

2. *Notiz über die Gültigkeit des Kirchhoff'schen Gesetzes von der Emission; von F. Paschen.*

Das Kirchhoff'sche Gesetz $E = e A$ bedeutet, dass das Emissionsvermögen E einer Materie gleich dem Emissionsvermögen e eines absolut schwarzen Körpers von gleicher Temperatur multiplicirt mit dem Absorptionsvermögen A der betrachteten Materie ist. Alle drei Grössen E , e , A beziehen sich auf die gleiche Wellenlänge.

Man hat früher den Parallelismus zwischen der Emission und Absorption als Beweis für die Gültigkeit des Kirchhoff'schen Gesetzes angeführt. Aber dieser Parallelismus ist nicht eine nothwendige Bedingung für seine Gültigkeit, sondern lässt sich aus der Resonanz ableiten, also unabhängig vom Kirchhoff'schen Gesetze, etwa wie es von Stokes geschehen ist.

Ich habe nun kürzlich¹⁾ aus dem Kirchhoff'schen Satze eine einfache Eigenschaft der Intensitäten der Linien eines Gasspectrum abgeleitet: die Emissionslinien einer unendlich dicken Gasschicht müssen gleiche Intensität haben, wie das continuirliche Spectrum eines absolut schwarzen Körpers gleicher Temperatur für dieselbe Wellenlänge. Dieser Satz muss richtig sein, solange das Kirchhoff'sche Gesetz Gültigkeit hat. Andererseits muss die Gültigkeit des Kirchhoff'schen Gesetzes bestritten werden, wenn der genannte Satz nicht gilt.

Das Kirchhoff'sche Gesetz ist abgeleitet aus der Annahme, dass die Emission, sowohl des Gases, wie des schwarzen Körpers, durch die Wellenlänge und die Temperatur vollständig bestimmt sei, also bei gleicher Wellenlänge nur allein von der Temperatur abhängt. Mithin muss der obige Satz für jede Emission gelten, die durch die Temperatur allein bedingt ist. Umgekehrt bedeutet seine Gültigkeit auch, dass man es sehr wahrscheinlich mit einer *reinen* Temperaturstrahlung zu thun hat. So folgt aus den l. c. p. 28 erörterten Versuchen, dass die Kohlensäureemission eine Temperaturstrahlung ist.

1) F. Paschen, Vorhergehender Aufsatz p. 28.

Von dem obigen Satze können nun in zweifacher Hinsicht Abweichungen angenommen werden.

Man kann sich erstens den Fall vorstellen, dass die Intensität der Linien trotz unendlicher Schichtdicke kleiner sei, als die der entsprechenden Wellenlänge des Spectrum des absolut schwarzen Körpers. Dass dieser Fall möglich ist, dafür sind keine Thatsachen bekannt.

Zweitens kann eine Gaslinie eine grössere Intensität haben, als das Spectrum des schwarzen Körpers für dieselbe Wellenlänge. Das Leuchten des Gases ist dann nicht durch die Temperatur allein hervorgebracht. Hr. E. Wiedemann¹⁾ fasst solche Emissionen unter der Bezeichnung „Luminiscenz“ zusammen. Für sie gilt das Kirchhoff'sche Gesetz also nicht, während ein Parallellgehen der Emission und Absorption trotzdem vorhanden sein kann, resp. muss.

Um solche irregulären Emissionen von der regulären (Temperatur-) Emission zu unterscheiden, scheint mir der oben angegebene Satz recht brauchbar. Veranlasst durch Gespräche mit Hrn. Prof. H. Kayser möchte ich ihn in dieser Beziehung hier noch etwas näher besprechen.

Es lässt sich z. B. mit seiner Hülfe leicht beweisen, dass das Leuchten des Na-Dampfes in der Bunsenflamme wahrscheinlich nicht allein eine Temperaturemission ist; ebenso, dass die Emission der im galvanischen Lichtbogen befindlichen Dämpfe ebenfalls keine reguläre Emission sein kann; dass mithin für diese Emissionen das Kirchhoff'sche Gesetz nicht gelten kann.

Bezüglich des Na-Dampfes habe ich folgenden Versuch gemacht: Ich habe mit dem Spectrobolometer die Intensität der *D*-Linien des im Bunsenbrenner (1450—1500°) glühenden Na-Dampfes mit der Intensität der gleichen Wellenlänge des Spectrum von 1470° heissem Platin verglichen und die Unreinheit der Spectren für beide Fälle gebührend berücksichtigt.

Eine recht helle, mit zwei Salzperlen versehene entleuchtete Bunsenflamme gab für die *D*-Linien einen Galvanometerausschlag von ca. 20 mm Scalentheilen, das bezeichnete

1) E. Wiedemann, Wied. Ann. **37**. 215. 1888.

Platinspectrum einen solchen von 300¹⁾ mm. Russ gleicher Temperatur würde an dieser Spectralstelle nach Versuchen, die ich hier nicht angeben kann, wahrscheinlich einen nahezu gleichen Ausschlag hervorbringen. Das Prisma war von der Strahlung des Na-Lichtes ganz und von der des Platinstreifens sicher mehr als $\frac{3}{4}$ bedeckt. Wir können demnach als obere Grenze für die Platinstrahlung 400 mm einführen. Andererseits ist der Ausschlag 20 mm eine untere Grenze für die Intensität der *D*-Linien, weil die Dampfschicht nicht als unendlich dick betrachtet werden kann.

Nehmen wir als obere Grenze an, dass jede der *D*-Linien 10 Å.-E. breit sei, so bedeckte den Bolometerstreif als Licht der *D*-Linien das von 16 Å.-E., weil der Abstand der zwei Linien 6 Å.-E. beträgt.

Beim continuirlichen Platinspectrum andererseits erhält der Bolometerstreif Licht von allen Wellenlängen, deren Bilder noch auf ihn fallen. Seine scheinbare Breite, sowie die des Bildes einer Linie betrug ca. 7,5' im Spectrum. Der Spectralbereich von 7,5' umfasst in der Umgebung der *D*-Linien bei meiner Anordnung 680 Å.-E. Wegen des geradlinigen Verlaufes der Energiecurve in diesem Spectralbereiche können wir annehmen, dass das Licht dieser sämtlichen Wellenlängen die Intensität der mittleren habe, nämlich der den *D*-Linien entsprechenden Wellenlängen. Es würde demnach das Licht von 16 Å.-E. einen Galvanometerausschlag von $16 \cdot 400 / 680 \text{ mm} = 9,5 \text{ mm}$ hervorgebracht haben. Dieser Ausschlag ist noch eine obere Grenze. Er beträgt aber nur die Hälfte des Ausschlages, der für die Emission der *D*-Linien einer unendlich dicken Schicht von im Brenner leuchtendem Na-Dampfe eine untere Grenze vorstellt. Also ist das Leuchten dieses Dampfes mindestens zur Hälfte nicht durch die Temperatur allein zu erklären. Hr. E. Wiedemann²⁾ gelangte bezüglich dieser Emission auf anderem Wege zu ähnlichen Schlüssen.

1) Eine *unendlich* dicke Schicht *leuchtender* Bunsenflammen erzeugte hier cet. par. einen Ausschlag von ca. 290 mm. ($S_1 = 50 \text{ mm}$ $q = 0,173$ vgl. den letzten Abschnitt dieser Abhandlung.)

2) E. Wiedemann, l. c.

Bezüglich der Dämpfe im electrischen Lichtbogen hat Hr. Prof. H. Kayser folgenden Versuch gemacht: Es wurde für die Spectralstelle 3800 Å.-E. und ihre Umgebung mit der grossen Gitteranordnung von Kayser und Runge einmal eine Aufnahme gemacht, indem das Licht von dem Krater der positiven Kohle auf den Spalt projecirt ward, ein zweites Mal, indem bei nahe gleicher Stromstärke der Lichtbogen, in welchem sich noch Magnesiumdampf befand, die gleiche Zeit lang auf den Spalt projecirt ward. Beide Platten wurden zugleich im gleichen Bade entwickelt. Es zeigte sich auf beiden kaum eine continuirliche Schwärzung, die von einem continuirlichen Spectrum hätte herrühren können, während auf der einen ein Magnesiumtriplet und eine Kohlebande, auf der anderen die Kohlebande allein ziemlich intensiv geschwärzt vorhanden waren.

Man kann hier natürlich einwenden, dass die Temperaturen nicht gleich waren, nämlich, das 1. der Krater in Folge der Wärmeableitung zu kalt, 2. die Gasschicht in Folge der Stromleitung zu heiss war. Die Beurtheilung dieser Fehlerquellen ist wegen der mangelnden Temperaturkenntniss unmöglich. Dass aber auf beiden Platten von einem continuirlichen Spectrum so gut, wie gar nichts, vorhanden war, scheint doch ein Beweis, dass eben das continuirliche Spectrum hier eine sehr viel geringere Intensität hat, als die Linien. Es ist wahrscheinlich, dass die Emission der im Kohlebogen befindlichen Dämpfe hauptsächlich eine Luminiscenzerscheinung ist, für die das Kirchhoff'sche Gesetz nicht gilt. Die häufigen Selbstumkehrungen der Linien in den Spectraufnahmen z. B. von Kayser und Runge beweisen andererseits den Parallelismus der Emission und Absorption für diese Dämpfe zur Genüge.

Aus solchen und ähnlichen Erscheinungen nun aber zu schliessen, dass eine Temperaturemission für Gase überhaupt unmöglich sei, wie es von Hrn. Pringsheim¹⁾ geschehen ist, dazu liegt kein Grund vor. Ein solcher Schluss wird wohl durch meine Versuche über die Emission und Absorption der Kohlensäure und des Wassergases hinreichend widerlegt sein.

1) E. Pringsheim, Wied. Ann. **45**. p. 428. 1892; **49**. p. 347. 1893.

Nach meinen Versuchen¹⁾ ist nicht nur die Emission der Kohlensäure und des Wasserdampfes, die beobachtet wird, wenn man diese Gase nur erhitzt, eine reine Temperaturstrahlung, sondern auch wahrscheinlich die Emission, welche diese Gase besitzen, wenn sie als Verbrennungsproducte in Flammen anwesend sind.

Dieser letztere Schluss stützte sich auf folgende Erscheinungen:

1. Es besteht kein erheblicher Unterschied in der Höhe und dem Aussehen des entsprechenden Energiemaximum, ob man das Gas in der Platinröhre so hoch wie möglich erhitzte (über 1000°), oder ob man die Emission des im Bunsenbrenner vorhandenen Gases betrachtete. Z. B. waren bei CO₂ diese Unterschiede jedenfalls geringer, als die zwischen den Emissionen von CO₂ verschiedener Temperatur.

2. Dieses Spectrum ändert sich bezüglich der Intensität *continuirlich*, wenn man von der Flamme selbst allmählich zu den Verbrennungsgasen oberhalb der sichtbaren Flamme übergeht. In dieser Beziehung besteht ein grosser Unterschied z. B. zwischen der CO₂-Emission im Bunsenbrenner und der Na-Emission in derselben Flamme. Die gelbe Färbung der mit einem Na-Salz gespeisten entleuchteten Flamme erstreckt sich nicht viel weiter nach oben, als die bläuliche Färbung derselben Flamme ohne Salzzufuhr.

Diese beiden Gründe sind indessen nicht durchaus zwingende. Ich habe daher nach derselben Methode, wie die oben besprochenen Emissionen auch diese Emission untersucht.

Kohle oder Russ kann man nicht ohne complicirtere Anordnungen auf 1470° erhitzen. Ich habe mich daher in folgender Weise beholfen. Aus denselben Versuchen²⁾ über *continuirliche* Spectren, nach denen die Emission des Russes für das sichtbare Spectralgebiet wahrscheinlich nahe gleich der des Platins ist, ergab sich weiter, dass die Intensität des Russspectrums bei der Wellenlänge des CO₂-Maximum (4,7 μ ; $\delta = 29^\circ 21,2'$) ca. 9mal grösser ist, als die des Platinspectrum an derselben Stelle. Das Verhältniss dieser Intensitäten be-

1) F. Paschen, Wied. Ann. **50**. p. 409, 1893.

2) Diese Versuche werden später mitgetheilt werden.

trug für 300° C. 10,8, für 400° 9,5, für 500° 9,3. Extrapoliren wir bis 1470° und nehmen dort ebenfalls als Verhältniß 9 an, so können wir mit einiger Wahrscheinlichkeit die Intensität des Russpectrum aus der des Platinspectrum bei dieser Temperatur ableiten.

Die Kenntniss der Intensität des CO₂-Maximum einer unendlich dicken Schicht Bunsenflammen gewann ich weiter in folgender Weise:

Es befanden sich vor dem Spalt 1. ein einfacher Bunsenbrenner, 2. hinter diesem ein Dreiloch-Bunsenbrenner: Beide entleuchtet und beide vom Spalt aus gesehen von gleicher scheinbarer Breite.

Man bestimmte die Intensitäten des CO₂-Maximum für jeden Brenner allein und für die zwei hinter einander befindlichen Brenner und berechnete daraus in leicht ersichtlicher Weise die Absorption, welche die Strahlung des hinteren Brenners in dem vorderen erfuhr. Sei dann S_1 die Intensität des vorderen Brenner und q die erwähnte Absorption, so ist die Intensität S_∞ der unendlich dicken Schicht offenbar:

$$S_\infty = S_1 \sum_{\gamma=0}^{\gamma=\infty} (1 - q)^\gamma.$$

Für q ergab sich ungefähr der Werth $\frac{1}{3}$; dann hat die Summe den Werth 3 und $S_\infty = 3 S_1$.

Eine Bunsenflamme, die vom Spalt aus gesehen ungefähr so breit erschien, wie der glühende Platinstreif, rief einen Ausschlag von ca. 680 mm hervor. Für S_∞ folgt danach die Intensität 2040 mm. Der Platinstreif von 1470° erzeugte cet. par. an derselben Spectralstelle einen Ausschlag von 380 mm, sodass für das Russpectrum die wahrscheinliche Intensität $9 \cdot 380 \text{ mm} = 3420 \text{ mm}$ folgt.

Die Differenz zwischen der Gas- und Russemission beträgt etwas mehr, als bei meinen Versuchen über die Emission der bis auf 500° C. erhitzten CO₂ (p. 28 der citirten Arbeit). Wie dort erscheint auch hier das continuirliche Spectrum zu intensiv. Wie dort wirken aber auch hier alle Fehlerquellen derartig, dass dies der Fall sein muss.

Man braucht also auch nach diesem Versuche für die betrachtete Emission keine weiteren Ursachen anzunehmen, als die Temperatur.

Wir haben im Vorhergehenden drei verschiedene Typen von Emissionen kennen gelernt: 1. die des galvanischen Lichtbogens, die sich als fast ausschliessliche Luminiscenzerscheinung zeigte, 2. die des Metalldampfes im Bunsenbrenner, bei der ausser der Luminiscenz jedenfalls noch eine beträchtliche Temperaturemission vorhanden ist, 3. die der erhitzten Gase CO_2 und H_2O , sowie der Verbrennungsproducte in den Flammen, welche alle im Wesentlichen Temperaturstrahlungen sind.

Die vorstehenden Versuche fasse ich nur als *rohe Orientierungsversuche* auf dem bisher kaum betretenen Gebiete der quantitativen Untersuchung des Kirchhoff'schen Satzes auf.

Hannover, November 1893.

