**5. Zur Spektroskopie des Sauerstoffs;
von H. Kayser.**

Eine ungewöhnlich lange Herbstreise ist der Grund, daß ich erst jetzt dazu gelangt bin, eine Abhandlung von W. Steubing¹⁾: „Fluoreszenz und Bandenspektren des Sauerstoffs“ genauer durchzulesen. Ich halte es im Interesse der Wissenschaft für meine Pflicht, gegen diese Art, Schlüsse zu ziehen und Beobachtungen zu deuten, Einspruch zu erheben.

Hr. Steubing sagt, es fehle an einer Definition, was man unter einem Bandenspektrum zu verstehen habe; z. B. sei das zweite Wasserstoffspektrum so genannt worden. Es ist erfreulich, wenn man in Aachen diesen Irrtum jetzt erkannt hat, denn im wesentlichen ist es Stark gewesen, der die falsche Bezeichnung gebraucht hat.

Dann sagt Steubing, der Verlauf einer Bande sei nur durch die Abschattierung zu definieren, nicht durch den wachsenden Abstand der Linien. Das ist total falsch. Jede Bande verläuft in *der* Richtung, in welcher die Linienserien verlaufen, d. h. der Abstand der Linien wächst, und der Kopf der Bande ist die Stelle, wo die Linien minimalen Abstand haben. Die Abschattierung, die Lage des Intensitätsmaximums, hat dagegen mit der Richtung der Bande gar nichts zu tun. Bei manchen Banden, bei welchen die Intensitätsverteilung wesentlich durch den Abstand der Linien bedingt ist, geht die Abschattierung mit der Richtung der Bande Hand in Hand. Bei mindestens ebensovielen Banden aber, die durchaus gesetzmäßig gebaut sind, wächst die Intensität der Linien von der Kante aus so stark, daß diese Intensitätszunahme über den wachsenden Abstand überwiegt. Das Intensitätsmaximum kann dann irgendwo innerhalb der Bande liegen.

1) W. Steubing, Ann. d. Phys. **33**. p. 533—584. 1910.

Ich kenne mehrere Bandenspektren, bei denen das Intensitätsmaximum von Bande zu Bande immer weiter vom Kopf abzurückt; gleichzeitig wird die Kante immer schwächer, so daß sie schließlich verschwinden kann, oder nur durch starke Überexposition herausgebracht wird. Wollte man hier die Steubingsche Definition zulassen, so würden die Banden, obgleich sie nach demselben Gesetze gebaut sind, teils nach Rot, teils nach Violett, teils nach beiden Seiten verlaufen, und alle Gesetzmäßigkeit wäre verschwunden.

Wenn Hr. Steubing auch die Absorptionsbanden von Flüssigkeiten heranzieht, so ist das ganz unberechtigt; sie gehören in eine ganz andere Klasse, zeigen in der übergroßen Zahl der Fälle überhaupt keine Kante.

Übrigens stellt Hr. Steubing die Definition, daß die Richtung einer Bande durch ihre Abschattierung bestimmt sei, nur ad hoc auf, es sollen die negativen Banden des Sauerstoffs nach langen Wellen abgeschattiert sein, was sie nicht sind.

Wenn Hr. Steubing die Starksche Bezeichnung „langwellige“ und „kurzwellige“ Banden annimmt, so ist das Geschmackssache; sonst versteht man darunter allgemein Banden, die im langwelligen oder kurzwelligen Gebiet verlaufen, und kann auch nach dem Sinn der Worte nichts anderes darunter verstehen. Man bezeichnet daher die Banden als nach längeren oder nach kürzeren Wellen verlaufend, oder kürzer nach Rot oder nach Violett verlaufend.

Nach den Starkschen, durch nichts begründeten Hypothesen sollen stets zwei Bandenspektren „gekoppelt“ vorkommen, das eine im langwelligen Gebiet nach Violett abgeschattiert, das andere im kurzwelligen Gebiet nach Rot abgeschattiert. Zu diesen Hypothesen soll nun der Sauerstoff passen, also die bisher allein bekannten Banden, die sogenannten negativen Banden, die im langwelligen Teil liegen, müssen nach Violett abgeschattiert sein.

Hr. Steubing hat das Verdienst, diese Banden durch Photographie besser erhalten zu haben, als das bisher gelungen war. Die erste genauere Zeichnung der Banden durch Schuster¹⁾ zeigte schon evident, daß die Banden ihre größte

1) A. Schuster, *Phil. Trans.* 170. I. p. 37—54. 1879.

Lichtstärke in der Mitte haben, und auch Wüllner¹⁾ macht ausdrücklich diese Angabe. Dasselbe zeigen auch die von Hrn. Steubing veröffentlichten Photographien und sogar seine Intensitätsmessungen. Weiter gibt er selbst an, die Linien rückten nach Violett hin enger zusammen. Es ist also kein Zweifel, daß die Banden nach Rot hin verlaufen, es stimmen in diesem Falle sogar Serienrichtung und Abschattierung überein. Es heißt daher den Tatsachen ins Gesicht schlagen, wenn Steubing trotzdem behauptet, sie verliefen nach Violett; er wirft damit auch seine eigene vorher gegebene Definition über den Haufen. In der Tat nimmt er auch stillschweigend ein ganz anderes Kennzeichen für den Verlauf der Banden und die Lage des Kopfes: die Banden zeigen die Eigentümlichkeit, — die sie aber mit manchen anderen Banden teilen, — daß sie nach Rot hin mit noch ziemlich großer Intensität abschneiden, statt bis zur Intensität 0 fortzulaufen. Diese Stelle wird als Kopf erklärt, und damit ist das gewünschte Resultat erreicht, die Banden laufen nach Violett, trotzdem in dieser Richtung nach Steubing selbst sowohl der Abstand der Linien kleiner, als die Intensität größer wird.

Die Steubingschen Photographien haben viel zu kleine Dispersion, als daß man Genaueres über die Banden sagen könnte; die gemessenen „Linien“ sind nach Steubing selbst noch Liniengruppen. Man kann daher nur aussagen, daß die Banden nach beiden Seiten abgeschattiert sind.

In den Banden folgt auf das Maximum der Intensität hin ein sehr rascher Abfall, bei zwei Banden aber sieht man noch eine lange Linienreihe, in welcher die Intensität wieder wächst. Das paßt natürlich nicht zu der Steubingschen Definition, und so werden aus diesem weiteren Teil der Banden „Nebenbanden“. Für das zweite Band haben schon Schuster und Wüllner den Irrtum begangen, den zweiten Teil als besonderes Band zu bezeichnen; sie haben okular beobachtet, der Intensitätsabfall ist so stark, daß sie die Linien nicht alle sehen konnten, und so war ihre Beschreibung gerechtfertigt. Auf der Steubingschen Photographie aber sieht man

1) A. Wüllner, Wied. Ann. 38. p. 619—640. 1889; vgl. auch Wied. Ann. S. p. 253—266. 1879.

den lückenlosen Verlauf der Linien, und es heißt wieder den Tatsachen Gewalt antun, wenn man von Nebenbanden spricht.

Hr. Steubing wendet sich dann zu einem kurzwelligen „Bandenspektrum“. Schumann¹⁾ hat im Emissionsspektrum des Sauerstoffs bei sehr kurzen Wellenlängen „drei kontinuierliche Maxima“ gefunden, deren letztes bei $185\ \mu\mu$ liege. Hr. Stark²⁾ hat diese Maxima vergebens gesucht, erklärt sie aber schlankweg für „positive Banden“. Auch Hr. Steubing scheint keinen großen Erfolg gehabt zu haben; er sagt aber, es hätten sich drei Kanten messen lassen. Dagegen erhält er, wenn er eine Hg-Quarzlampe vor den Spalt des Spektralapparates setzt, in derselben Gegend Banden, die für ein Fluoreszenzspektrum des Sauerstoffs erklärt werden. Da ein Aluminiumfunke an Stelle der Quarzlampe dieselben Banden erzeugen soll, wollen wir einmal annehmen³⁾, es handle sich wirklich um ein Fluoreszenzspektrum der Luftschicht zwischen Lampe und Spalt. Aber wodurch ist bewiesen, daß es gerade der Sauerstoff der Luft ist, der fluoresziert? Soviel ich sehe, durch nichts anderes, als daß Hr. Stark⁴⁾ die Vermutung ausgesprochen hat, Luft könne fluoreszieren.

Diese Fluoreszenzbanden erklärt nun Hr. Steubing für identisch mit den Emissionsbanden des Sauerstoffs und mißt erstere statt letzterer: „es ließ sich feststellen, daß dieses Sauerstoffspektrum mit den Fluoreszenzbanden identisch ist“ (p. 567). Nun sagt sich aber Hr. Steubing, daß ja auch bei Photographie der Sauerstoffbanden eine Luftschicht zwischen Geisslerrohr und Spektralspalt war, und daß man daher die angeblichen Sauerstoffbanden für nichts anderes halten könnte, als die Luftfluoreszenzbanden. Um diesem Einwand die Spitze abzubringen, erklärt er (p. 568), daß die Intensitätsverteilung

1) V. Schumann, *Smithson. Contr.* **29.** Nr. 1413. 1903.

2) J. Stark, *Ann. d. Phys.* **26.** p. 806—832. 1908.

3) In der Bande II tritt eine merkwürdige Erscheinung auf; eine Stelle des Bandes verschwindet, wenn die Hg-Lampe mit stärkerem Strom brennt. Das macht die Deutung des Spektrums als Fluoreszenzspektrum noch zweifelhafter.

4) J. Stark, *Physik. Zeitschr.* **9.** p. 356. 1908.

in den Emissionsbanden „eine wesentlich andere“ war, als in den Fluoreszenzbanden. So ist aus der Identität auf p. 567 eine wesentliche Verschiedenheit auf p. 568 geworden, weiterhin ist es wieder Identität. Vielleicht wird Hr. Steubing sagen, die Identität beziehe sich nur auf die Lage der drei Kanten; aber erstlich wäre es gänzlich ungerechtfertigt, Banden, die wesentlich verschieden aussehen, für identisch zu erklären, weil drei Kanten etwa an der gleichen Stelle liegen; zweitens aber zeigen die Photographien von Hrn. Steubing für diese Fluoreszenzbanden, daß von einer genauen Messung ihrer „Kanten“ nicht die Rede sein kann. Der Kopf von Band I ist durch Quarzabsorption unsichtbar; als Kopf von II nimmt Steubing eine Linie, die ich sicher zu Band I rechnen würde; die Köpfe der übrigen Banden sind sehr schwach und unscharf. Nach welcher Richtung die Banden laufen, ist ebenfalls nicht ersichtlich, und es ist nur der Hypothese zuliebe, wenn er sie nach Rot laufend erklärt. So scheint mir dieses ganze nach Rot abgeschattierte Bandenspektrum völlig unbewiesen, es bleiben nur die „drei kontinuierlichen Streifen“, da sie ein so vorsichtiger und exakter Forscher wie Schumann gefunden hat.

Ich komme endlich zum dritten Teil der Abhandlung, welcher an Willkür alles übertrifft, was wir in den ersten Teilen gefunden haben. Er beginnt mit den Worten: „Das dritte, dem Sauerstoff angehörende Bandenspektrum wurde bisher dem Wasserdampf zugeschrieben und ist in der Literatur unter dem Namen der ultravioletten Wasserdampfbanden bekannt.“

Wenn ein Spektrum seit 30 Jahren bekannt ist und so ausgezeichnete und kritische Forscher, wie Huggins und Liveing und Dewar nach langen Versuchen zu dem Schlusse gelangt sind, das Spektrum gehöre zu $H + O$, so wird man offenbar sehr schwerwiegende Beweise verlangen müssen, ehe man eine solche Erklärung annimmt oder auch nur für zulässig hält. Welche Beweise führt nun Hr. Steubing an?

1. Hr. Stark habe schon vermutet, es gehöre zu Sauerstoff.
2. Der Autor hat es in seinen Sauerstoffröhren trotz sorgfältiger Trocknung nicht beseitigen können.
3. Deslandres habe gesagt, die Banden seien ebenso gebaut wie die

terrestrischen Banden *A*, *B* usw., die vom Sauerstoff der Atmosphäre herrühren, nicht vom Wasserdampf.

Dazu ist zu antworten: Zu 1. Eine Vermutung ist kein Beweis. Zu 3.: Die Angabe von Deslandres ist längst als irrtümlich bewiesen. Schon Liveing und Dewar, die zuerst genaue Messungen gemacht haben, finden keinerlei Ähnlichkeit, und noch evidenter ergaben das die Aufnahmen von Meyerheim¹⁾, dessen Arbeit Hr. Steubing nicht erwähnt. Zu 2. endlich ist es jedem, der mit Geissleröhren gearbeitet hat, bekannt, wie schwer daraus gewisse Verunreinigungen zu entfernen sind. Es ist für die heutige Zeit geradezu leichtfertig, wenn man eine Verunreinigung nicht beseitigen kann, das auftretende Spektrum für eines des eingefüllten Gases zu erklären. Dieses Wasserdampfspektrum erscheint doch mit derselben Hartnäckigkeit in Stickstoffröhren oder beliebigen anderen. Hr. Steubing selbst ist es nicht gelungen, die CO-Banden aus seinen Röhren zu beseitigen; warum erklärt er nicht auch sie für ein neues Bandenspektrum des Sauerstoffs? Gerade in O-Röhren ist das Auftreten von H + O-Banden sehr verständlich, da bekanntlich alle Elektroden bei den Entladungen H abgeben, also auch wirklich trocken eingefülltes Sauerstoffgas H + O-Banden leicht gibt.

Ich will nicht behaupten, daß ich absolut sicher bin, daß das fragliche Spektrum zu H₂O gehört, aber ich bin sicher, daß es nicht zu O gehört. Zu erwähnen wäre hier, daß Wood²⁾ kürzlich das Spektrum unter sehr eigenartigen Bedingungen erhalten hat, daß es aber in Sauerstoff verschwand.

Auf den letzten Abschnitt der Abhandlung, der nur Spekulationen enthält, mit denen man alles machen kann, was man gerade will, gehe ich nicht ein.

Ich komme zum Schluß. Gegen die Versuche des Hrn. Steubing habe ich nichts einzuwenden; sie waren mühsam und haben einiges Neue zutage gebracht. Aber gegen die Art, wie auf Grund vager Spekulationen experimentelle Ergebnisse gedeutet werden, wie ihnen Gewalt angetan wird,

1) P. Meyerheim, Zeitschr. f. wiss. Photogr. 2. p. 131—143. 1904.

2) R. W. Wood, Physik. Zeitschr. 11. p. 823—826. 1910.

bis sie zu den Hypothesen zu passen scheinen, muß ich protestieren. Wenn in dieser Weise auf einem so unendlich verwickelten Gebiet, wie es die Spektroskopie ist, wo nur lange Erfahrung, gute Literaturkenntnis und schärfste Selbstkritik vor groben Irrtümern bewahren kann, weiter gearbeitet wird, wenn in so willkürlicher Weise Hypothesen zuliebe Deutungen und Umdeutungen vorgenommen werden, dann wird bald ein Chaos entstehen, in welchem sich niemand mehr zurechtfinden kann. Ich hielt es daher im Interesse der Wissenschaft für meine Pflicht, vor derartigen Arbeiten und vor der Annahme von Steubings Resultaten zu warnen.

Bonn, Januar 1911.

(Eingegangen 17. Januar 1911.)