bar{q} = \sqrt{\frac{8R}{\pi}} \sqrt{\frac{T}{m_1}}.$$

Demgemäß wird Gleichung (12)

$$(14) \quad \delta_1 = \frac{1,3915}{\pi c} \sqrt{\frac{8R}{\pi}} \frac{\lambda_0^3}{L} \sqrt{\frac{T}{m_1}}.$$

Im absoluten cm g sec-Maßsystem ist nun

$$R = 83155 \cdot 10^3, \quad c = 29980 \cdot 10^6,$$

so daß schließlich Gleichung (14) übergeht in

$$(15) \quad \delta_1 = 0,0821499 \frac{\lambda_0^3}{L} \sqrt{\frac{T}{m_1}},$$

worin

$$(16) \quad T = t + 273,09$$

ist, wenn t die Temperatur in Celsiusgraden bedeutet.

Für die durch die Temperatur erzeugte Halbweite δ war früher der Ausdruck

$$(17) \quad \delta = 0,035813 \lambda_0 \sqrt{\frac{T}{m_1}}$$

abgeleitet worden.

Während für δ die Abhängigkeit von T und m_1 eine sehr einfache ist, läßt sich in dieser Hinsicht bei δ_1 direkt nichts aussagen, weil auch die Weglänge L von T und m_1 abhängt, und zwar in einer nicht allgemein angebbaren Weise. Sieht man für den Augenblick von der elektrischen Dissoziation ab, so kann man, was die Beziehung zwischen δ_1 und T betrifft, nur soviel sagen, daß bei konstantem Druck δ_1 mit wachsendem T noch schneller als proportional $1/\sqrt{T}$ abnimmt, weil die Erfahrung gezeigt hat, daß L mit wachsendem T noch schneller als proportional T zunimmt.

Bisher ist es nicht gelungen, theoretisch für die Intensitätsverteilung unter gleichzeitiger Berücksichtigung der Zusammenstöße und translatorischen Bewegungen der Atome einen Ausdruck in geschlossener Form einwandfrei aufzustellen. Es soll daher mit Michelson die bei größeren Drucken beobachtete Halbweite δ_2 in erster Annäherung

$$(18) \quad \delta_2 = \delta + \delta_1$$

gesetzt werden. Für das Folgende darf dies unbedenklich geschehen, da mit zunehmendem Druck sehr bald δ_1 groß gegen δ wird.

4. Berechnung der Weglänge aus den von Michelson beobachteten Halbweiten.

Bekanntlich ist die Weglänge umgekehrt proportional dem Druck p . Entsprechend Gleichung (15) ist daher δ_1 proportional p , also auch $d\delta_2/dp$ konstant. Tatsächlich hat nun auch Michelson bei seinen Versuchen gefunden, daß die Halbweite δ_2 ziemlich genau mit dem Druck in linearem Verhältnis zunimmt. Untersucht wurden die folgenden neun Elemente: Wasserstoff, Lithium, Natrium, Magnesium, Kupfer, Zink, Silber, Kadmium und Gold. Die Resultate hat Michelson in einer Kurventafel niedergelegt, in welcher die Halbweiten eingetragen sind, worauf schon früher aufmerksam gemacht wurde.

Aus dieser Tafel sind für die größten beobachteten Drucke die Werte von δ_2 entnommen und in der dritten und vierten Spalte der folgenden Tab. 1 zusammengestellt worden.¹⁾ Da

1) Nach Albert A. Michelson in Phil. Mag. (5) 34. p. 295. 1892 gilt für H 6563, wenn p der Druck in Millimeter ist,

$$\delta_2 = 0,0,47 + 0,0,1,93 p.$$

Michelson außer der Angabe, daß für Wasserstoff $\lambda_0 = 0,0,6563$ gebraucht wurde, keine näheren Mitteilungen über die benutzten Wellenlängen macht, so stehen in der fünften Spalte solche Wellenlängen, welche hinsichtlich der Helligkeit und Einfachheit im Linienbau als die wahrscheinlichsten gelten können und mit denen auch schon bei der Bestimmung der Halbweiten δ , teilweise sicher, gearbeitet worden ist. In der siebenten Spalte finden sich die Werte von δ , die entweder direkt beobachtet worden sind oder sich aus den in der sechsten Spalte verzeichneten, beobachteten Größen δ/λ_0 ergeben. Nach Gleichung (18) folgen dann die für die Drucke p geltenden Halbweiten δ_1 in der achten Spalte. Aus diesen ergeben sich, da δ_1 proportional p , die Werte von δ_1 bei $p = 100$ mm in der neunten Spalte. Die zehnte enthält die Temperaturen in Celsiusgraden, wie sie früher nach Gleichung (17) berechnet wurden und welche man schon als die wahrscheinlichsten nehmen muß, weil Michelson über die Temperaturen nichts sagt. Endlich in der letzten Spalte stehen die Weglängen L , welche entsprechend Gleichung (15) aus den beobachteten Werten von δ_1 in Spalte neun berechnet worden sind.

Tabelle 1.

Element	m_1	p in mm	δ_2 in cm beob.	λ_0 in cm	$\frac{\delta}{\lambda_0}$ beob.	δ in cm beob.	δ_1 in cm beob. nach Gl. (18)	δ_1 in cm beob. für $p =$ 100 mm	t	L in cm ber. nach Gl. (15)
H	1,008	200	0,0,233	0,0,6563	—	0,0,470	0,0,186	0,0,930	130	0,0,20
Li	7,03	207	0,0,212	0,0,6708	0,0,600	0,0,402	0,0,172	0,0,831	1700	0,0,20
Na	23,05	244	0,0,196	0,0,5688	—	0,0,115	0,0,184	0,0,754	600	0,0,57
Mg	24,36	400	0,0,155	0,0,5184	0,0,325	0,0,168	0,0,138	0,0,345	1700	0,0,15
Cu	63,6	400	0,0,188	0,0,5700	0,0,225	0,0,128	0,0,175	0,0,438	2100	0,0,98
Zn	65,4	319	0,0,208	0,0,6362	—	0,0,135	0,0,194	0,0,608	2200	0,0,88
Ag	107,93	400	0,0,940	0,0,5465	0,0,125	0,0,168	0,0,872	0,0,218	940	0,0,99
Cd	112,4	400	0,0,141	0,0,6438	—	0,0,166	0,0,134	0,0,335	570	0,0,73
Au	197,2	400	0,0,102	0,0,5838	0,0,112	0,0,164	0,0,955	0,0,239	1600	0,0,95

Würden also die Halbweiten δ_1 in der Hauptsache durch die Zusammenstöße der Atome verursacht sein, so müßten die

mittleren freien Weglängen der leuchtenden Atome bei 100 mm Quecksilberdruck die in der letzten Spalte der Tab. 1 befindlichen Werte besitzen.

5. Berechnung der Weglänge nach der kinetischen Gastheorie.

Zum Vergleich mögen nun die Weglängen berechnet werden, welche die Gastheorie für die nicht leuchtenden Moleküle ergibt. Ist η der Koeffizient der inneren Reibung und ϱ die auf Wasser von 4° bezogene Dichte des Gases, so lehrt die Gastheorie

$$(19) \quad \eta = 0,30967 \varrho \bar{q} L.$$

Die allgemeine Zustandsgleichung eines idealen Gases lautet, wenn m das Molekulargewicht (für Sauerstoff gleich 32) bezeichnet,

$$(20) \quad p = \frac{R \varrho T}{m}.$$

Aus diesen beiden Gleichungen folgt mit Hilfe von Gleichung (13), in welcher m an Stelle von m_1 tritt,

$$(21) \quad L = \frac{1}{0,30967} \sqrt{\frac{\pi R}{8}} \frac{\eta}{p} \sqrt{\frac{T}{m}} = 18453 \frac{\eta}{p} \sqrt{\frac{T}{m}}.$$

Hierin ist für 760 mm Quecksilberdruck

$$p = 10132 \cdot 10^2 \text{ cm}^{-1} \text{ g sec}^{-2}$$

zu setzen.

Nach dieser Gleichung läßt sich aber nur die Weglänge für Wasserstoff berechnen, weil der Reibungskoeffizient für die anderen acht Elemente nicht bekannt ist. Für Wasserstoff ist nach Breitenbach¹⁾ $\eta = 0,0_31117$ bei $t = 130$ und, da $m = 2,016$, bei $p = 100$ mm gemäß Gleichung (21) $L = 0,0_322$ cm.

Für die anderen Elemente bleibt uns ausschließlich die Loschmidtsche Schätzungsmethode, welche aber im folgenden zu einer solchen Annäherungsrechnung umgewandelt werden soll, daß sie für die vorliegenden Zwecke jedenfalls hinreichend genaue Resultate liefern wird. Bezeichnet ς den Halbmesser der Wirkungssphäre bez. den mittleren Durchmesser einer

1) Paul Breitenbach, Ann. d. Phys. 5. p. 166. 1901.

Molekel und N die Anzahl der Molekeln in der Volumeneinheit (1 ccm), so ist nach der Gastheorie

$$(22) \quad L = \frac{1}{\sqrt{2} \pi \varsigma^2 N},$$

worin N gemäß Gleichung (20) bei gleichem Druck und gleicher Temperatur für alle Gase den gleichen Wert hat, also von m nicht abhängt. Sind N_0 , T_0 und p_0 drei zusammengehörige Werte von Molekelzahl, Temperatur und Druck, so hat man

$$(23) \quad N = \frac{N_0 T_0}{p_0} \frac{p}{T},$$

und zwar ergibt sich aus der Theorie von van der Waals

$$N_0 = 54 \cdot 10^{18}, \quad T_0 = 273,09, \quad p_0 = 10132 \cdot 10^3.$$

Nehmen wir an, der Dampf werde verdichtet und im flüssigen bez. festen Zustande sei das gesamte Volumen b mal größer als der von den Molekülen ausgefüllte Raum, dann ist

$$(24) \quad \frac{\pi \varsigma^3 N}{6} = \frac{\varrho}{\varrho_1 b},$$

wenn ϱ_1 die auf Wasser von 4° bezogene, größte Dichte der Substanz im festen bez. flüssigen Zustande bedeutet. Aus dieser Gleichung läßt sich nun in einfacher Weise mit Hilfe der Gleichungen (20), (22) und (23) ein Ausdruck für L ableiten, nämlich

$$(25) \quad L = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{b R}{6} \right)^{1/3} \left(\frac{p_0}{\pi N_0 T_0} \right)^{1/3} \frac{T}{p} \left(\frac{\varrho_1}{m} \right)^{1/3}.$$

Benutzt man diese Gleichung für solche Substanzen, für welche die aus der inneren Reibung abgeleiteten Weglängen bekannt sind, zur Berechnung von b , so erhält man für b Werte, die um 4 herum liegen. Es werde daher $b = 4$ gesetzt; dann geht Gleichung (25) über in

$$(26) \quad L = 0,29 \frac{T}{p} \left(\frac{\varrho_1}{m} \right)^{1/3}.$$

Zu bemerken ist, daß die Konstante 0,29 unabhängig ist von dem Werte, den man für N_0 annimmt, weil bei Änderung von N_0 dann b in entsprechendem Maße variiert. Eine Durchrechnung an zahlreichen Beispielen hat ergeben, daß die aus der inneren Reibung nach Gleichung (21) abgeleitete, richtige

Weglänge zwischen den Grenzen $0,58 L$ und $2,1 L$ liegt, wenn man L nach der angenäherten Gleichung (26) berechnet.

Für unsere Zwecke ist es daher erlaubt, die Weglängen der übrigen acht Elemente bei den gegebenen Temperaturen und 100 mm Druck aus Gleichung (26) zu berechnen. Die so gefundenen Weglängen enthält die folgende Tab. 2, in welcher aber für Wasserstoff der oben aus dem Reibungskoeffizienten abgeleitete Wert von L verzeichnet steht.

Tabelle 2.

Element	m	ϵ_1	L in cm berechnet nach Gl. (26)
H ₁	2,016	—	0,0 ₂ 22
Li ₂	14,06	0,598	0,0 ₃ 52
Na ₂	46,10	1,01	0,0 ₃ 15
Mg ₁	24,86	1,75	0,0 ₃ 74
Cu ₁	63,6	8,96	0,0 ₂ 14
Zn ₁	65,4	7,24	0,0 ₃ 12
Ag ₁	107,93	10,6	0,0 ₃ 56
Cd ₁	112,4	8,69	0,0 ₃ 33
Au ₁	197,2	19,4	0,0 ₃ 86

Der Vergleich der Werte von L in Tab. 2 mit denen in Tab. 1 zeigt, daß auch der Größenordnung nach nicht von einer Übereinstimmung zwischen den einzelnen Werten gesprochen werden kann. Durchgehends sind die aus der Gastheorie abgeleiteten Weglängen bedeutend größer, zumal für die einatomigen Metaldämpfe, bei welchen also die Komplikationen wegen der teilweisen elektrischen Dissoziation der Moleküle in Fortfall kommen. Bei diesen einatomigen Dämpfen kann das Verhältnis der beiden Weglängen (etwa 87) mit Rücksicht auf die möglichen Fehler als konstant angesehen werden.

Daß bei den bisherigen Betrachtungen auf jeden Fall die richtige Größenordnung gewahrt geblieben ist, das zeigen wohl die Beobachtungen am Quecksilberdampfe, der ja auch einatomig ist. Für Hg₁ $\lambda_0 = 0,0_45461$ werde zunächst die Halb-

weite δ_2 bei $p = 60$ mm und $t = 500$ theoretisch berechnet. Die Reibungskoeffizienten hat Koch¹⁾ zwischen 270° und 380° bestimmt; er fand $\eta = 0,0,532$ bei 300° und η proportional $T^{1,6}$. Durch Extrapolation erhält man daher für $t = 500$

$$\eta = 0,0,532 \left(\frac{773}{573} \right)^{1,6} = 0,0,859$$

und somit, da $m = 200,0$, nach Gleichung (21) $L = 0,0,390$.²⁾ Den obigen Erfahrungen entsprechend setzen wir in Gleichung (15) $L = 0,0,390/87 = 0,0,448$ und bekommen $\delta_1 = 0,0,282$.³⁾ Aus Gleichung (17) folgt $\delta = 0,0,1,385$, mithin ist $\delta_2 = \delta + \delta_1 = 0,0,32$. Nun hat Janicki⁴⁾ bei seinen Versuchen über die feinere Zerlegung der Spektrallinien mit der ohne Wasserkühlung benutzten Quarzlampe, für welche nach den Untersuchungen von Küch und Retschinsky⁵⁾ die obigen Bedingungen ungefähr zutreffen werden, eine Selbstumkehr der Hauptlinie beobachtet, wobei die Entfernung der beiden Teile der Umkehr $0,0,36$ cm betrug. Ein solcher Abstand läßt sich aber ungezwungen durch den obigen Wert der Halbweite δ_2 erklären.

6. Möglicher Grund für die Verschiedenheit der aus den Halbweiten bez. nach der Gastheorie berechneten Weglängen.

Wenn auch zu berücksichtigen ist, daß die theoretische Berechnung der Halbweiten δ_1 und δ_2 keine streng gültige gewesen ist, so dürfte doch kein Grund ersichtlich sein, daß diese theoretische Ableitung nicht der Größenordnung nach zutreffend ist. Will man also die Linienbreite allein auf die Bewegung und die Zusammenstöße der Atome zurückführen, so gilt es für die infolge Elektrolumineszenz leuchtenden Atome Weglängen herzuleiten, die mit den Werten der Tab. I übereinstimmen.

Man könnte zunächst versucht sein, die Drucke und die angesetzten Temperaturen als recht unsicher zu betrachten und

1) Synesius Koch, Ann. d. Phys. 19. p. 857. 1883.

2) Die angenäherte Gleichung (26) liefert, weil $\varphi_1 = 14,4$, $L = 0,0,48$.

3) Dies würde $\delta_1 = 0,0,47$ für $p = 100$ mm geben.

4) L. Janicki, Ann. d. Phys. 19. p. 36. 1906.

5) R. Küch u. T. Retschinsky, Ann. d. Phys. 20. p. 563. 1906.

eine bessere Übereinstimmung zwischen L nach Gleichung (15) und L nach Gleichung (21) bez. (26) dadurch zu erzielen, daß man für p und T merklich andere Werte wählt. Kämen den L in Tab. 1 tatsächlich größere Drucke zu als angegeben, so würden die nach der Gastheorie berechneten Weglängen wie gewünscht kleiner werden, da L umgekehrt proportional p ist. Indessen müßte man dann zu so hohen Drucken greifen, daß solche, wenn sie wirklich während des Leuchtens geherrscht hätten, Michelson wohl sicher nicht entgangen wären.

Weniger einfach liegt es mit den Temperaturen. Nimmt man T größer, so wächst L nach Gleichung (15) noch ein wenig schneller als proportional $\sqrt{T}$, weil noch nach Gleichung (17) δ größer und somit δ_1 kleiner wird. Andererseits nimmt die nach der Gastheorie berechnete Weglänge, wie bereits früher bemerkt, noch schneller als proportional T zu. Demgemäß ändert sich das Verhältnis der beiden Weglängen
$$\frac{L \text{ nach Gl. (21) bez. Gl. (26)}}{L \text{ nach Gl. (15)}}$$

nur ungefähr proportional $\sqrt{T}$. Es muß also T kleiner gewählt werden. Aus diesem Grunde und auch mit Rücksicht auf den erforderlichen Dampfdruck ist es daher ausgeschlossen, durch Wahl niedrigerer Temperaturen zu erreichen, daß dieses Verhältnis der Weglängen nahe gleich eins wird. Die großen Unterschiede in den Weglängen lassen sich mithin nicht durch etwaige Fehler des Druckes und der Temperatur erklären.

Nach Gleichung (22) nimmt die Weglänge mit größer werdender Wirkungssphäre ab. Nun ist es sehr wohl denkbar, daß die Ausdehnung der Wirkungssphäre eines strahlenden Atoms größer als die eines nicht leuchtenden Atoms sei. Wollte man darauf aber bei den einatomigen Dämpfen die Differenzen in den Weglängen zurückführen, so müßte man selbst in dem extremen Falle, daß fast alle Atome emittierende seien, den Halbmesser ς der Wirkungssphäre des leuchtenden Atoms bereits etwa neunmal größer als das ς des gewöhnlichen Atoms annehmen. Solche bedeutende Änderungen von ς erscheinen jedoch wenig einleuchtend.

Eine Ursache indessen gibt es noch, welche die Weglängen eines Gases, sobald dieses infolge Elektrolumineszenz leuchtet, verkürzen könnte und wenigstens theoretisch verkürzen muß,

und zwar die Leitungselektronen, die unregelmäßig zwischen den ponderabeln Molekeln und Atomen herumschwirren. Der Einfluß der negativen Elektronen in dieser Hinsicht soll daher näher untersucht werden unter Einführung einiger auch durch ihre Einfachheit einleuchtenden Annahmen, die nach dem Vorgange von Thomson schon in der Ionentheorie der Gase gebräuchlich sind. Der Einfachheit halber mögen vorläufig die Betrachtungen auf die einatomigen Dämpfe beschränkt bleiben, was um so eher geschehen kann, weil gerade für diese die Weglängen am meisten differieren. Dem Sinne nach behalten übrigens die gezogenen Schlüsse auch für die zweiatomigen Gase ihre Gültigkeit.

Bei den verhältnismäßig hohen Temperaturen, um die es sich hier handelt, werden überwiegend die Leitungselektronen zumeist als freie Elektronen existieren können. Für eine Überschlagsrechnung¹⁾ genügt es daher, im leuchtenden Dampf nur freie negative Elektronen, positive Atomionen, neutrale Atome und höchstens noch mit Elektronen beladene Atome anzunehmen. Da den Elektronen eine große Geschwindigkeit, sowie ihrem scheinbaren Atomgewicht $m_2 = 0,0_35140$ entsprechend²⁾ eine gewisse Wirkungssphäre zukommt, so können behufs Berechnung der Weglängen die Elektronen wie gewöhnliche Gasmoleküle behandelt werden. Auf den leuchtenden Dampf sind daher die für die Weglängen in gemischten Gasen geltenden Gesetze anwendbar.

Dabei können die folgenden Betrachtungen im wesentlichen ungeändert bleiben, ob man wie bisher gewöhnlich Zusammenstöße der Elektronen mit den Atomen annimmt oder die Auffassung Lenards teilt, daß die Elektronen teils fortwährend von Atomen absorbiert und wieder neu emittiert werden³⁾, teils bei genügend großer Geschwindigkeit direkt durch die Atome hindurchfahren können.⁴⁾ Nur muß man im letzteren Falle jede Durchquerung eines Atoms durch ein

1) Im gegenwärtigen Stadium der Forschung kann es sich doch nur um erste Annäherungen handeln.

2) Es ist $m_2 = \frac{107,93}{0,01118 \cdot 1878 \cdot 10^4}$

3) P. Lenard, Ann. d. Phys. 12. p. 714. 1903.

4) P. Lenard, Ann. d. Phys. 8. p. 191. 1902.

Elektron auch als einen mit Störung des Emissionsvorganges verbundenen Zusammenstoß ansehen, was aus folgenden Gründen berechtigt ist. Die Durchdringungen der Atome erfolgen ja durchaus nicht ohne jede Wechselwirkung zwischen Elektron und Atom, vielmehr sind nach Lenard¹⁾ wenn auch sehr geringe Änderungen in der Größe und Richtung der Geschwindigkeiten der hindurchtretenden Elektronen zuzulassen. In anderer Hinsicht ist die Einwirkung des durchgelassenen Elektrons auf das Atom beträchtlich, indem dieses bei der Durchdringung ein und mehr Elektronen emittieren kann.²⁾ Mit Rücksicht auf die Zentren der Lichtemissionen muß man daher notwendig annehmen, daß bei jeder Durchfahrung eines Atoms auch seine inneren elektrischen Eigenschwingungen und folglich die Lichtschwingungen eine plötzliche Änderung erleiden; hierbei kann sogar der Träger einer Linienserie zum Träger einer anderen Serie werden. Nach den jetzigen Anschauungen sind ja die relativ plötzlichen Schwingungsänderungen bei den Zusammenstößen und Durchquerungen als Folge der Nähewirkung³⁾ zwischen den elektromagnetischen Kraftfeldern der Atome und Elektronen aufzufassen. Auch sonst ist es üblich, beim Zusammentreffen von Atom und Elektron optisch starke Wechselwirkungen zu behaupten. So läßt z. B. Stark⁴⁾ die Ausstrahlung des Bandenspektrums eine Folge der Einwirkung des an das positive Atomion sich anlagernden Elektrons auf die Schwingungen der Elektronen im Ion sein, und Lenard⁵⁾ führt die Emission der außer allen Serien liegenden Linien darauf zurück, daß ein Atomion zu diesen Außerserenschwingungen dann erregt wird, wenn ein Elektron das Innere des Atomions durchquert. Übrigens verlangen solche Durchfahrten von Atomen zu einiger Häufigkeit ihres Ein-

1) P. Lenard, Ann. d. Phys. 12. p. 737. 1903.

2) P. Lenard, Ann. d. Phys. 12. p. 475 u. 485. 1903; 17. p. 229 u. Ann. 1 p. 230. 1905.

3) Vielleicht ist es möglich, sobald eine merkliche gegenseitige Beeinflussung zweier benachbarten Kraftfelder in Betracht kommt, gas-kinetisch auch von einem Zusammenstoße der betreffenden Atome zu sprechen.

4) J. Stark, Ann. d. Phys. 14. p. 506. 1904.

5) P. Lenard, Ann. d. Phys. 17. p. 235. 1905.

tretens Elektronen-Geschwindigkeiten, welche mehr als 100 Volt entsprechen, also $61 \cdot 10^7 \text{ cm sec}^{-1}$ überschreiten.¹⁾

In der Volumeneinheit einer Gasmischung seien N_1 Molekeln des ersten und N_2 Molekeln des anderen Gases vorhanden; werden dann in entsprechender Weise die früheren Größen L , σ und $\bar{q}$ mit den Indizes 1 bez. 2 versehen, so ist nach Maxwell²⁾

$$(27) \quad L_1 = \frac{1}{\sqrt{2} \pi \epsilon_1^2 N_1 + \pi \sigma^2 N_2 \sqrt{1 + \left(\frac{\bar{q}_2}{\bar{q}_1}\right)^2}},$$

wobei bekanntlich sehr wahrscheinlich

$$(28) \quad \sigma = \frac{\epsilon_1 + \epsilon_2}{2}$$

gesetzt werden darf. Durch Vertauschung der Indizes in Gleichung (27) erhält man den entsprechenden Ausdruck für L_2 . Bei der Anwendung auf das leuchtende Gas mögen sich die Größen mit dem Index 1 auf die Atome, diejenigen mit dem Index 2 auf die Elektronen beziehen.

Dann ist für die Weglänge L im nicht leuchtenden Dampfe nach Gleichung (27) und in Übereinstimmung mit Gleichung (22)

$$(29) \quad L = \frac{1}{\sqrt{2} \pi \epsilon_1^2 N_1}.$$

Für die Weglänge L_2 der Elektronen ergibt sich ein sehr einfacher Ausdruck, wenn man bedenkt, daß sie sich mit einer Geschwindigkeit bewegen, die im Vergleich mit derjenigen der Atome sehr groß ist, und daß der Halbmesser der Wirkungssphäre des Elektrons gegen denjenigen eines Atoms wohl vernachlässigt werden darf. Es ist also $\bar{q}_2$ groß gegen $\bar{q}_1$, ϵ_2 klein gegen ϵ_1 und folglich

$$\begin{aligned} L_2 &= \frac{1}{\sqrt{2} \pi \epsilon_2^2 N_2 + \pi \sigma^2 N_1 \sqrt{1 + \left(\frac{\bar{q}_1}{\bar{q}_2}\right)^2}} \\ &= \frac{1}{\sqrt{2} \pi \epsilon_2^2 N_2 + \pi \frac{\epsilon_1^2}{4} N_1} = \frac{1}{\pi \frac{\epsilon_1^2}{4} N_1} = \frac{4 \sqrt{2}}{\sqrt{2} \pi \epsilon_1^2 N_1}, \\ (30) \quad L_2 &= 4 \sqrt{2} L, \end{aligned}$$

1) P. Lenard, Ann. d. Phys. 12. p. 732. 1903.

2) J. C. Maxwell, Phil. Mag. (4) 19. p. 19. 1860.

solange N_2 nicht sehr groß gegen N_1 wird. Wäre es dagegen nicht gestattet, ς_2 klein gegen ς_1 anzunehmen, so würde sich L_2 kleiner als nach Gleichung (30) ergeben und auch mit wachsendem N_2 abnehmen.

Für die Weglänge der Atome folgt nun

$$L_1 = \frac{1}{\sqrt{2} \pi \varsigma_1^2 N_1 + \pi \frac{\varsigma_1^2}{4} N_2 \frac{\bar{q}_2}{\bar{q}_1}},$$

$$(31) \quad L_1 = \frac{L}{1 + \frac{N_2 \bar{q}_2}{4 \sqrt{2} N_1 \bar{q}_1}},$$

d. h. die Weglänge der Atome wird um so kleiner, je mehr der Ionisationsgrad und desto mehr die Geschwindigkeit der Elektronen steigt. Käme ς_2 gegen ς_1 in Betracht, so würde wieder L_1 nur noch kleiner werden. Nunmehr bleibt also nur noch übrig nachzusehen, ob durch Annahme möglicher Ionisationsgrade die Differenzen in den Weglängen aufgeklärt werden können. Dabei liegt wohl kein zwingender Grund vor zu der Annahme, daß den Elektronen Temperatur und Druck in dem realen Sinne und in der meßbaren Weise zukommen, wie dies bei den Gasatomen entsprechend den Gleichungen (13) und (20) der Fall ist.

Wird das Verhältnis der beiden Weglängen $\frac{L_{\text{nach Gl. (26)}}}{L_{\text{nach Gl. (15)}}} = f$ gesetzt, so soll $L_1 = L/f$ werden. Danach ergibt sich mit Hilfe von Gleichung (31)

$$(32) \quad \frac{N_2}{N_1} = 4\sqrt{2}(f-1) \frac{\bar{q}_1}{\bar{q}_2}.$$

Als spezielles Beispiel sei $f = 50$, ein Wert, welcher sich sehr nahe für Magnesium, Silber und Kadmium ergeben hat. Wir setzen $m_1 = 100$ und $T = 1400$, dann ist nach Gleichung (13) $\bar{q}_1 = 544 \cdot 10^3$. Selbst wenn nun nur $\bar{q}_2 = 10^8$ angenommen wird, so folgt aus Gleichung (32) $N_2/N_1 = 0,15$, ein Wert, der wohl nicht außerhalb des Bereiches der Möglichkeit liegt, auch wenn man selbst die Annahme macht, daß jedes Atomion nur ein Elektron verloren habe.

Auf Grund dessen, was man bis jetzt über die Ionisation in leuchtenden Gasen weiß, läßt sich wohl allerdings zur Zeit

noch nicht endgültig entscheiden, ob bei Drucken unter 400 mm die Linienbreite im wesentlichen durch die Bewegung und die Zusammenstöße der Atome verursacht ist. Soviel dürfte aber aus dem Vorhergehenden folgen, daß die Zusammenstöße der Atome jedenfalls einen merklichen Beitrag zur Linienbreite liefern und hierbei der Einfluß der Elektronen nicht zu vernachlässigen ist. Näheren Aufschluß über die hier auftauchenden Fragen dürften noch am ersten Untersuchungen mit den einatomigen Gasen, wie Helium, Argon, Quecksilber, bringen, deren Linien auch zum Teil einfach ohne Trabanten sind. Auch die von Michelson zuweilen beobachtete Abhängigkeit der Halbweite von den Versuchsbedingungen, wie Stromstärke, Größe und Art der Elektroden, Durchmesser des Vakuumrohres etc., könnte teilweise mit auf die Elektronen und die verschiedene Ionisation zurückzuführen sein.

Zum Schluß werde noch kurz darauf eingegangen, daß möglicherweise auch die beträchtlichen Linien-Verbreiterungen im Falle der Erregung des Leuchtens durch elektrische Schwingungen mit durch die Elektronen erklärt werden können, wenn auch die Vermutung sehr nahe liegt, daß unter dem Einfluß der elektrischen Schwingungen noch neue Komponenten¹⁾ entstehen. Macht man nämlich die Annahme, daß die sehr schnellen elektrischen Oszillationen eine sehr große Konzentration der Elektronen zur Folge haben, eine Hypothese, die manches für sich hat, so können sich auch für kleine Drucke bereits sehr große Linienbreiten ergeben. Nehmen wir z. B. Quecksilberdampf von $t = 500$ bei $p = 2$ mm, so ist bei gewöhnlicher Glimmentladung für $\lambda_0 = 0,0_45461$ nach Gleichung (17) $\delta = 0,0_{10}385$, nach Abschnitt 5

$$\delta_1 = \frac{0,0_9469}{50} = 0,0_{11}938$$

und daher $\delta_2 = \delta + \delta_1 = 0,0_{10}48$, eine Halbweite, wie sie Michelson etwa beobachtet hat. Setzen wir nun bei der Erregung des Leuchtens durch Schwingungen den etwas extremen Fall $N_2/N_1 = 1$ und $\bar{q}_2 = 10^9$, so wird, da nach Gleichung (13) $\bar{q}_1 = 286 \cdot 10^2$ ist, nach Gleichung (32) $f = 618 \cdot 10^1$. Nach

1) Man könnte auch daran denken, daß die Leuchtkraft von solchen Atomen, die viele Elektronen verloren haben, bedeutend wird.

Abschnitt 5 war $\eta = 0,0_3859$ und somit nach Gleichung (21) $L = 0,0117$. Bei der Berechnung von δ_1 nach Gleichung (15) ist an Stelle von L mithin $L_1 = \frac{0,0117}{618 \cdot 10^1}$ einzusetzen, so daß $\delta_1 = 0,0_9667$ wird. Es ergibt sich also $\delta_2 = \delta + \delta_1 = 0,0_971$ bei $t = 500$, bedeutend größer als vorher. Wollte man diese Halbweite allein auf Grund des Dopplerschen Prinzips erklären, so käme man auf die enorm hohe Temperatur von zweihundertsechzigtausend Grad.

(Eingegangen 29. November 1906.)