**2. Ein- und mehrwertige Linien des Aluminiums,
Schwefels, Chlors, Jods und Stickstoffs
in den Kanalstrahlen;
von J. Stark und R. Künzer.**

Inhalt: Einleitung. — § 1. Problem. — § 2. Methoden. — Spektrum des Aluminiums. — § 3. Spezielle Methoden. — § 4. Dupletserien. — § 5. Funkenlinien. — § 6. Weitere Bogenlinien des Aluminiums. — § 7. Resultate über das Al-Spektrum. — Spektrum des Schwefels. — § 8. Spezielle Methoden. — § 9. Die verschiedenen Linienspektren des Schwefels. — § 10. Zerstreuung und bewegte Intensität in den S-Kanalstrahlen. — § 11. Vergleich der Kanalstrahlenbilder der Bogen- und Funkenlinien des Schwefels. — § 12. Zuordnung der verschiedenen Spektren des Schwefels. — § 13. Resultate über das Schwefelspektrum. — Spektrum des Chlors. — § 14. Spezielle Methoden. — § 15. Bogen- und Funkenpektrum des Chlors. — § 16. Vergleich der Kanalstrahlenbilder der Bogen- und Funkenlinien des Chlors. — § 17. Kanalstrahlenverhalten der „scharfen“ und „unscharfen“ Cl-Funkenlinien. — § 18. Resultate über das Chlorspektrum. — § 19. Bogen- und Funkenlinien des Jods. — Spektrum des Stickstoffs. — § 20. Liniengruppen des Stickstoffs. — § 21. Kanalstrahlenbilder ein-, zwei- und dreiwertiger Stickstofflinien. — § 22. Resultate über das Stickstoffspektrum.

Einleitung.

§ 1. Problem. Wie bereits in mehreren Untersuchungen¹⁾ festgestellt worden ist, besitzen die verschieden positiv geladenen Atomionen eines chemischen Elements verschiedene Spektre; durch die Abtrennung eines Elektrons vom neutralen Atom,

1) J. Stark, A. Fischer u. H. Kirschbaum, Das Spektrum des einwertigen und das Spektrum des zweiwertigen Heliumatomions in den Kanalstrahlen. Ann. d. Phys. 40. p. 499. 1913; J. Stark, G. Wendt, H. Kirschbaum u. R. Künzer, Ein- und mehrwertige Linien des Aluminiums, Argons und Quecksilbers in den Kanalstrahlen. Ann. d. Phys. 42. p. 241. 1913; J. Stark, G. Wendt u. H. Kirschbaum, Bogen- und Funkenlinien des Sauerstoffs in den Kanalstrahlen. Phys. Zeitschr. 14. p. 770. 1913.

vom positiv ein- oder zweiwertigen Atomion erfahren gewisse im Atom verbleibende Elektronen eine durchgreifende Änderung der ihnen eigentümlichen Frequenzen. Diese Erscheinung besitzt eine so grundlegende Bedeutung, daß es notwendig ist, ihre Wirklichkeit durch ausgedehnte Beobachtungen an Elementen aus verschiedenen Vertikalreihen des periodischen Systems zu erweisen.

Zur Stützung früherer Untersuchungen über das Aluminium teilen wir darum hier Beobachtungen über das Ultraviolette dieses Elements mit.

Um die Resultate über die merkwürdigen zahlreichen spektralanalytischen Eigenschaften des Sauerstoffs in gewisser Weise durch Analogie nachzuprüfen, haben wir den ihm chemisch nahestehenden Schwefel einer spektralanalytischen Untersuchung unterworfen.

Da bis jetzt hauptsächlich elektropositive Elemente auf die Spektren ihrer positiven Atomionen in den Kanalstrahlen untersucht worden sind, so war es notwendig, diese Untersuchungen auch auf elektronegative Elemente, vor allem auf Haloide auszudehnen. Unter diesem Gesichtspunkt haben wir Chlor und Jod in die vorliegende Arbeit einbezogen.

Um auch die spektralanalytischen Verhältnisse bei einem Element der Vertikalreihe des Stickstoffs von dem hier eingenommenen Standpunkt aus zu beleuchten, haben wir endlich auch dieses Element nach unseren Methoden in den Kanalstrahlen untersucht.

Es mag sein, daß unsere Folgerungen aus dem Beobachtungsmaterial nicht in allen Punkten das Richtige getroffen haben. Ein Resultat freilich erscheint uns experimentell über jeden Zweifel sichergestellt, nämlich das Resultat, daß die Bogen- und die Funkenlinien eines Elements verschiedene Träger haben; denn der Unterschied in dem Verhalten der zwei Arten von Linien in den Kanalstrahlen bei allen untersuchten Elementen ist so tiefgreifend, daß eine andere Folgerung ausgeschlossen erscheint.

Wie wir die zu untersuchenden Elemente nicht auf Geräte wohl, sondern nach theoretischen Gesichtspunkten ausgewählt haben, so wollten wir hier auch nicht das umfangreiche Beobachtungsmaterial, das uns unsere Spektrogramme

in die Hand gaben, mitteilen, da uns die Häufung von Beobachtungsmaterial ohne theoretische Gesichtspunkte eher schädlich als nützlich erscheint. Gleichwohl wollten wir denjenigen Teil unserer Beobachtungen, welcher für die Beantwortung der Frage nach den Trägern von Spektren bedeutsam ist, ausführlich mitteilen, um dem Leser das Material zu liefern, sich unabhängig und vielleicht abweichend von unseren Folgerungen eine Meinung zu bilden.

§ 2. **Methoden.** In der vorliegenden Untersuchung wurden lediglich Prismenspektrographen verwandt, und zwar für das Sichtbare ein an anderer Stelle¹⁾ beschriebener Glasspektrograph.

Außer den Arbeiten im Sichtbaren wurde im Falle des Al auch das Ultraviolett der Untersuchung unterworfen, zu welchem Zweck die Verwendung eines großen Hilgerschen Quarzspektrographen statthatte. Leider befriedigte dessen Zeichnung nur wenig, so daß bei den Aufnahmen unter Verzicht auf Ausnutzung der Objektive mit kleiner Blende gearbeitet werden mußte.

Im Arbeitsraume wurde ständig für gleiche Temperatur gesorgt und ihre Aufrechterhaltung an Hand eines Thermographen überwacht. Als photographische Platten wurden verwandt: im Sichtbaren Agfa-Extrarapid, im Ultraviolett Schleußnerplatten, die ausnahmslos mit Rodinal 1:10 unter Bromkalizusatz entwickelt wurden und deren Schwärzungsmessungen mit einem Hartmannschen Mikrophotometer ausgeführt worden sind. Soweit nötig, wurde als Vergleichsspektrum das Helium benutzt, das in Verbindung mit anderen bekannten Linien zur Orientierung völlig ausreichte. Ohnehin war die Neubestimmung von Wellenlängen nicht Gegenstand der Arbeit; es wurden vielmehr für Cl und S die vorzüglichen Arbeiten von Eder und Valenta²⁾, für Al die von Exner und Haschek³⁾ zugrunde gelegt.

Bezüglich der Festlegung der Stelle der „ruhenden“ Linie, die auf allen folgenden Photogrammen naturgemäß anzugeben

1) J. Stark, A. Fischer u. H. Kirschbaum, *Ann. d. Phys.* 40. p. 508. 1913.

2) J. M. Eder und E. Valenta, *Beiträge zur Photochemie und Spektralanalyse*, Wien 1904.

3) F. Exner und E. Haschek, *Tabellen der Funkenlinien*, Wien 1902.

war, sei noch bemerkt, daß ihre Lage stets durch Anschlußmessung an passende Grundlinien gesichert wurde. Als solche waren besonders die Linien des Heliums geeignet, die ja den Ausführungen des § 3 zufolge durchgängig auf den Spektrogrammen vorhanden waren. Auch einige Hg-Linien konnten z. B. im Falle des Chlors verwendet werden.

Hinsichtlich der Form und Aufstellung entsprachen die verwendeten Kanalstrahlenröhren denjenigen, welche in früheren Arbeiten¹⁾ benutzt wurden (Länge des Kanalstrahlenraumes 12, Elektrodenabstand [Al] 12 cm, äußerer Rohrdurchmesser etwa 5,5 cm). Das Ende der Röhre war durchweg rund verblasen und wurde nur zu Zwecken der ultravioletten Al-Beobachtungen mit einer aufgekitteten Quarzscheibe geschlossen. Zur Regelung des Gasinhaltes wies die Röhre im ganzen vier Seitenansätze auf: je eine Zuleitung zur Pumpe und dem Heliumvorratsgefäß, ferner an der Unterseite zwei kurze etwa 12 cm tiefe Ansätze. Von diesen diente der eine, an der Anode gelegene, dazu, die eingebrachten festen Substanzen aufzunehmen, welche auf diese Art vom Einfluß der Glimmstromwärme frei und in ihrer Dampfzufuhr zur Haupt- röhre von äußerer Heizung allein abhängig gelagert waren. Diese Anordnung bewährte sich deswegen insbesondere, weil bei der Anwendung der neuen „Heliumtechnik“ durchweg nur geringe Partialdrucke des zu untersuchenden Hauptgases zuzulassen waren.

Die im vorliegenden Falle für einige Elemente gestellte Aufgabe bedingte die Anwendung verschieden hoher Kathodenfälle, die nach Erfahrung günstig mit etwa 3500, 7500 und 15000 Volt anzusetzen sind. Die beiden ersten Werte konnten mit Gleichstrom hergestellt werden, wozu eine Hochspannungsdynamo von 5000 und eine Batterie von ca. 3500 Volt zur Verfügung stand. Die Messung der Spannungen geschah mit einem Braunschen oder einem Siemens-Halskeschen Elektrometer, je nachdem Bereiche bis 5000 oder 10000 Volt zur Beobachtung standen. Die Stromstärke wurde abgelesen an

1) J. Stark, A. Fischer und H. Kirschbaum, *Ann. d. Phys.* **40**, p. 512. 1913; J. Stark, G. Wendt, H. Kirschbaum und R. Künzer, *Ann. d. Phys.* **42**, p. 241. 1913.

einem Weston-Milliamperemeter, das für den Skalenteil $2,5 \cdot 10^{-4}$ Amp. anzeigte. Die hohe Spannung wurde mit einem großen Induktor erzeugt, in dessen Primärkreis ein Hg-Turbinenunterbrecher lief und dessen Sekundärkreis eine Ventilröhre aufwies. Traten dann, infolge geeignet gewählten Druckes, in der Kanalstrahlenröhre eben Röntgenstrahlen auf, so handelte es sich nach Versuchen von H. Kirschbaum im Aachener Institut um einen Kathodenfall von rund 15000 Volt.

Außer den eigentlichen Kanalstrahlenspektrogrammen wurden auch Aufnahmen der positiven Säule gewonnen, wie sie unter verschiedenen Bedingungen das Licht kapillarer Gasfäden beobachten läßt. Zur Erzielung des Bogencharakters der Spektren, wie er kleinen Stromdichten eigentümlich ist, wurde ein starkes Induktorium mit Wehneltunterbrecher benutzt. Dabei lag meistens der Geißleröhre parallel eine mäßige Kapazität.

Zur Gewinnung der Funkenspektren wurde dagegen eine andere Anordnung gewählt, die mit einer 20-plattigen Influenzmaschine als Stromquelle arbeitete. Dabei waren ihre Pole mit je einem Beleg parallel geschalteter Flaschen verbunden, außerdem lag an den Enden der Maschine ein Stromkreis, in welchem die Geißleröhre und eine Funkenstrecke in Luft hintereinander geschaltet waren. Die oszillatorische Entladung der Kapazität erfolgte demnach durch die Spektralröhre hindurch und lieferte in dieser einen Strom von großer Dichte.

Spektrum des Aluminiums.

§ 3. **Spezielle Methoden.** Die hier mitzuteilenden Ergebnisse beziehen sich auf das ultraviolette Spektrum des Aluminiums, das, wie erwähnt, mit einem Hilgerschen Quarzspektrographen untersucht wurde. Die Leistungsfähigkeit dieses Apparates, da er hauptsächlich der Bildschärfe, teilweise auch der Dispersion ermangelte, blieb indessen weit hinter der des vorbeschriebenen Glasspektrographen zurück, mit Hilfe dessen, wie erwähnt, die anderwärts¹⁾ mitgeteilten Ergebnisse im sicht-

1) J. Stark, R. Künzer u. G. Wendt, Ber. d. Berl. Ak. d. Wiss. p. 430. 1913.

baren Spektrum gewonnen sind. Die Folge wird darum sein, daß auch die Diskussion in den Einzelheiten eine Beschränkung erleidet, deren Einfluß im folgenden übrigens jeweils mitzuerörtern sein wird. Für das äußerste Ultraviolett ($\lambda < 200 \mu\mu$) wurde eine Aufnahme mit einem Flußspatspektrographen gemacht unter Verwendung von Schumannplatten.

Um das Al in den Kanalstrahlen zum Auftreten zu bringen, wurde bei den endgültigen Versuchen AlCl_3 verwandt. Wurden nämlich die AlCl_3 -Dämpfe durch Erhitzen aus einem Seitenrohr vor die Anode geleitet, so wurden die Moleküle durch die Kathodenstrahlen dissoziiert und traten zum großen Teil dann als Al-Strahlen hinter der Kathode aus. (Unter anderem war dies an der schnellen Schwärzung der Röhre deutlich zu erkennen.) Begreiflicherweise wurde eine ähnliche Wirkung erzielt, wenn man statt des Chlorids das reine Chlor als Ausgangsmaterial benutzte, weil dann das Chlor auf dem Umwege über die Al-Elektroden wieder AlCl_3 in den Gasraum überführte. Endlich wurden die Al-Linien noch gewonnen, wenn andere Chloride wie HgCl_2 oder BCl_3 sich in der Röhre befanden; unschwer dürfte dem AlCl_3 wiederum die Rolle des Vermittlers zuzuerkennen sein.

§ 4. Dupletserien. J. R. Rydberg¹⁾, H. Kayser und C. Runge²⁾ haben die dem ersten Blick auffallenden Duplets im Bogenspektrum des Aluminiums in zwei Serien, eine erste und zweite Duplettenreihe geordnet. Auf den in der vorliegenden Arbeit erhaltenen Kanalstrahlenspektrogrammen treten in beträchtlicher Intensität von der ersten Nebenserie folgende Duplets auf: $\lambda 3092,9-3082,3$; $2575,2-2568,1$; $2373,2-2367,1$; $2269,2-2263,5$; $2210,2-2204,7$; $2174,1-2168,9$; $2150,7-2145,5$; $2134,8-2129,5$; von der zweiten Nebenserie die Duplets: $\lambda 2660,5-2652,6$; $2378,5-2372,2$; $2263,8-2258,3$. Diese ultravioletten Glieder der beiden Serien zeigen dasselbe Verhalten wie das bereits untersuchte Duplet $3961,7-3944,2 \text{ \AA}$. Es ist nämlich die Intensität der ruhenden Linie überwiegend gegen diejenige des bewegten Streifens.

1) J. R. Rydberg, K. Svenska, Vet.-Akad.-Handl. 23. Nr. 11. 1890.

2) H. Kayser und C. Runge, Wied. Ann. 48. p. 126. 1893.

In Fig. 1 sind die Kanalstrahlenbilder für die Komponenten eines Duplets der ersten Serie λ 2575,2—2568,1 Å. mitgeteilt; Fig. 2 stellt ihnen die Bilder für die Komponenten

Fig. 1.

Fig. 2.

eines benachbarten Duplets der zweiten Serie λ 2660,5—2652,6 Å. gegenüber. Dabei ist in beiden Figuren, um einen genauen Vergleich zu ermöglichen, der Abstand einer Stelle der bewegten Intensität von der Mitte der ruhenden Linie nach der bekannten Formel $v = (\Delta\lambda/\lambda)c$ in Geschwindigkeit umgerechnet und als Abszisse eingetragen worden.

Wie nun die Figuren lehren, tragen die Komponenten desselben Duplets vollkommen gleiche Züge ihrer Kanalstrahlenbilder. Ferner zeigen alle Glieder der ersten und diejenigen der zweiten Serie Übereinstimmung, soweit dies die variable Dispersion des Spektrographen überhaupt beurteilen läßt. Wie aber weiterhin aus dem Vergleich der Figg. 1 u. 2 untereinander zu ersehen ist, besteht auch für die beiden Nebenserien das vollkommen gleiche Kanalstrahlenverhalten. Nach den Erfahrungen an anderen Elementen ist demnach zu folgern, daß beide Serien denselben Träger besitzen, und zwar ist dieser, gemäß dem Befund an dem Duplet λ 3961,7—3944,2 Å. im Sichtbaren, das positiv einwertige Al-Atomion.

In der Kurve der bewegten Intensität sind in den Figg. 1 u. 2 mehr oder minder deutlich Wendepunkte zu erkennen. Es sind darum in den Figg. 1 u. 2 drei Geschwindigkeitsintervalle unterschieden worden. Doch kann diese Feststellung wegen der ungenügenden Leistungsfähigkeit des Spektrographen nicht als ganz sicher betrachtet werden. Treten dennoch drei Geschwindigkeitsintervalle unter den angewandten Versuchsbedingungen wirklich auf, so ist dies nach den früheren Darlegungen über das Verhalten der Linien des He, Al, Ar in folgender Weise zu erklären.

Die bewegte Intensität im ersten Intervall ist solchen Al-Ionen zuzuweisen, welche positiv einwertig den Kathodenfall durchliefen, das zweite Intervall dagegen solchen, welche vor der Kathode zwar positiv zweiwertig anliefen, hinter ihr aber eine einfache Elektronisierung erfuhren und in diesem Zustande Licht emittierten. Das dritte Intervall endlich ist seitens solcher Ionen mit Intensität erfüllt, die nach dem dreiwertigen Durcheilen des Kathodenfalles eine dreiwertige Geschwindigkeit angenommen haben, dann aber durch zweifache Elektronisierung in den positiv einwertigen Zustand zurückgebildet worden sind.

§ 5. **Funkenlinien.** Ähnlich wie im Sichtbaren, so gesellen sich auch im Ultraviolett beim Übergang zum Funken den

Fig. 3.

vorgenannten Duplets neue Linien, die Funkenlinien, bei. Von ihnen sind nach unseren Kanalstrahlenspektrogrammen

Fig. 4.

die folgenden namentlich zu erwähnen: λ 3900,83—3612,61—3601,98—3587,05—2816,41—2641,83 Å.

Entsprechend den früher im Sichtbaren gewonnenen Erfahrungen ist auch im ultravioletten Kanalstrahlenspektrum das Verhalten der Funkenlinien auffällig verschieden von dem der Bogenlinien. Sie bilden nämlich im Gegensatz zu diesen die bewegte Intensität viel stärker aus als ihre ruhende. Es ist dies ohne weiteres für die Linie λ 2816,4 Å. aus Fig. 4 zu

Fig. 5.

entnehmen, welcher vergleichshalber in Fig. 3 das *demselben* Spektrogramm angehörende Kanalstrahlenbild der Bogenlinie λ 2660,5 Å. gegenübergestellt worden ist. Für eine weitere Funkenlinie λ 2631,8 Å. ist aus Fig. 5 ebenfalls das Überwiegen großer bewegter Intensität gegenüber geringer ruhender Intensität deutlich zu ersehen. Bezüglich des Auftretens zweier Wendepunkte im Verlauf der Kurven, wie sie einer Beschleunigung vor der Kathode in drei Geschwindigkeitsstufen entsprechen, sei aber auch hier von einer Diskussion abgesehen, da Feinheiten dieser Art über die Leistungsfähigkeit des Hilgerspektrographen hinausgreifen. Es sei daher die Aussage auf die vorstehende Kennzeichnung des Unterschiedes zwischen bewegter und ruhender Intensität bei den behandelten Linien beschränkt, welche damit zugleich das charakteristische Kanalstrahlenverhalten ihrer ganzen Gruppe aufzeigen. Auf Grund ihres Gegensatzes zu den Bogenlinien, und auf Grund der Ergebnisse im sichtbaren Al-Spektrum ist daher mit

Sicherheit der Schluß zu ziehen, daß die Träger des ultravioletten Funkenspektrums zwei- oder dreiwertige positive Atomionen sind. Welchen Linien im einzelnen die zwei- oder dreiwertigen Träger zuzuordnen sind, konnte leider nicht entschieden werden, da dies an den Mängeln des Spektrographen scheiterte.

§ 6. **Weitere Bogenlinien des Aluminiums.** In den Spektrogrammen, die von den Kanalstrahlen gewonnen wurden, treten außer den vorbehandelten Liniengruppen die folgenden Duplets auf: λ 3057,27—3050,20, 2321,6—2317,5, 2319,1—2315,0 Å. Die Differenz ihrer Wellenzahlen beträgt für das erste Duplet 75,8, für das zweite 76,1, für das dritte 76,3, während bei den bekannten, in § 4 besprochenen Duplets diese Zahl den Wert 111 besitzt. Die Übereinstimmung der ersteren Zahlen untereinander, ihre Verschiedenheit von der anderen Wellenzahldifferenz machen es daher sicher, daß die neuen Duplets nicht zu denjenigen der bekannten Nebenserien gehören, legen vielmehr die Vermutung nahe, daß es sich um Glieder besonderer Al-Dupletserien handelt.

Ihrem Charakter nach sind die neuen Duplets zweifellos dem Bogenspektrum des Aluminiums zuzuweisen. H. Kayser¹⁾ und C. Runge erhielten sie jedenfalls, beträchtlich intensiv, im Bogenspektrum. Aber auch in ihrem Kanalstrahlenverhalten stehen sie den übrigen Bogenlinien, d. h. den normalen Duplets sehr viel näher als den Funkenlinien. Es äußert sich dies darin, daß auch sie das Maximum ihrer ruhenden Intensität stärker ausbilden als das der bewegten Linie. Für die Photometrierung war das erste Duplet λ 3057,27—3050,20 Å. wegen der örtlich geringen Dispersion leider ungeeignet. Deshalb wurde hierfür die Linie λ 2321,6 Å. ausgewählt.

In Fig. 6 ist das für sie erhaltene Kanalstrahlenbild zusammen mit demjenigen der Komponente λ 2367,1 Å. eines benachbarten „normalen“ Duplets dargestellt. Zwar soll damit die Aufmerksamkeit nicht auf den Vergleich der Verteilungskurven hingelenkt werden, wie sie im einzelnen verlaufen; es soll vielmehr nur gezeigt werden, daß bei beiden Arten

1) H. Kayser und C. Runge, Wied. Ann. 48. p. 126. 1893.

von Duplets die ruhende Linie stärker herauskommt als der bewegte Streifen.

Kayser und Runge führen nun außer diesen und den zuerst behandelten Duplets noch die folgenden Bogenlinien an, die keiner der beiden Dupletserien angehören. Es sind dies: λ 3066,28—3064,42—3060,04—3054,81 Å. sowie die beiden Paare λ 2426,22—2419,64 und 2231,27—2225,77 Å. Diese Linien sind aber auf unseren Kanalstrahlenspektrogrammen gar nicht vertreten, was um so mehr auffallen muß, als ihre Intensität im Bogenspektrum nach den Angaben Kayser und

Fig. 6.

Runge die gleiche sein soll wie die der neuen Duplets. Die Linien dürften also vielleicht dem Al überhaupt nicht angehören. Indessen kann der Vollständigkeit halber angeführt werden, daß die im äußersten Ultraviolett liegenden intensiven Aluminiumlinien λ 1989,9—1935,3—1862,2—1854,1 Å. auch im Spektrum der Kanalstrahlen auftreten, wie dies mit dem erwähnten kleinen Flußspatspektrographen festgestellt wurde. Freilich reichte dessen geringe Dispersion nicht hin, sichere Aussagen über die Kanalstrahlenbilder zu gewinnen.

§ 7. Resultate über das Al-Spektrum.

1. Die Duplets der ersten und zweiten Nebenserie des Aluminiums haben denselben Träger, nämlich das positiv einwertige Al-Atomion.

2. Bei den ultravioletten Al-Funkenlinien ist im Vergleich zu den Bogenlinien die bewegte Intensität sehr viel größer als die ruhende; sie haben das positiv zwei- oder dreiwertige Al-Atomion als Träger.

3. Im Al-Bogenspektrum treten außer den bekannten noch andere Duplets von kleinerer Differenz der Wellenzahlen auf; sie stehen in ihrem Kanalstrahlenverhalten den bekannten Dupletlinien viel näher als den Funkenlinien und haben daher wahrscheinlich ebenfalls das positiv einwertige Atomion als Träger.

Spektrum des Schwefels.

§ 8. **Spezielle Methoden.** Um die S-Kanalstrahlen in einer reinen S-Atmosphäre zu untersuchen, wurde zunächst die Stromröhre unter mäßigem Erhitzen und gleichzeitigem Auspumpen von Gasen befreit. Dann wurde durch Erwärmen S-Dampf aus dem festen Schwefel enthaltenden Seitenrohr in die Hauptröhre übergeführt, welche ihrerseits durch die Glimmstromwärme und Heizung mit einer Bunsenflamme auf erhöhter Temperatur gehalten wurde. Dabei gaben naturgemäß die Glaswand wie auch die Elektroden zunächst noch Verunreinigungen ab, so daß die Füllung der Röhre aus Schwefeldampf und Wasserstoff sowie Kohlenwasserstoffen bestand. Dessen ungeachtet wurde alsbald mit der Aufnahme von Spektrogrammen begonnen und durch Heizen und Auspumpen eine immer reinere Gasfüllung erzielt. Da die Röhren gewöhnlich mehrere der langfristigen Expositionen ausdauerten, so gelangen Aufnahmen an fast reinem S-Dampf.

Um aber die S-Kanalstrahlen auch unter den Bedingungen schwacher Zerstreuung zu untersuchen, wurde Helium als Gasfüllung benutzt. Da dessen Druck hinreichend groß gewählt wurde, so bedurfte es für die Hauptröhre keiner weiteren Heizung mehr. Es genügte, wenn der Schwefel durch langsames Erwärmen aus dem Seitenansatz in die Hauptröhre getrieben wurde und hier den fortgesetzt ausscheidenden Schwefel ersetzte. Unter diesen Umständen arbeitete die Röhre ohne Aufwand von Mühe, während die Aufrechterhaltung des reinen S-Dampfes große Schwierigkeiten bereitete.

Die spektrale Untersuchung der Schwefelkanalstrahlen wurde ergänzt durch eine Untersuchung der in der positiven Säule zur Emission kommenden Linienspektren. Zu diesem Zweck wurde eine Geißleröhre mit Kapillare benutzt und fester Schwefel in sie eingetragen. Die Röhre wurde sodann samt der eingeschlossenen Substanz unter Abpumpen kräftig erhitzt und unter Stromdurchgang und unter Zuhilfenahme des Bunsenbrenners einer fortgesetzten Erwärmung unterworfen. Diese endigte nach etwa zweistündiger Dauer mit dem Abschmelzen der Röhre, nachdem die Entgasung genügend fortgeschritten war. Die zu den Aufnahmen benötigte Regelung des Dampfdrucks wurde dadurch bewerkstelligt, daß elektrische Heizung und Bunsenflamme nebeneinander gebraucht wurden.

§ 9. Die verschiedenen Linienspektren des Schwefels. Wie der spektral analoge Sauerstoff¹⁾, so besitzt auch der Schwefel mehrere Linienspektren, die je nach ihrem Bogen- oder Funkencharakter in zwei Gruppen eingeteilt werden können. Die ersteren oder Bogenspektren erscheinen in der positiven Säule bei kleiner bis mäßiger Stromdichte. C. Runge und F. Paschen²⁾ haben jedenfalls unter diesen Bedingungen ein im Sichtbaren liegendes Spektrum des Schwefels beobachtet und seine Linien in eine Haupt- und zwei Nebenserien enger Triplets geordnet. Auch wir konnten dieses Serienspektrum unter den angegebenen Bedingungen erhalten, und zwar in beträchtlicher Intensität das Hauptserientriplet $\lambda 4696,488 - 4695,690 - 4694,357 \text{ \AA.}$, welches allein in dem Leistungsbereich des von uns benutzten Spektrographen lag.

Außer diesem Serienspektrum zeigen aber unsere Spektrogramme sowohl in der positiven Säule wie in den Kanalstrahlen noch einige Linien im Anfang des Ultravioletts, die keine Triplets sind und auch nach ihrem übrigen Verhalten zweifellos nicht zu den Serien von Runge und Paschen gehören. Es sind dies die Linien $\lambda 4157,9 - 4152,9 - 4151,0 \text{ \AA.}$, die zugleich nach abnehmenden Intensitäten geordnet sind. Diese Linien werden nun bei Runge und Paschen überhaupt nicht erwähnt, nur E. Rancken³⁾ führt die

1) J. Stark, G. Wendt und H. Kirschbaum, *Physik. Zeitschr.* 14. p. 770. 1913.

2) C. Runge und F. Paschen, *Wied. Ann.* 61. p. 671. 1897.

3) E. Rancken, *Diss. Helsingfors* 1897.

erste und stärkste der drei Linien mit der Wellenlänge λ 4157,95 Å. in seinem Verzeichnis der Schwefellinien auf. Ihre Zugehörigkeit zum Schwefel wird hier aber auch ausdrücklich als fraglich bezeichnet, und so erschien es uns ebenfalls lange Zeit zweifelhaft, ob die Linie dem Schwefel wirklich zuzurechnen sei. Da indessen die beiden stärkeren von den drei Linien auf allen Spektrogrammen, die das obengenannte Hauptserientriplet liefern, ausnahmslos vertreten sind und dazu in einem auffällig konstanten Intensitätsverhältnis zu diesem stehen, so halten wir es nunmehr für sicher, daß diese Linien einem neuen Bogenspektrum des Schwefels angehören. Zur Unterscheidung von dem Serienspektrum werde dieses daher, in Analogie zum Falle des Sauerstoffs¹⁾, als „zweites Bogenspektrum“ bezeichnet, während jenes „erstes Bogenspektrum“ genannt sei.

Mehr als die Bogenspektren des Schwefels sind seine Funkenspektren erforscht. Vor allem ist hier die eingehende Untersuchung von J.M.Eder und E.Valenta²⁾ zu nennen. Wie diese Autoren fanden und wie auch wir durch eigene Beobachtung bestätigen können, sind im S-Funkenspektrum zunächst zwei Gruppen von Linien zu unterscheiden.

Die eine, sie heiße „scharfes Funkenspektrum“, umfaßt Linien, welche bei beträchtlicher Erhöhung der Stromdichte zwar verbreitert werden, jedoch nicht in dem auffallenden Maße wie die Linien der zweiten Gruppe, diejenigen des „unscharfen Spektrums“. Diese Unterscheidungsweise will ausdrücklich die beiden Liniengruppen nicht absolut, sondern relativ zueinander charakterisieren; kleine Stromstärke in der positiven Säule liefert vielmehr auch die „unscharfen“ Linien scharf. Da Eder und Valenta sehr gute Reproduktionen über die Verbreiterungserscheinungen mitgeteilt haben, so erübrigt es sich, neue Beobachtungen über diesen Punkt mitzuteilen. Es sei im folgenden lediglich eine Anzahl Linien beider Arten zusammengestellt, die nach unseren Spektro-

1) J. Stark, G. Wendt und H. Kirschbaum, *Physik. Zeitschr.* 14. p. 770. 1918.

2) J. M. Eder und E. Valenta, *Beiträge zur Photochemie und Spektralanalyse*, Wien 1904.

grammen besonders bemerkenswert sind. „Scharfe“ Linien sind: λ 4552,6 — 4525,3 — 4174,2 — 4762,8 — 4815,6 — 4885,8 — 4917,4 Å.; „unscharfe“ dagegen: λ 4153,3 — 4174,5 — 4217,4 — 4231,2 — 4257,6 — 4259,4 — 4269,9 — 4278,7 — 4282,7 — 4778,5 Å. Die Wellenlängen entstammen dem Verzeichnis von Eder und Valenta, stellen also in keinem Punkte Neubestimmungen dar. Sie haben Geltung als Beispiele ihrer Gruppe, als welche sie natürlich auf Vollzähligkeit keinen Anspruch erheben.

Ausgezeichnet vor den vorstehend gekennzeichneten Funkenspektren führen Eder und Valenta noch eine dritte Gruppe von intensiven Funkenlinien an, der sie vorzugsweise die folgenden Linien zuzählen: λ 4253,8 — 4285,1 — 4344,4 — 4354,7 Å. Entschiedener noch als die Linien des scharfen Spektrums widerstehen diese einer Verbreiterung selbst bei beträchtlicher Erhöhung der Stromstärke. Auch wir können dieses abseitsstehende Verhalten bestätigen, soweit nämlich auf unseren sämtlichen Spektrogrammen von der positiven Säule die genannten vier und außerdem die folgenden drei Linien: λ 4332,9 — 4362,6 — 4364,8 Å vorkommen. Es ist aber sehr auffällig, daß diese Linien auf keiner der Aufnahmen von den S-Kanalstrahlen auch nur andeutungsweise vertreten sind. Es fehlt sowohl die ruhende als auch die bewegte Intensität. Nun ist der Druck, dessen es zum Auftreten der Kanalstrahlen bedarf, sehr viel (100—1000 mal) kleiner als der Druck des Schwefeldampfes, für den die genannten Linien im Funkenspektrum der positiven Säule erscheinen. Es liegt darum die Vermutung nahe, daß diese Linien gar nicht dem Schwefel angehören, vielmehr eine Verunreinigung darstellen, welche die infolge des Druckes erhöhte Temperatur der Geißlerröhre zur Entwicklung bringt. Im folgenden wird darum von diesen Linien nicht weiter die Rede sein.

§ 10. **Zerstreuung und bewegte Intensität in den S-Kanalstrahlen.** Der Einfluß der Zerstreuung auf die bewegte Intensität in den Kanalstrahlen ist zwar bereits an anderer Stelle¹⁾ zergliedert und an Beispielen (O-, Hg-, Ar-Strahlen) untersucht worden. Er macht sich aber bei den S-Kanalstrahlen in so auffallendem Maße geltend, und erschwert unter Umständen

1) J. Stark und H. Kirschbaum, Phys. Zeitschr. 14. p. 433. 1913.

die spektralanalytische Untersuchung der S-Strahlen so außerordentlich, daß es angebracht sein dürfte, diese besonderen Verhältnisse kurz zu schildern.

In Fig. 7 sind einleitend die Kanalstrahlenbilder einer S-Funkenlinie für S-Strahlen in S_4 und auch für S-Strahlen in einer weniger zerstreuen Gasfüllung (H_2 , H_2S , S_4 , He) wiedergegeben. Es fällt auf, daß sich sowohl die ruhende wie auch die bewegte Intensität im ersten Fall nur wenig aus einer allgemeinen Schwärzung des Spektrogramms herausheben. Im zweiten Falle dagegen ist die ruhende Intensität zwar nur

Fig. 7.

gering, die Kurve des bewegten Streifens tritt aber um so deutlicher hervor und läßt in ihrem Verlauf die Ausbildung zweier Wendepunkte erkennen. Außerdem zeigt sich das Auftreten größerer Geschwindigkeiten als im ersten Fall. Nun war unter den Bedingungen des Spektrogramms 363 die Gasfüllung sogar nicht einmal reiner S-Dampf, sondern, wie aus dem Auftreten der Wasserstofflinien auf dem Spektrogramm geschlossen werden kann, eine Mischfüllung, in der, wenn auch nur in geringem Betrage, Wasserstoff vorkam. Als bei weiterem Betrieb der betreffenden Röhre die S-Dampfatosphäre noch mehr von weniger zerstreuen Gasen befreit war, gelang es trotz sechsstündiger Exposition überhaupt nicht mehr, bei den S-Linien eine bewegte Intensität nachzuweisen. Außerdem war die Stromstärke

in reinem S-Dampf sehr viel kleiner geworden als in Gasfüllungen mit etwas Wasserstoff oder gar Helium.

Es liegt auf der Hand, die großen Schwierigkeiten der Beobachtung bewegter Intensität an den S-Kanalstrahlen in reinem S-Dampf durch das große Molekulargewicht dieses Dampfes zu erklären. Nach den vorliegenden Untersuchungen besteht nämlich im allgemeinen unter den obwaltenden Temperaturverhältnissen das S-Dampfmolekül aus vier oder sogar acht Atomen. Die starke Zerstreuung erklärt gleichfalls die geringe Stärke des Glimmstroms in reinem S-Dampf; sie dürfte aber nach den Darlegungen an anderer Stelle¹⁾ ihren Grund vor allem in der Elektronegativität des Schwefels haben.

§ 11. Vergleich der Kanalstrahlenbilder der Bogen- und Funkenlinien des Schwefels. Wie bereits in mehreren früheren Mitteilungen gezeigt worden ist, erfährt die Frage nach der Zuordnung verschiedener Spektren eines Elementes zu bestimmten Trägern dadurch ihre Beantwortung, daß man einen genauen Vergleich der Kanalstrahlenbilder an Vertretern der fraglichen Liniengruppen durchführt. Dementsprechend sind im folgenden die Kanalstrahlenbilder von Linien eines jeden der zwei Bogen- und Funkenspektren zusammengestellt.

Von dem ersten Bogenspektrum findet sich in dem Leistungsbereich des von uns verwendeten Spektrographen überhaupt nur eine Linie (Triplet) vertreten, welche aber trotz der kleinen Dispersion, die bei λ 4695 Å. nur den Wert 1:18,7 mm:Å. erreicht, dennoch der Beobachtung sich zugänglich erwies. Ähnliches gilt für das zweite Bogenspektrum, das auch in λ 4158 Å. nur eine Linie lieferte, die durchaus befriedigende Schwärzungsmessungen zuließ. Größer war schon die Auswahl im Falle der Funkenspektren. Zur Mitteilung wurden solche Linien bevorzugt, deren Bilder nicht von Nachbarlinien gestört und die, hinreichend intensiv, in einem Gebiete günstiger Dispersion lagen. Aufgetragen sind je zwei Kanalstrahlenbilder von Linien des „scharfen“ und „unscharfen“ Spektrums; es werden demnach im ganzen vier Linien zur Besprechung herangezogen. Diese bringen das typische Verhalten ihrer Gruppen jeweils anschaulich zur Darstellung,

1) J. Stark und H. Kirschbaum, Phys. Zeitschr. 14. p. 433. 1913.

so daß von der Behandlung weiterer Einzelfälle abgesehen werden kann.

In Fig. 8 finden sich mehrere Schwärzungsbilder für das Hauptserientriplet λ 4696,488 — 4695,690 — 4694,357 Å. aus dem ersten Bogenspektrum des Schwefels. Darunter sind zwei Bilder, die von den Kanalstrahlen erhalten wurden, und eins von der positiven Säule. Das letztere Bild sowohl wie auch das für S-Strahlen in Helium erhaltene läßt die

Triplet (erstes Bogenspektrum) ruhende Linien
 λ 4696,5 — 4695,7 — 4694,1 Å. Disp. 1 mm = 18,7 Å.

Fig. 8.

drei Komponenten des Triplets noch deutlich erkennen; und zwar in den relativen Abständen und Intensitäten, wie sie von Runge und Paschen (l. c.) angegeben sind. Die beiden Kurven stimmen überein, bloß der kurzwellige Ast zeigt in den Kanalstrahlen einen etwas flacheren Verlauf als in den Aufnahmen von der positiven Säule. Soweit man aber diesen Unterschied gelten läßt, ist er aus dem Auftreten einer geringen bewegten Intensität auf dieser Seite der Linie zu erklären. Jedenfalls ist aber zu folgern, daß für S-Strahlen in Helium die bewegte Intensität im Verhältnis zur ruhenden

außerordentlich klein ist, so klein, daß an ihrem Auftreten mit Recht gezweifelt werden könnte.

Daß aber dennoch ihr Vorkommen als tatsächlich zu erachten ist, geht unzweifelhaft aus dem Kanalstrahlenbild der Linie hervor, für den Fall, daß die S-Strahlen — vgl. Spektrogramm 362 — in einer stärker mit S-Dampf gesättigten Atmosphäre verliefen. Erstens tritt nunmehr nach der Seite der kürzeren Wellen eine bewegte Intensität auf, zweitens ist der Wendepunkt zwischen der ersten und zweiten Komponente

Fig. 9.

überdeckt und das Minimum zwischen der zweiten und dritten Komponente durch bewegte Intensität ausgefüllt. Das Auftreten bewegter Intensität bei einer Linie des ersten Bogenspektrums ist somit festgestellt. Weiter unten sollen weitere Einzelheiten der Fig. 8 ihre Erklärung finden.

Eine Linie des zweiten Bogenspektrums λ 4157,9 Å. bringen die Kanalstrahlenbilder der Fig. 9 zur Anschauung, eines für die Bedingung stärkerer, ein anderes für solche schwächerer Zerstreuung. Um den großen Unterschied dieser Linie von dem Hauptserientriplet des ersten Bogenspektrums zu erkennen, bedarf es nur eines Vergleiches der Kanalstrahlenbilder für S-Strahlen in Helium, wie ihn die mitgeteilten

Kurven des Spektrogramms 362 aufzeigen. Während die Serienlinie nur eine geringe bewegte Intensität neben der überragenden „ruhenden“ Schwärzung aufzuweisen vermag, läßt umgekehrt die Bogenlinie ihre geringe ruhende Intensität unter denselben Umständen weit hinter dem Maximum ihres bewegten Streifens zurück. Das Bogenspektrum zweiter Art zeigt also ein ganz anderes Kanalstrahlenverhalten als dasjenige erster Art (Triplet).

Die Linie λ 4157,9 Å. unterscheidet sich aber gleich scharf auch von den beiden Funkenspektren. Fig. 7 enthält bereits mehrere Kanalstrahlenbilder einer „scharfen“ Funkenlinie, die denselben Spektrogrammen entnommen sind wie diejenigen der Fig. 9. Vergleicht man die Bilder beider Linien für den Fall stärkerer Zerstreuung, Spektrogramm 363, so erhellt bereits, daß die Intensität der Bogenlinie nach einem Maximum, das bei den vorliegenden Gasbedingungen die Stelle der ruhenden Linie einnimmt, einen jähren Abfall erleidet, als dies für die Funkenlinie zutrifft. Schärfer gezeichnet ist aber dieser Unterschied bei den von Spektrogramm 362 abgenommenen Kurven. Im Vergleich zu den ruhenden Linien, welche diesmal beide sehr schwach herausgekommen sind, gewinnt jetzt die bewegte Intensität ansehnliche Beträge. Man erkennt deutlich, daß der Unterschied in der Ausbildung ruhender und bewegter Intensität bei beiden Arten von Linien allein darin besteht, daß die bewegte Intensität bei der Bogenlinie für kleinere Geschwindigkeiten (Abstände von der ruhenden Linie) stärker hervortritt als für die größeren; bei der Funkenlinie werden dagegen die größeren Abstände auch mit relativ mehr Schwärzung gefüllt. Der aufsteigende Ast verläuft demgemäß flacher bei der Funkenlinie als bei der Bogenlinie. An Einzelheiten weist der Verlauf der Kurven beidemal, wenn auch nur schwach, zwei Wendepunkte auf und demnach drei Geschwindigkeitsintervalle. Die maximale Intensität liegt bei der „scharfen“ Funkenlinie im dritten Intervall, diejenige der Bogenlinie im zweiten.

Gleichwohl tritt die Selbständigkeit beider Liniengruppen erst vollkommen zutage beim Vergleich solcher Spektrogramme, für die die Zerstreuung noch geringer war, als es für Spektrogramm 362 zutrif. Als nämlich unter den

Bedingungen des Spektrogramms 360 die S-Strahlen fast ausschließlich in Helium zum Verlauf gebracht wurden, erschienen wohl die Funkenlinien des „scharfen“ wie „unscharfen“ Spek-

Fig. 10.

Fig. 11.

trums, und zwar war bei beiden die bewegte Intensität sehr groß gegen die ruhende; die Bogenlinie λ 4157,9 Å. hatte aber nunmehr an ruhender und noch mehr an bewegter Intensität beträchtlich verloren. Dies Zurücktreten der Bogenlinie gegen die Funkenlinien, ihr Hervortreten in reinem

S-Dampf weisen ihr daher im Spektrum des Schwefels ohne Zweifel dieselbe Stellung zu, die im Falle des Argons¹⁾ dessen

Fig. 12.

Fig. 13.

einwertige Linien (rotes Spektrum) einnehmen.

Es bleibt noch übrig, den Vergleich der Kanalstrahlen-

1) J. Stark und H. Kirschbaum, Ber. d. Münch. Akad. d. Wiss. 1913, p. 330.

bilder der „scharfen“ und „unscharfen“ Funkenlinien untereinander durchzuführen. In den Figg. 10 u. 11 und ebenfalls in den Figg. 12 u. 13 sind Verteilungskurven bewegter Intensität für je zwei „scharfe“ und „unscharfe“ Funkenlinien mitgeteilt. Die Auswahl ist dabei so getroffen, daß zweimal ein Paar aus einer scharfen und einer unscharfen Linie aus möglichst gleichem Spektralgebiet (angenhähert gleiche Dispersion) einen Vergleich ermöglicht. Die Bilder selbst entstammen sämtlich dem Spektrogramm 360, geben also den Fall sehr geringer Zerstreuung für fast abschließliche Heliumfüllung wieder.

Wie nun der Vergleich von Figg. 10 u. 11, ferner der von Figg. 12 u. 13 erkennen läßt, sind die Schwärzungsbilder für beide Arten von Linien im allgemeinen einander wohl ähnlich, insofern nämlich bei beiden die bewegte Intensität weit überwiegt gegen die ruhende. Beim genauen Zusehen ergeben sich aber auch wiederkehrende Unterschiede. So ist wahrscheinlich, daß für die „scharfen“ Linien die ruhende Intensität etwas stärker herauszukommen scheint. Unverkennbar ist jedenfalls der Unterschied, daß die bewegte Intensität der „unscharfen“ Funkenlinien die größten Geschwindigkeiten mehr bevorzugt als die mittleren und kleinen, während bei den „scharfen“ Linien auch mittlere Geschwindigkeiten eine fast gleich große bewegte Intensität aufweisen wie die größten. Demgemäß ist der Streifen bewegter Intensität bei den „scharfen“ Linien wohl breiter, das Intensitätsminimum gegen die ruhende Linie dagegen schmaler als bei den „unscharfen“ Linien. Diese Feststellung beim Schwefel zeigt somit die gleichen Unterschiede für die Kanalstrahlenbilder der beiden Funkenspektren, wie sie die Bilder derselben „scharfen“ und „unscharfen“ Funkenlinien des chemisch analogen Sauerstoffs¹⁾ ergeben.

§ 12. Zuordnung der Linienspektren des Schwefels. Von den Möglichkeiten, die verschiedenen Linienspektren des Schwefels bestimmten Trägern zuzuordnen, sei nur diejenige hier besprochen, die den wirklichen Verhältnissen mit

1) J. Stark, G. Wendt und H. Kirschbaum, Physik. Zeitschr. 14. p. 770. 1913.

großer Wahrscheinlichkeit gerecht werden dürfte. Die Verteilungskurven bewegter Intensität in den Figg. 7 u. 9, die einer „scharfen“ Funkenlinie λ 4174,2 Å. und einer Linie des zweiten Bogenspektrums λ 4157,9 Å. angehören, lassen das Auftreten zweier Wendepunkte in ihrem Verlauf deutlich erkennen. Für das Vorkommen dreier Geschwindigkeitsintervalle sprechen gleichfalls die Figg. 10—13. Es wird darum wohl der Schluß berechtigt sein, daß unter den gewählten Versuchsbedingungen (Kathodenfall größer als 4000 Volt, geringe Zerstreuung) S-Strahlen in drei Ladungsstufen vor der Kathode beschleunigt werden.

Die bereits erwähnte Analogie der Linie λ 4157,9 Å. vom zweiten Bogenspektrum des Schwefels zu den Linien des roten, einwertigen Argonspektrums, ferner die Verschiedenheit ihres Verhaltens von dem der S-Funkenlinien machen es wahrscheinlich, daß diese Linie das positiv einwertige S-Atomion zum Träger hat. So ist zu verstehen, daß bei mäßiger Zerstreuung (Spektrogramm 362, Fig. 9) diese Linie eine beträchtliche Intensität gewinnt. Es erfahren nämlich ähnlich wie im Falle des Argons zahlreiche zwei- und dreiwertige S-Ionen infolge von Dämpfung eine Umbildung (Elektronisierung) in einwertige S-Strahlen. Wird diese Wirkung der Zerstreuung aber durch reichliche Heliumbeimischung vermindert (Spektrogramm 360), so ist zu erwarten, daß nunmehr die Intensität der einwertigen S-Bogenlinie hinter derjenigen der Funkenlinien zurücktritt. Infolge der geringen Dämpfung behalten jetzt die schnellen zwei- und dreiwertigen Strahlen ihre einmal gewonnene Geschwindigkeit und Ladung zumeist bei oder kehren nach einer Elektronisierung bei einem Licht erregenden Stoße sehr leicht wieder in den höherwertigen Zustand zurück vermöge ihrer großen Geschwindigkeit. Darum weist auch die Verteilungskurve der Bogenlinie auf dem Spektrogramm 362 ihre größte Intensität nicht in dem Intervalle größter Geschwindigkeit auf, sondern in dem ersten und zweiten Intervall, während unter denselben Umständen (mäßige Zerstreuung) die Funkenlinie λ 4174,2 Å. nach Fig. 7 ihre größte Intensität im dritten, eine kleinere Intensität im zweiten, eine viel kleinere im ersten Intervall besitzt.

Ordnet man dem Bogenspektrum zweiter Art das positiv einwertige Atomion zu, so kann mit Sicherheit gefolgert werden, daß die Spektren der „scharfen“ und „unscharfen“ Funkenlinien höherwertigen S-Atomen zuzuweisen sind. Die Analogie ihres Verhaltens zu den gleichbenannten Gruppen in den Spektren des Aluminiums, Argons, Sauerstoffs macht es insbesondere wahrscheinlich, daß die „scharfen“ Linien positiv zweiwertig, die „unscharfen“ dagegen positiv dreiwertig sind. Es erscheint so einwandfrei erklärt, wenn die „scharfen“ Linien — jedenfalls unter den Bedingungen geringer Zerstreuung und kleinen Kathodenfalls (4200 Volt) des Spektrogramms 360 — nach Figg. 10 u. 12 im ersten und zweiten Intervall besonders intensiv erscheinen, während die „unscharfen“ Funkenlinien im zweiten und noch mehr im ersten Intervall eine kleinere Intensität aufweisen als im dritten.

Daß sowohl die einwertige Bogenlinie λ 4157,9 Å., als auch die zweiwertigen „scharfen“ und die dreiwertigen „unscharfen“ Funkenlinien des Schwefels in drei Intervallen bewegte Intensität besitzen, bedarf wohl nicht mehr ausführlicher Darlegung. Diese Erscheinung ist ebenso zu erklären wie der Wechsel der Elektronisierung und Ionisierung an den drei Arten positiver Strahlen im Falle der Elemente He, Al, Ar, Hg und O.

Was schließlich noch die Zuordnung des ersten S-Bogenspektrums zu einem bestimmten Träger betrifft, so ist die behandelte Linie (enges Triplet) λ 4695 Å. völlig analog der Hauptserienlinie des Sauerstoffs. Es ist darum zu erwarten, daß für sie ähnliche Erwägungen zutreffen werden, wie sie der eine von uns für den Fall des Sauerstoffs¹⁾ geäußert hat. Demnach wäre der Träger des ersten Bogenspektrums das positiv einwertige Schwefelmolekülion. In der Tat erklärt eine solche Annahme unschwer, wieso das Hauptserientriplet in den Kanalstrahlen nur eine außerordentlich kleine bewegte Intensität selbst bei kleinen Geschwindigkeiten annimmt, während gleichzeitig die ruhende Intensität erhebliche Beträge aufzuweisen

1) J. Stark, G. Wendt und H. Kirschbaum, *Physik. Zeitschr.* 14. p. 770. 1913.

vermag. Es dürfte nämlich die Vorstellung zutreffen, daß positive S_2 -Strahlen auf ihrem Wege bei den meisten Stößen auf Gasmoleküle durch Dissoziation in S-Atomstrahlen zerlegt werden, daß indessen die Zahl der bei der Verlangsamung aus positiven und neutralen S-Atomstrahlen zurückgebildeten Molekülstrahlen gering bleibt. Wohl aber kann die „ruhende“ Intensität der S_2 -Molekülonen durch den Stoß langsamer S-, H-, He-Strahlen auf S_2 -Moleküle unter Schaffung von S_2 -Molekülen zur Emission gebracht werden.

§ 13. Resultate über das S-Spektrum.

1. An der positiven Säule kommt in S-Dampf bei kleiner bis mittlerer Stromdichte ein Linienspektrum (Bogenspektrum) zur Emission. Dieses besteht aus zwei Gruppen von Linien; die eine (erstes Bogenspektrum) umfaßt die von C. Runge und F. Paschen zu Serien geordneten Linien, die andere (zweites Bogenspektrum) mehrere nicht dazu gehörige Linien, nämlich folgende: λ 4157,9—4152,9—4151,0 Å.

Bei großer Stromdichte im oszillatorischen Funken erscheint in der positiven Säule das bekannte S-Linienspektrum (Funkenspektrum). Dieses setzt sich ebenfalls aus zwei Gruppen von Linien zusammen. Die „scharfen“ Funkenlinien bleiben im Verhältnis zur anderen Gruppe der „unscharfen“ Linien scharf bei Steigerung der Stromdichte, während die „unscharfen“ Linien in auffallendem Maße verbreitert werden.

2. In reinem S-Dampf ist die Zerstreuung der S-Strahlen und die damit verbundene Verringerung ihrer Geschwindigkeit eine außerordentlich starke. Bei gleichem Kathodenfall ist darum die Geschwindigkeit der S-Strahlen in reinem S-Dampf sehr viel kleiner als diejenige der S-Strahlen in dem wenig zerstreuenden Helium.

3. Das Hauptserientriplet des ersten Bogenspektrums λ 4696,488—4695,690—4694,857 Å. zeigt bei 7000 Volt Kathodenfall und starker Zerstreuung (nahezu reiner S-Dampf und kleine Geschwindigkeiten) neben großer ruhender Intensität eine geringe, aber deutlich erkennbare bewegte Intensität. Bei zunehmender Geschwindigkeit der S-Strahlen, also bei Verringerung der Zerstreuung (S-Strahlen in He), ist nur mehr

die ruhende Linie des Triplets wahrzunehmen, die bewegte dagegen kaum mehr.

4. Die Linien des zweiten Bogenspektrums λ 4157,9—4152,9—4151,0 Å. zeigen ebenfalls bei starker Zerstreuung und 7000 Volt Kathodenfall sowohl ruhende wie bewegte Intensität, und zwar die letztere im Verhältnis zur ersteren sehr viel größer als das Serientriplet. Bei geringer Zerstreuung (Beimischung von H und He zum S-Dampf) erscheint im ausgeprägten Unterschied vom Serientriplet die bewegte Intensität dieser Linie sehr viel größer als die ruhende Intensität, beschränkt sich indessen auf das Intervall kleiner Geschwindigkeiten, schließt sich also unmittelbar an die ruhende Linie an. Bei sehr geringer Zerstreuung (große Geschwindigkeiten) wird die ruhende und die bewegte Intensität dieser Linien im Verhältnis zu derjenigen der Funkenlinien sehr klein.

5. Die „scharfen“ und „unscharfen“ Funkenlinien erscheinen bei großer Zerstreuung (reiner S-Dampf, kleine Geschwindigkeiten) in ruhender und bewegter Intensität sehr schwach neben den Bogenlinien. Umgekehrt überwiegt bei geringer Zerstreuung (große Geschwindigkeiten) ihre ruhende und bewegte Intensität im Verhältnis zu derjenigen der Bogenlinien. Zudem ist dann ihre bewegte Intensität sehr viel größer als ihre ruhende.

Unter diesen Bedingungen unterscheiden sich die „scharfen“ und „unscharfen“ Funkenlinien in folgendem Punkte. Bei den „scharfen“ Linien ist die ruhende Intensität etwas größer als bei den „unscharfen“. Der größte Teil der bewegten Intensität liegt bei den letzteren in einem Intervall größerer Geschwindigkeiten als bei den „scharfen“ Funkenlinien. Das Intensitätsminimum zwischen ruhender Linie und bewegtem Streifen ist demgemäß bei den „unscharfen“ Funkenlinien breiter als bei den „scharfen“.

6. Der Vergleich der Kanalstrahlenbilder der vier Arten von Linien des Schwefels und die Analogie zu den Kanalstrahlenspektren anderer Elemente macht folgende Zuordnung der vier Spektren des Schwefels wahrscheinlich.

Das erste Bogenspektrum (Serienspektrum) hat das positiv einwertige S_2 -Molekülion als Träger. Die Linien des zweiten

Bogenspektrums werden von den positiv einwertigen S-Atomionen, die „scharfen“ Funkenlinien von den positiv zweiwertigen, und die „unscharfen“ von den positiv dreiwertigen S-Atomionen ausgesandt.

Spektrum des Chlors.

§ 14. **Spezielle Methoden.** Die Untersuchung der Cl-Spektren in den Kanalstrahlen bietet große Schwierigkeiten. Will man eine reine Cl_2 -Atmosphäre als Füllung der Stromröhre benutzen, so tritt eine rasch fortschreitende Reaktion des Gases auf die Elektroden ein. Zwar werden Pt-Elektroden weniger stark als Al-Elektroden angegriffen, beide jedoch in einem Maße, das in kurzer Zeit zur Bildung eines undurchsichtigen Überzuges auf der Rohrwand führt. Die zunächst auffallende Erscheinung, daß selbst Pt in einer Kanalstrahlenröhre stark zerstäubt wird, findet ihre Erklärung in der chemischen Aktivierung¹⁾ des Chlors durch die Glimmentladung. Das hierbei gebildete einatomige Chlor verbindet sich eben auch leicht mit Platin.

Zur Füllung der Kanalstrahlenröhre mit reinem Chlor wurde in folgender Art verfahren. An die Kanalstrahlenröhre war ein seitliches (Entwicklungs-)Rohr angesetzt, an dessen abgewandtem Ende sich festes AuCl_3 befand. Zwischen die Entwicklungszelle und die Stromröhre war zur Fernhaltung von Wasserdampf aus dieser ein ungefähr 20 cm langes, mit P_2O_5 gefülltes Rohr eingeschaltet; um die Zelle selbst war außen zum Zweck elektrischer Heizung eine Spirale herumgelegt. So konnte das Cl_2 , nachdem das Chlorid durch Vorwärmen entwässert war, in beliebiger Menge, allein abhängig von dem Grade der äußeren Heizung, infolge Zersetzung des AuCl_3 entwickelt werden, so daß für ständigen Ersatz des in der Röhre gebundenen Chlors gesorgt wurde.

In dieser Weise wurde an mehreren Kanalstrahlenröhren eine Reihe von Aufnahmen gemacht insbesondere bei den Vorversuchen mit einer Einstellung des Glasspektrographen von geringerer Dispersion. Bei den Aufnahmen, die

1) J. Stark, Physik. Zeitschr. 14. p. 497. 1913.

im folgenden verwertet sind, wurde das Chlor auf Grund der gewonnenen Erfahrungen in einfacherer Weise dargestellt. In einem zwischen Kathode und Anode, unmittelbar vor letzterer, angeschmolzenen Seitenansatz befand sich HgCl_2 . Durch Anheizen mit dem Bunsenbrenner oder einer Heizspirale konnten dann HgCl_2 -Dämpfe in die Stromröhre entwickelt werden. Hier wurden sie bei ihrem Auftreten vor der Anode und bei ihrem Vorwärtsschreiten zur Kathode von den Kathoden- und Kanalstrahlen getroffen und, soweit nicht die Erwärmung bereits eine Zersetzung in HgCl und Cl_2 herbeigeführt hatte, unter dem Stoß dieser Strahlen dissoziiert. Das so in reichlicher Menge neben Hg , HgCl und HgCl_2 auftretende Cl_2 konnte dann an der Kanalstrahlenbildung vor der Kathode und an der Lichtemission hinter ihr teilnehmen. Hierbei wurde der Nachteil der weitgehenden Reaktion der reinen Cl_2 -Atmosphäre auf die Elektroden beträchtlich eingeschränkt. Die Füllung der Röhre bestand für diese Aufnahmen außer aus HgCl_2 und Cl_2 auch aus Wasserstoff und damit wohl auch aus HCl . Außerdem wurden Aufnahmen gemacht, bei denen der Teildruck des beigemischten Heliums gegenüber dem HgCl_2 und Cl_2 überwog, so daß in einigen Fällen die Cl -Strahlen in einer fast reinen He -Atmosphäre verliefen.

Die Funkenlinien des Chlors wurden, um einen Vergleich mit dem Kanalstrahlenspektrum zu ermöglichen, an der positiven Säule einer Geißlerröhre in der oben angegebenen Weise beobachtet. Als Füllung der Röhre dienten AlCl_3 -Dämpfe. Das feste AlCl_3 befand sich hierbei in einem kurzen Seitenrohr. Die Regelung des Dampfdruckes erfolgte durch äußere Heizung.

§ 15. **Bogen- und Funkenspektrum des Chlors.** Das Funkenspektrum des Chlors (Spektrum großer Stromdichte in der positiven Säule) ist bereits von mehreren Autoren beobachtet worden. J. M. Eder und E. Valenta¹⁾ haben es ausführlich beschrieben und ihrer Darstellung vorzügliche Tafeln beigegeben. Später hat E. Goldstein²⁾ gefunden, daß Chlor

1) J. M. Eder und E. Valenta, Beiträge zur Photochemie und Spektralanalyse, Wien 1904.

2) E. Goldstein, Verh. D. Phys. Ges. 9. p. 321. 1907.

bei mäßiger Stromdichte in der positiven Säule noch ein anderes Linienspektrum, also nach der hier gebrauchten Bezeichnungsweise, ein Bogenspektrum zur Emission bringt, und zwar in beträchtlicher Intensität, wenn unter denselben Bedingungen die Funkenlinien schwach oder überhaupt nicht vertreten sind. Die Beobachtung Goldsteins ist seitdem von keiner anderen Seite bestätigt worden; nach der vorliegenden Untersuchung der Cl-Kanalstrahlen bewahrheitet sich diese Auffindung eines neuen Cl-Spektrums indessen vollauf, nämlich als Bogenspektrum des Chlors. Die wichtigsten der von Goldstein angegebenen Bogenlinien ließen sich nämlich im Cl-Kanalstrahlenspektrum nachweisen, und es konnte festgestellt werden, daß sie in Analogie zu anderen Elementen das Verhalten von Bogenlinien zeigen.

Von den bei Goldstein mit den Wellenlängen λ 466—461—453—439 $\mu\mu$ angegebenen Chlorlinien konnten abgesehen von der Linie λ 466 $\mu\mu$ in den Kanalstrahlen folgende Linien als Bogenlinien gekennzeichnet werden: λ 4603—4526—4389 und außerdem λ 4402 Å. Es treten noch mit geringerer Deutlichkeit einige andere Linien von Bogencharakter auf, indessen sei von der Mitteilung ihrer Wellenlängen abgesehen, da die vorliegende Untersuchung auf die Charakteristik typischer Einzellinien beschränkt sein soll.

Zahlreicher sind die Angaben über das Funkenspektrum des Chlors. Es kommen hier vor allem diejenigen Eder und Valentas in Betracht. Unter den vielen von ihnen gemessenen Linien unterscheiden sie solche, die bei steigendem Druck und wachsender Stromdichte in der positiven Säule ein besonderes Verhalten zeigen. Sie teilen mit, daß einige Linien bei einer derartigen Veränderung der Stromdichte relativ scharf bleiben, während andere im Verhältnis zu ihnen stark verbreitert werden. In Übereinstimmung damit treten auch auf unseren Spektrogrammen hauptsächlich zwei Gruppen von Funkenlinien auf; sie seien in Anlehnung an das S-Spektrum als „scharfe“ und „unscharfe“ unterschieden. Es erscheint jedoch sehr wohl möglich, daß jede dieser Hauptgruppen, zumal diejenige der „unscharfen“ Funkenlinien, weitere Untergruppen umfaßt, die bei genauerer Untersuchung, als sie hier durchgeführt werden konnte, charakteristische Unterschiede zeigen

mögen und demnach vielleicht verschiedenwertigen Trägern zuzuordnen sind.

§ 16. Vergleich der Kanalstrahlenbilder der Bogen- und Funkenlinien des Chlors. Die Figg. 14 u. 15 geben die Kanalstrahlenbilder zweier Bogenlinien des Chlors λ 4603 und 4527 Å. unter zwei Bedingungen wieder, einmal für 8000 Volt Kathodenfall und ziemlich starke Zerstreuung, andererseits für 17000 Volt Kathodenfall und geringe Zerstreuung. Wie wir bereits aus anderen Fällen wissen und wie der Vergleich der

Fig. 14.

Fig. 15.

Kanalstrahlenbilder in den vorstehenden Figuren unter den beiden Bedingungen lehrt, ist bei beträchtlicher Zerstreuung die ruhende Intensität groß im Verhältnis zur bewegten Intensität, während bei geringer Zerstreuung und beim Verlauf der Cl-Strahlen in einer wenig chlorhaltigen He-Atmosphäre die ruhende Linie stark hinter dem bewegten Streifen zurücktritt. Das gleiche Verhalten unter den gegebenen Bedingungen zeigen auch die Funkenlinien des Chlors, wie es aus den Kanalstrahlenbildern in den Figg. 16 u. 17 zu ersehen ist.

Vergleicht man auf Grund der vorstehenden Kanalstrahlenbilder die bewegte Intensität von Bogen- und Funkenlinien miteinander, so ergeben sich folgende Resultate. Beim Über-

gang von beträchtlicher Zerstreuung und mäßiger Geschwindigkeit (8000 Volt Kathodenfall) zu geringer Zerstreuung und

Fig. 16.

Fig. 17.

großer Geschwindigkeit (17000 Volt) wird die bewegte Intensität der Bogenlinien eher kleiner als größer, diejenige der

Funkenlinien verstärkt sich dagegen auf ein Vielfaches ihres Wertes unter den ersten Bedingungen. Zudem gewinnen die Bogenlinien durch den Übergang zu größerem Kathodenfall bei geringerer Zerstreuung in dem Intervall großer Geschwindigkeiten kaum bewegte Intensität, sie weisen diese vielmehr allein im Intervall kleiner Geschwindigkeiten und in unmittelbarem Anschluß an die ruhende Linie auf. Die Funkenlinien dagegen gewinnen bei dem Übergang zu großem Kathodenfall und geringer Zerstreuung gerade in dem Intervall großer Geschwindigkeiten eine beträchtliche bewegte Intensität, während diese im Intervalle kleiner Geschwindigkeiten sehr klein ist, so daß zwischen dem bewegten Streifen und der ruhenden Linie ein breites Intensitätsminimum sich ausbildet.

Dieser Unterschied in dem Kanalstrahlenverhalten der Bogen- und Funkenlinien des Chlors läßt es zweifellos erscheinen, daß die zwei Arten von Linien verschiedenen Trägern zuzuordnen sind. Insbesondere entspricht es der Analogie des Kanalstrahlenverhaltens von positiv einwertigen Linien anderer Elemente, wenn wir den Träger der Cl-Bogenlinien in dem positiv einwertigen Cl-Atomion erblicken. Wir haben alsdann zu folgern, daß die Funkenlinien des Chlors von dem positiv mehrfach geladenen Cl-Atomion emittiert werden.

Auf Grund dieser Unterscheidung müssen wir in den Verteilungskurven der bewegten Intensität der Funkenlinien, soweit sie im Gebiete genügender Dispersion liegen, mindestens die Ausbildung zweier Geschwindigkeitsintervalle, d. h. eines Wendepunktes erwarten. Tatsächlich zeigen die Bilder des bewegten Streifens bei den bisher mitgeteilten Figuren einen wesentlich komplizierteren Verlauf, welcher die Annahme zweier Wendepunkte, vielleicht auch die eines dritten rechtfertigt. Im Zusammenhalt mit den späteren Figuren, sowie im Hinblick auf die beobachteten sehr großen Geschwindigkeiten (Abstände von der ruhenden Linie) scheint es sichergestellt, daß vor der Kathode die Beschleunigung dreier Ladungsstufen des Cl-Atomions statthat; das Auftreten des positiv vierwertigen Cl-Atomions erscheint unter denselben Bedingungen wahrscheinlich.

§ 17. Kanalstrahlenverhalten der „scharfen“ und „unscharfen“ Cl-Funkenlinien. Wenn auch die in der vorliegenden Unter-

suchung gewonnenen Kanalstrahlenbilder nicht mit Sicherheit die Frage nach dem Auftreten positiv vierwertiger Cl-Atomionen beantworten, so konnten doch Unterschiede in dem Kanalstrahlenverhalten der „scharfen“ und „unscharfen“ Linien fest-

Fig. 18.

gestellt werden. Um das Ergebnis vorausszuschicken, ergab sich der Schluß, daß die „scharfen“ Funkenlinien dem positiven zweiwertigen, die „unscharfen“ wenigstens zum Teil dem positiv dreiwertigen Cl-Atomion zuzuordnen sind. Es erscheint außerdem

Fig. 19.

als möglich, daß ein anderer Teil der „unscharfen“ Funkenlinien von dem positiv vierwertigen Cl-Atomion emittiert wird.

Zur Veranschaulichung des Verhaltens der zwei Arten von Funkenlinien sind in den Figg. 18 u. 19 die Kanalstrahlen-

bilder der bewegten Streifen zweier „scharfer“ Funkenlinien, in den Figg. 20 u. 21 die Bilder des bewegten Streifens zweier „unscharfer“ Funkenlinien mitgeteilt. Auf dem Spektrogramm, von welchem sie abgenommen sind, fehlt bei allen Linien die

Fig. 20.

ruhende Intensität. Um einerseits ihre relative Lage zu den bewegten Streifen in den vorstehenden Figuren anzugeben, um anderseits gleichzeitig den Vergleich ihres Aussehens im Säule-Funkenspektrum zu ermöglichen, sind in den Figuren

Fig. 21.

links neben dem bewegten Streifen die Schwärzungsbilder derselben Linien von einem Funkenspektrogramm eingezeichnet. Die Verbreiterung der „scharfen“ Funkenlinien ist, nach dem beiderseitigen steileren Schwärzungsabfall zu schließen, kleiner als diejenige der „unscharfen“ Linien. Während die Inten-

sitäten im Funkenspektrum der beiden Arten von Linien nur wenig voneinander abweicht, ist die bewegte Intensität der „scharfen“ Funkenlinien im Kanalstrahlenspektrum beträchtlich größer als diejenige der „unscharfen“ Funkenlinien. Das Maximum der bewegten Intensität liegt (auf Grund der Figuren von Abstand auf Geschwindigkeit reduziert) für die „unscharfen“ Funkenlinien bei erheblich größeren Geschwindigkeiten als bei den „scharfen“ Funkenlinien.

§ 18. Resultate über das Cl-Spektrum.

1. Chlor besitzt ein Bogen- und ein Funkenspektrum; in dem letzteren lassen sich zwei Hauptgruppen von Linien, „scharfe“ und „unscharfe“ Funkenlinien unterscheiden.

2. Die Cl-Bogenlinien zeigen das Verhalten positiv einwertiger Linien.

3. Die „scharfen“ Cl-Funkenlinien werden von dem positiv zweiwertigen Cl-Atomion, die „unscharfen“ wenigstens zum Teil von dem positiv dreiwertigen Cl-Atomion emittiert.

§ 19. Bogen- und Funkenlinien des Jods. Die Untersuchung der Linien des Jods in den Kanalstrahlen machte aus zwei Gründen Schwierigkeiten. Einmal erschienen in dem Leistungsbereich unseres Spektrographen keine intensiven Jodlinien, sodann reichte wegen des großen Atomgewichtes des Jods die Dispersion unseres Apparates nicht aus, die bewegten Streifen der Jodlinien soweit auseinanderzulegen, daß sich verschiedene Geschwindigkeitsintervalle in ihnen hätten unterscheiden lassen. Gleichwohl konnten wir unter Verwendung eines Kameraobjektivs von 21 cm Brennweite die große Verschiedenheit in dem Verhalten der Bogen- und Funkenlinien des Jods mit aller Deutlichkeit feststellen.

Während früher an Joddampf wohl mehr aus Zufall als unter systematischer Wahl der Versuchsbedingungen in der Hauptsache nur Funkenlinien beobachtet worden sind, hat zuerst E. Goldstein¹⁾ die Versuchsbedingungen so gewählt, daß er ein neues Spektrum für mäßige Stromdichte in der positiven Säule erhielt. Es war von vornherein zu erwarten,

1) E. Goldstein, Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. 9. p. 329. 1907.

daß die neuen von Goldstein beobachteten Linien λ 524—520—512—491 Å. zu dem Bogenspektrum des Jods gehören. In der Tat erhielten wir die Linien λ 491 Å. — die übrigen von Goldstein angegebenen Linien lagen außerhalb des Leistungsbereiches unseres Spektrographen — unter den Bogenbedingungen — konstanter Glimmstrom von 18 Milliamp. oder kleines Induktorium ohne parallel geschaltete Kapazität — an der positiven Säule in einer Röhre von 1 mm Durchmesser in Joddampf von Zimmertemperatur. Unter diesen Bedingungen erschienen außerdem noch folgende Bogenlinien des Jods auf unseren Spektrogrammen: λ 4896 (5)—4849 (2)—4820 (2)—4760 (7)—4480 (5)—4322 (8).

Schaltet man parallel zu einer Geißleröhre mit Joddampf eine Kapazität und vor sie eine Funkenstrecke in Luft, so erhält man das Funkenspektrum des Jods. Wir führen folgende Jod-Funkenlinien an: λ 4658 (10)—4641 (8)—4635 (7)—4633 (8)—4622 (7)—4453 (7)—4445 (4)—4443 (3)—4428 (3)—4422 (4)—4413 (3)—4410 (2)—4408 (2)—4399 (4)—4376 (3)—4292 (3). An allen diesen Linien haben wir bewegte Streifen beobachtet.

Nach Analogie zum Chlorspektrum darf man erwarten, daß sich auch im Funkenspektrum des Jods scharfe und unscharfe Linien unterscheiden lassen. Nun treten auf unseren Funkenspektrogrammen zwar Unterschiede in der Schärfe verschiedener Linien auf und ihnen entsprechen gewisse Unterschiede der bewegten Streifen. Indes sind diese Unterschiede doch nicht so deutlich, daß eine sichere Scheidung der Jodlinien in zwei Liniengruppen sich durchführen ließe. Von vornherein fällt die große Schärfe der Jodlinien im Vergleich zu den Chlorlinien auf. Der Grund dieses Unterschieds dürfte in dem großen Atomgewicht des Jods zu suchen sein auf Grund der Regel, daß die Verbreiterung durch Dampf- oder Stromdichteerhöhung für homologe Linien verschiedener Elemente innerhalb einer Vertikalreihe des periodischen Systems mit zunehmendem Atomgewicht kleiner wird. Bei Anwendung einer größeren Dispersion, als sie uns zur Verfügung stand, mag es gelingen, auch im Funkenspektrum des Jods scharfe und unscharfe Linien deutlich voneinander zu unterscheiden. Hier sei davon abgesehen und nur der Vergleich der Bogen- und

Funkenlinien als zwei verschiedener Gruppen hinsichtlich ihres Verhaltens in den Kanalstrahlen durchgeführt.

Bei Verlauf in Jod mit wenig Helium, also bei starker Zerstreuung der J-Kanalstrahlen überwiegen an Intensität die Bogen- die Funkenlinien, und zwar ist bei beiden Arten von Linien, z. B. bei der Bogenlinie λ 4322 Å. und bei der Funkenlinie λ 4399 Å., die ruhende Linie sehr viel intensiver als der bewegte Streifen. Dieser erstreckt sich nur auf das Gebiet kleiner Geschwindigkeiten, ist also schmal und schließt sich unmittelbar an die ruhende Linie an.

Verlaufen die J-Kanalstrahlen überwiegend in Helium, so erscheinen intensiv die ruhenden Bogenlinien, der an sie sich anschließende schmale bewegte Streifen hat eher an Intensität verloren. Die Funkenlinien dagegen besitzen unter dieser Bedingung keine merkliche ruhende Intensität, während ihr bewegter Streifen sehr intensiv geworden ist und sich auf ein dreimal größeres Geschwindigkeitsintervall bei demselben Kathodenfall erstreckt.

Nach den für andere Elemente gegebenen Darlegungen liegt die Deutung der vorstehenden Beobachtungen zutage.

Spektrum des Stickstoffs.

§ 20. **Liniengruppen des Stickstoffs.** Die Linien des Stickstoffs in den Kanalstrahlen sind bereits zweimal Gegenstand einer experimentellen Untersuchung gewesen. Über seine eingehenden Untersuchungen hat W. Hermann¹⁾ einen kurzen, aber inhaltsreichen Bericht mitgeteilt und H. Wilsar²⁾ hat für mehrere Stickstofflinien Schwärzungskurven ihrer ruhenden Linien und bewegten Streifen veröffentlicht. W. Hermann hat zwischen vier verschiedenen Gruppen von Stickstofflinien unterschieden; er hatte zwar unter der Leitung des einen von uns (Stark) seine Untersuchungen ausgeführt, indes erschienen diesem (Stark) seine Resultate so merkwürdig, daß er eine Nachprüfung derselben mit verbesserten Mitteln für notwendig hielt. Da W. Hermann die N-Kanalstrahlen nur in reinem Stickstoff erzeugte und verlaufen ließ, so traten die Unterschiede der vier Gruppen von N-Linien nicht so deutlich hervor, daß

1) W. Hermann, Phys. Zeitschr. 7. p. 567. 1906.

2) H. Wilsar, Ann. d. Phys. 39. p. 1251. 1912.

man von ihrer wirklichen Existenz überzeugt sein mußte. Es war zu erwarten, daß der Vergleich der Schwärzungsbilder der N-Linien für Kanalstrahlen in Stickstoff und für Kanalstrahlen in einem Gemisch von Helium und Stickstoff die Unterschiede der N-Liniengruppen deutlicher machen werde.

Es sei nun gleich als Resultat unserer Beobachtungen an den N-Linien in den Kanalstrahlen und im Funken mitgeteilt, daß wir Hermanns Resultat über das Vorkommen von vier Liniengruppen des Stickstoffs durchaus bestätigen können.

Da ist zunächst eine Gruppe von Bogenlinien (Gruppe *F* Hermanns); zu ihnen gehören die Linien λ 4150—4110—4100 Å. Ihr Verhalten ist analog demjenigen der Bogenlinien anderer Elemente. Sie erscheinen nämlich in der positiven Säule bei mäßiger Stromdichte, fehlen dagegen im oszillatorischen Funken; ferner werden sie von den N-Kanalstrahlen bei starker Zerstreuung, also bei Verlauf derselben in N_2 und O_2 , in großer ruhender und bewegter Intensität emittiert. Bei geringer Zerstreuung, also bei großer Geschwindigkeit der N-Kanalstrahlen ist dagegen ihre bewegte Intensität nur klein und beschränkt sich zudem auf das Intervall kleiner Geschwindigkeiten.

Neben den Bogenlinien besitzt Stickstoff noch zahlreiche Funkenlinien. Diese sind in der positiven Säule bei mäßiger Stromdichte unmerkbar oder sehr schwach, sie besitzen dagegen im oszillatorischen Funken bei großer Stromdichte eine große Intensität. Sie sind zunächst in zwei Gruppen zu scheiden, in scharfe und unscharfe Funkenlinien; diese verbreitern sich bei Erhöhung der Stromdichte viel stärker als jene. Beide Liniengruppen besitzen in den Kanalstrahlen bei kleiner Geschwindigkeit (große Zerstreuung) nur eine geringe bewegte und ruhende Intensität; bei großer Geschwindigkeit und geringer Zerstreuung, also beim Verlauf in einer Mischung von Stickstoff und Helium weisen sie keine ruhenden Linien auf, dagegen intensive bewegte Streifen. Die Intensität der unscharfen Funkenlinien ist hierbei in dem Intervall großer Geschwindigkeiten im Vergleich zu den scharfen Linien sehr viel größer als in den Intervallen kleinerer Geschwindigkeiten.

Beispiele für die Gruppe der scharfen Funkenlinien (Gruppe *C* Hermanns) sind folgende auch von Hermann ange-

gebenen Linien: λ 5005,7—5002,7—4643,4—4630,9—4622,0—4614,2—4607,2—4601,3—3995,3 Å. Die Gruppe *E* Hermanns ist diejenige der unscharfen Funkenlinien; Hermann weist ihr nur die Linien λ 4530,3—4432,0—4041,4—4035,2 Å. zu. Wir geben außer ihnen noch folgende Linien (Wellenlängen nach O. Neovius¹⁾) als Beispiele an: 4552,6(10)—4242,0(10)—4237,0(8)—4228,5(5)—4215,6(4)—4207,0(3)—4199,3(2)—4180,3(4)—4176,7(5)—4081,7(2)—4056,8(1)—4025,9(3) Å.

Außer diesen zwei Liniengruppen erhält man nun von dem Funken in Stickstoff noch eine dritte Liniengruppe (Gruppe *D* Hermanns) von eigenartigem Verhalten. Sie besitzen im Funken eine beträchtliche Intensität und sind nur mäßig verbreitert; in den Kanalstrahlen dagegen haben wir sie unter den von uns angewendeten Bedingungen (7500 Volt Kathodenfall, Verlauf in N_2 oder in $He + N_2$) weder in ruhender noch in bewegter Intensität erhalten können. Zu dieser merkwürdigen Gruppe gehören die Linien λ 4803,6—4788,5—4780,1—4447,2 Å.

§ 21. **Kanalstrahlenbilder ein-, zwei- und dreiwertiger N-Linien.** In Fig. 22 sind zwei Kanalstrahlenbilder der N-Bogenlinie λ 4109,4 Å. mitgeteilt. Das eine wurde für starke, das andere für geringe Zerstreuung der N-Kanalstrahlen erhalten. Wie man sieht, ist im zweiten Falle umgekehrt zu dem ersten die ruhende Linie zwar beträchtlich weniger intensiv als der bewegte Streifen, immerhin aber besitzt sie noch eine merkliche Intensität.

Anders ist das Verhalten der Funkenlinien. Bei starker Zerstreuung weisen sie in den Kanalstrahlen zwar ebenfalls eine schwache ruhende Linie und einen wenig intensiven Streifen auf; bei geringer Zerstreuung fehlt jedoch ihre ruhende Linie, ihr bewegter Streifen ist dagegen sehr intensiv geworden. Als Beispiel hierfür sind zwei Kanalstrahlenbilder der Linie λ 3995,2 Å. mitgeteilt; sie sind zwar beide für geringe Zerstreuung erhalten worden, indes war diese im Falle der Fig. 23 noch kleiner als im Falle der Fig. 24. Wie man sieht, fehlt in beiden Fällen die ruhende Linie, im Falle der kleineren

1) O. Neovius, Bih. Svenska Vet. Akad. Handl. 17. p. 1. Nr. 8. 1891.

Zerstreuung (Fig. 24) liegt der größte Teil der Intensität im Intervall größter Geschwindigkeit.

Vergleicht man die Figg. 22 mit den Fig. 23 u. 24, so leuchtet ohne weiteres die Folgerung ein, daß die zwei Linien-gruppen verschiedene Träger haben.

Fig. 22.

Fig. 23.

Und zwar liegt die Vermutung nahe, daß die N-Bogenlinien von dem positiv einfach geladenen Stickstoffatomion, die scharfen Funkenlinien von dem positiv zweiwertigen Stickstoffatomion emittiert werden. So ist zu verstehen, warum bei starker Zerstreuung, also bei geringer Geschwindigkeit der N-Kanalstrahlen überwiegend die Bogenlinien in bewegter und ruhender Intensität herauskommen. Unter diesen Bedingungen bilden sich nämlich die gebremsten zwei- und dreiwertigen N-Strahlen durch Elektronisierung leicht in einwertige Strahlen

um und können sich hieraus bei der kleinen Geschwindigkeit nicht mehr durch Stoßionisierung zurückbilden. Durch Steige-

Fig. 24.

N-Strahlen in He + N₂ (Kathodenfall 6800 Volt)

Fig. 25.

ung der Geschwindigkeit infolge der Verringerung der Zerstreuung vermögen dagegen die Bogenlinien keine bewegte Intensität zu gewinnen; denn nunmehr bilden sich die schnellen

zwei- und dreiwertigen Strahlen, falls sie durch Elektronisierung ein- oder zweiwertig geworden sind, bei einem lichterregenden Stoß leicht wieder in höherwertige Strahlen zurück und emittieren dann die diesen eigentümlichen Linien.

Ist die vorstehende Deutung richtig, dann dürfen wir erwarten, daß die bewegten Streifen der N-Funkenlinien ähnlich wie bei anderen Elementen mindestens zwei Geschwindigkeitsintervalle aufweisen, eines, welches durch die Beschleunigung einfach positiv geladener N-Strahlen entstand, und eines, welches seinen Ursprung in der Beschleunigung zweiwertiger N-Strahlen vor der Kathode hat. In Wirklichkeit sind in den Figg. 23 u. 24 mindestens drei Geschwindigkeitsintervalle deutlich zu erkennen. Aus ihrem Auftreten ist zu schließen, daß unter den gewählten Bedingungen außer positiv ein- und zweiwertigen N-Strahlen auch noch positiv dreifach geladene N-Atomionen vor der Kathode beschleunigt wurden und dadurch eine „dreiwertige“ Geschwindigkeit gewannen. Hinter der Kathode verwandelten sich solche dreiwertige N-Kanalstrahlen durch einfache Elektronisierung in zweiwertige Strahlen unter Beibehaltung ihrer Geschwindigkeit und konnten dann das dreiwertige Geschwindigkeitsintervall der zweiwertigen N-Linien mit Intensität füllen.

Auf Grund der vorstehenden Folgerung über das Vorkommen von positiv dreifach geladenen N-Atomionen in den Kanalstrahlen läßt sich erwarten, daß es noch eine dritte Gruppe von N-Linien, diejenige der dreiwertigen N-Atomionen, geben muß. Aus dem Verhalten der ein- und zweiwertigen N-Linien in den Kanalstrahlen läßt sich extrapolatorisch das Verhalten der dreiwertigen N-Linien vorhersagen. Sie werden nämlich auch nur bei geringer Zerstreuung von N-Kanalstrahlen eine bewegte Intensität aufweisen; deren Verteilungskurve wird mindestens drei Geschwindigkeitsintervalle besitzen, und weitaus die größte Intensität wird im Intervall der größten Geschwindigkeiten liegen. Leider liegt nun keine intensive unscharfe N-Funkenlinie in dem Bereich großer Dispersion unseres Spektrographen. Wir können es darum nur als wahrscheinlich bezeichnen, daß die unscharfen N-Funkenlinien das positiv dreiwertige N-Atomion als Träger haben. Wie nämlich Fig. 25 erkennen läßt, sind in der Ver-

teilungskurve der unscharfen Linie $\lambda 4530,3 \text{ \AA}$. mehrere Geschwindigkeitsintervalle wenigstens angedeutet, jedenfalls aber liegt weitans die größte Intensität im Intervall der größten Geschwindigkeiten.

Es sei nachträglich noch bemerkt, daß in den Figg. 23 u. 24 unterhalb des einwertigen Geschwindigkeitsintervalles nach kleineren Geschwindigkeiten zu noch ein weiteres Geschwindigkeitsintervall von geringer Intensität angedeutet ist. Es scheint nicht ausgeschlossen, daß dieses folgenden Ursprung hat. Vor der Kathode mögen positiv einfach geladene N_2 -Moleküle beschleunigt worden sein und so Geschwindigkeiten im Verhältnis $1: \sqrt{\frac{N}{N_2}}$ zu den Geschwindigkeiten der positiv einwertigen N-Strahlen gewonnen haben; hinter der Kathode mögen diese N_2 -Strahlen durch Stoß in N-Strahlen sich dissoziiert und durch Stoßionisierung in zweiwertige N-Strahlen sich verwandelt haben.

Zum Schluß dieses Abschnittes sei daran erinnert, daß J. J. Thomson¹⁾ mit Hilfe der elektromagnetischen Analyse das Vorkommen positiv einwertiger N_2 -Kanalstrahlen, positiv ein-, zwei- und dreiwertiger N-Strahlen nachgewiesen hat.

§ 22. Resultate über das Stickstoffspektrum. — 1. Stickstoff besitzt ein Bogen- und ein Funkenspektrum; in diesen lassen sich drei Gruppen von Linien unterscheiden: scharfe und unscharfe Funkenlinien und eine dritte Gruppe von Linien, welche sich bis jetzt nicht im Kanalstrahlenspektrum beobachten ließ.

2. Die N-Bogenlinien zeigen in den Kanalstrahlen das Verhalten von einwertigen Linien; ihre bewegte Intensität beschränkt sich nämlich auf kleine Geschwindigkeiten der Kanalstrahlen.

3. Die bewegte Intensität der scharfen und unscharfen N-Funkenlinien ist für große Geschwindigkeiten beträchtlich;

¹⁾ J. J. Thomson, Jahrb. d. Rad. u. El. 8. p. 226. 1911; Phil. Mag. 24. p. 668. 1912.

ihre Verteilungskurve weist mindestens drei Geschwindigkeitsintervalle auf.

4. Der Vergleich der Kanalstrahlenbilder der N-Linien untereinander und mit denjenigen anderer Elemente, macht es wahrscheinlich, daß die Bogenlinien von dem positiv einwertigen, die scharfen Funkenlinien von dem positiv zweiwertigen, die unscharfen Funkenlinien von dem positiv dreiwertigen Stickstoffatomion emittiert werden.

Aachen, Physik. Institut der Hochschule, Oktober 1913.

(Eingegangen 17. April 1914.)