

2. Über das Spektrum des die elektrische Erhitzung eines Kohlestäbchens begleitenden Lichtes;

von M. La Rosa.

(Aus dem Physikalischen Institut der Kgl. Universität zu Palermo.)

(Hierzu Taf. IV, Figg. 1—3.)

Inhalt: Umkehrung im Swanspektrum. Entstehung dieses Spektrums. Verhalten der Linien der Metallverunreinigungen. Lokalisierung der verschiedenen emittierenden Zentren im Bogen.

Ein Kohlestäbchen (Durchmesser 2 oder 3 mm) umgibt sich bei Erhitzung auf sehr hohe Temperaturen durch Hindurchschicken eines elektrischen Stromes mit einer Scheide stark leuchtender Dämpfe, welche, mit dem Spektrograph untersucht, einige Erscheinungen zeigen, die sowohl an und für sich wie durch die Schlüsse über einige bisher umstrittene Fragen aus der Spektroskopie des Kohlenstoffs, zu denen sie sich hergeben, bemerkenswert sind.

Die für diese Versuche benutzte elektrische Anordnung ist von mir in meiner Mitteilung „Über das Schmelzen des Kohlenstoffs mittels des Jouleschen Effektes“ beschrieben worden; die optische Anordnung ist die von Lockyer: das Bild des Fadens, ungefähr im Verhältnis von 5:1 verkleinert, wurde auf die Ebene des Spaltes derart projiziert, daß es in bezug auf die Achse desselben normal und symmetrisch wird.

Die Erscheinungen, die so beobachtet werden, sind folgende:

Wird der Kohlefaden allmählich erhitzt, so erhält man ein sehr intensives kontinuierliches Spektrum — offenbar auf der Emission des Fadens selbst beruhend —, welches durch ein zweites schwächeres und breiteres eingehüllt ist. Dieses zweite Spektrum besteht meistens aus einem ebenfalls kontinuierlichen Grund, auf dem je nach den Modalitäten der

Erhitzung einige Banden und Linien mehr oder weniger hervorstechen.

Wenn der Strom kurze Zeit hindurchgeht und keine größeren Dichten als 15 oder 18 Amp./mm² erreicht, so ist das zweite Spektrum schwach, ziemlich schmal und läßt auf seinem kontinuierlichen Grund nur die Kanten der IV. Bandengruppe (4737) des Swanspektrums und einige Linien der in der Kohle enthaltenen Metallverunreinigungen unterscheiden.

Bei Steigerung der Dauer des Erhitzens oder der Stromdichte werden auch die Kanten der III. Gruppe (5165) des nämlichen Spektrums und einige die Banden zusammensetzende Linien sichtbar; und durch weitere Steigerungen einige Kanten der II. Gruppe (5625) und zwei der V. Gruppe (4383). Zusammen mit den Banden erscheinen andere Verunreinigungslinien, besonders Fe und Ca, welche immer zahlreicher und stärker werden, und sich auf bedeutend größere Distanzen des Fadens erstrecken, als die ist, in der die Banden existieren (Taf. IV, Fig. 1).

Bei immer weiterer Steigerung des Maximalwertes der Stromdichte, bis das Zerspringen des Stäbchens unvermeidlich wird (25 oder 30 Amp./mm²) bleibt das Spektrum dasselbe; nur werden die oben erwähnten Spektralelemente immer intensiver, so daß in der unmittelbaren Nähe des Fadens viele die Banden zusammensetzende Linien recht distinkt beobachtet werden können.

Wird durch den kalten Kohlefaden plötzlich ein Strom von sehr großer Dichte geschickt, so explodiert dieser heftig unter Erzeugung eines ganz flüchtigen Blitzes. Das Spektrum, das in diesem Fall erhalten wird, scheint auf den ersten Blick von den oben beschriebenen ganz und gar verschieden (Taf. IV, Fig. 2). Der Unterschied aber liegt nur in der Verteilung der Intensität zwischen den verschiedenen es bildenden Elementen. In der Tat besteht es aus einem schmalen und ziemlich schwachen kontinuierlichen Spektrum — das dem durch das weißglühende Kohlestäbchen ausgestrahlten Licht entspricht — und einer diskontinuierlichen Aureole, die hauptsächlich durch viele und intensive Linien von Metaldämpfen gebildet ist, von denen mehrere eine größere Intensität als die entsprechende Region des kontinuierlichen Spektrums besitzen.

Zusammen mit diesen Linien finden sich die Banden von Swan, jedoch sehr schwach, so daß allein die Kanten der IV. Gruppe und zwei der III. Gruppe kaum sichtbar sind.

In einem Wort, auch in dem vorliegenden Fall enthält das Spektrum dieselben Elemente, wie sie bei den vorausgehenden Versuchen gefunden wurden. Während aber bei den letzteren das Swanspektrum das der Metallverunreinigungen überwiegt, ist nun das Gegenteil der Fall.

Wenn die Erhitzung allmählich erfolgt, aber doch auf das mögliche Maximum getrieben wird, so werden die Banden von Swan und einige Linien der Verunreinigungen sehr intensiv erhalten. Unter diesen Bedingungen zeigen die Spektrogramme die erste oder die ersten zwei Kanten der III. Gruppe jenes Spektrums scharf umgekehrt (Taf. IV, Fig. 1). Eine derartige Erscheinung ist meines Wissens bis jetzt nicht beobachtet worden. Nur in der Sonne ist das Swanspektrum zusammen mit den Banden des Cyans umgekehrt gefunden worden. Bei letzteren wurde eine partielle Umkehrung durch Liveing und Dewar konstatiert, doch war dieselbe nicht durch das von einem weißglühenden festen Körper kommende Licht, sondern durch das von ganz nahen und sehr verbreiterten Linien des Magnesiums erzeugt.

Eine feste Quelle von so hoher Temperatur, daß sie die Umkehrung des einen oder anderen dieser beiden im Bogen erzeugten Spektren hervorrufen kann, war bisher nicht bekannt. Die höchste Temperatur, auf die ein fester Körper gebracht werden konnte, ist die des Kraters des Kohlelichtbogens; und es ist bekannt, daß die betreffenden Spektren immer leuchtender als der kontinuierliche durch diesen gegebene Grund erscheinen, weshalb man dem Lichtbogen eine noch höhere Temperatur zugeschrieben hat. In unserem Fall ist die Temperatur, welche der Faden erlangen kann, höher als die des Kraters des Lichtbogens — wie sich aus den Versuchen über das Schmelzen der Kohle ergibt —; die notwendigen Bedingungen für die Umkehrung können also auch bestehen, wenn der den Faden einhüllende Dampf einer der des Lichtbogens nahe kommende Temperatur besitzt.¹⁾

1) Wir bemerken, daß nicht der Zweifel erhoben werden kann, die beobachtete Wirkung sei eine scheinbare, d. h. erzeugt durch die Über-

Eine weitere beachtenswerte Erscheinung ist das vollständige oder fast vollständige Fehlen des Bandenspektrums des Cyans. Das Spektrum unserer Versuche ist in der Tat ganz in dem Spektrum des Lichtbogens zwischen Kohlen enthalten — bis auf die verschiedene und variable Verteilung der Intensitäten — und würde mit ihm zusammenfallen, wenn die eben genannten Banden darin vorhanden wären. In einigen Fällen gelingt es freilich, die Anwesenheit der III. Gruppe dieser Banden anzutreffen, doch handelt es sich stets um sehr schwache Spuren.

Das Fehlen der Cyanbanden in dem Spektrum führt uns zur Annahme, daß unter unseren Bedingungen dieser Körper sich nicht bilden kann, und es läßt sich denken, daß die äußersten Schichten der Dämpfatmosphäre (von Kohlenstoff und den Verunreinigungen), welche das Stäbchen einhüllen, die innersten, welche allein die hohe zur Verbindung von C mit N notwendige Temperatur besitzen, vor dem Kontakt mit der äußeren Luft schützen.

Wenn wir aber annehmen, daß der Stickstoff nicht in die Nähe des weißglühenden Fadens kommen kann, sind wir gezwungen, mit größerem Recht das gleiche von dem Sauerstoff zu sagen, der in geringeren Quantitäten vorhanden ist und (durch die Reaktionen, welche bei auch nicht hohen Temperaturen zwischen C und O eintreten) leichter in den äußeren Schichten angehalten wird. Die reichliche Anwesenheit von Kohlenstoffdampf in diesen äußersten Schichten der leuchtenden Atmosphäre ist durch den Ruß bewiesen, der sich in bedeutender Menge entwickelt, und durch den kontinuierlichen Grund, der sich in dem Spektrum findet und offenbar auf Emission oder Diffusion der bereits erstarrten Teilchen beruht.

exposition der Platten. Denn diese waren wenig empfindlich für die Region des Grün, in die die III. Gruppe von Swan fällt, und demnach war in dieser Region die Impression bedeutend schwächer als in allen übrigen, in denen sich keine Spur einer solchen Wirkung beobachten ließ. Ebensowenig läßt sich der andere Zweifel erheben, daß die Umkehrung durch das Licht einer benachbarten Metallinie erzeugt würde, denn auch unter den günstigsten Bedingungen für das Vorherrschen des Spektrums der Verunreinigungen trat in der unmittelbaren Nachbarschaft der in Rede stehenden Kanten keinerlei wahrnehmbare Linie auf.

Das durch die innersten Schichten emittierte Spektrum müßte deshalb dem Dampf selbst angehören und nicht Verbindungen, die derselbe mit den Elementen der Luft bilden kann; wenn demnach das Swanspektrum, das in unseren Spektrogrammen auftritt, von jenen Schichten emittiert wird, so werden wir dahin geführt, es dem Kohlenstoffdampf zuzuschreiben.

Unsere Kenntnisse über die Entstehung dieses Spektrums sind noch immer ungewiß. Bekanntlich sind in dieser Hinsicht drei distinkte Hypothesen aufgestellt worden. Nach der ersten, der ältesten, würde das Swanspektrum einem Kohlenwasserstoff angehören; nach der zweiten dem Kohlenstoffdampf; nach der dritten dem Kohlenoxyd. Ich unterlasse es, auch nur kurz die lange Erörterung zusammenzufassen und verweise dafür auf den neuesten Band des Meisterwerkes von Kayser. Hier möchte ich nur erwähnen, daß, wenn auch die heutzutage vorherrschende Ansicht die zweite ist, es doch noch nicht möglich ist, die dritte zu verwerfen unter Mißachtung der Bedenken, welche die Verteidiger derselben ins Feld führen, um die Unmöglichkeit der vollständigen Ausscheidung der Sauerstoffspuren bei den zahlreichen zur Beantwortung der Frage in sauerstofffreien Räumen ausgeführten Versuche zu behaupten.

Die oben mitgeteilten Versuche stimmen am besten mit der zweiten Hypothese überein; denn wenn das photographierte Spektrum dem Oxyd angehörte, müßte es, wie gesagt worden ist, durch die äußersten Schichten der den Faden einbüllenden leuchtenden Atmosphäre emittiert werden und deshalb in der Nähe des Stäbchens eine geringe Intensität besitzen, die dann — bis zu einem gewissen Punkt — nach außen hin wegen der veränderlichen Dicke der Schicht zunehmen würde. In Wirklichkeit aber sind in unseren Spektrogrammen die Banden um so intensiver und reicher an Linien, je mehr sie sich dem Faden nähern, und fehlen in den äußeren Schichten, in denen die Linien der Verunreinigungen noch sehr brillant sind. Es kann allerdings behauptet werden, daß die abnehmende Temperatur die Ursache der Abnahme der Intensität von innen nach außen sei und daß kleinste, in die inneren Schichten eingedrungene Sauerstoffspuren genügen, um bei jener hohen

Temperatur die Banden von Swan sehr stark zu erkennen. Doch ließe sich alsdann nicht wohlverstehen, warum das Gleiche nicht bei dem Stickstoff der Fall ist, und sich nicht in der Nähe des Fadens ebenso intensiv die Banden des Cyans beobachten lassen.

Abgesehen aber von den Argumentationen — welche stets in Zweifel gezogen werden können — habe ich gesucht, einen direkteren Beweis zu erhalten, indem ich die Versuche in einem möglichst sauerstofffreien Raum wiederholte.

Zu diesem Zwecke wurde der das zu glühende Kohlestäbchen tragende Apparat im Innern einer großen Luftglocke angeordnet, welche mittels eines Messingschraubenringes auf einem ebenfalls messingenen Teller befestigt wurde. Der Abschluß wurde mittels Gummiringen und eines ziemlich dicken Fettes bewerkstelligt, die in die in dem Teller angebrachte Fuge, in der ich den Rand der Glocke anschraubte, gelegt waren.¹⁾

Das Ganze, welches auch eine kleine Barometerprobe enthielt, konnte durch einen dreiteiligen Hahn entweder mit einer Luftpumpe oder mit einem reinen Stickstoff enthaltenden Gasometer in Kommunikation gesetzt werden.²⁾ Längs der Verbindungsschläuche waren drei verschiedene Exsikkatoren aufgestellt, der eine mit Chlorcalcium, der andere mit konzentrierter Schwefelsäure und der dritte mit Phosphorpentoxyd. Letzterer blieb stets mit der Glocke in Kommunikation, auch während des Auspumpens des Gases.

Bevor zu dem Versuch geschritten wurde, wurden die Glocke und sämtliche Verbindungsschläuche sechsmal hinter-

1) Zur Prüfung des vollkommenen Abschlusses wurde die Luft der Glocke bis auf 1 mm Druck verdünnt und 24 Stunden stehen gelassen, während deren die Konstanz der Manometerangabe sichergestellt wurde.

2) Der Stickstoff wurde aus Natriumnitrit und Ammoniumsulfat bereitet, zu denen zwecks Oxydierung und Zurückhaltung etwaiger sich bildender kleiner Mengen Stickoxyd Kaliumchromat hinzugesetzt war. Das erhaltene Gas wurde sehr langsam über eine Hülse aus stark glühendem Kupferdrahtnetz geleitet, wodurch die geringen Spuren in dem Stickstoff, sei es frei, sei es im Zustand der Verbindung mit diesem, vorhanden gebliebenen Sauerstoffspuren vollständig zurückgehalten wurden. Das Netz zeigte nur auf einem Viertel seiner Länge Zeichen von Schwärzung. Meinem Freunde Dr. Palazzo, der mir bei dieser Darstellung half, spreche ich meinen herzlichsten Dank aus.

einander gewaschen, indem Stickstoff bei 60 mm Druck hineingeschickt und dieser von neuem bis auf wenig unter 1 mm verdünnt wurde. Während der ganzen für diese Operationen notwendigen Zeit, etwas über $1\frac{1}{2}$ Stunde, wurde das Kohlestäbchen bei einer etwas schwächeren Weißglut als die elektrischen Glühlampen gehalten, um es von den Sauerstoffspuren, die es verschlossen halten konnte, zu befreien.

Das Spektrum, das erhalten wurde, nachdem unter den gewöhnlichen Vorsichtsmaßregeln ein sehr starker Strom durch den Faden geschickt war, enthielt die gewöhnlichen Banden von Swan, kaum merkliche Spuren von denen des Cyans, und war ganz und gar frei von den Linien der Metallverunreinigungen (Taf. IV, Fig. 3).

Das Swanspektrum dieses Spektrogrammes ist sicher das beste von sämtlichen der zahlreichen Spektrogramme, die ich besitze: man unterscheidet darin sehr deutlich sechs Kanten in der II. Gruppe, vier in der III., fünf in der IV. und drei in der V., während in den Spektrogrammen der analogen an der Luft gemachten Versuche nur drei Kanten der II., drei der III. und zwei der V. gefunden werden können — die IV. ist immer vollständig — und zwar nur in denjenigen, in welchen das Swanspektrum am evidentesten ist. Im Bogen selbst werden zumeist vier Kanten der II. Gruppe, drei der III. und zwei der V. sichtbar.

Ein derartiges Resultat scheint mir entscheidend gegen die Hypothese von Smithells, d. h. die dritte der oben aufgeführten.

In der Tat ist nicht haltbar, daß das *einzige Spektrum*, das auftritt, ganz verschwindenden, in der großen Masse des sich aus dem Faden entwickelnden Kohledampfes (wie der gesammelte Ruß schließen läßt) äußerst verdünnten Oxydspuren angehören könne, denn es müßte alsdann angenommen werden, daß dieser so dichte und abundante Dampf keine eigene Emission besäße (da außer dem von Swan jedes sonstige Spektrum fehlt) und daß die Intensität der spektroskopischen Reaktion des Kohlenoxyds erhöht bliebe, wenn die entsprechenden Emissionszentren so stark verdünnt werden. Und all dies hätte Geltung unter der Voraussetzung, daß der Dampf frei mit dem Gas der Umgebung reagieren könne, was, wie uns

das fast vollständige Fehlen der Cyanbanden dartut, nur zu ganz geringem Teil der Fall ist.

Wir kommen nun zur Untersuchung des bemerkenswerten durch die Linien der Metallverunreinigungen bei den beschriebenen Versuchen gebotenen Verhaltens.

Wir haben soeben gesehen, daß dieselben beim Arbeiten in Stickstoff gänzlich fehlen. Man könnte vermuten, daß diese Abwesenheit, anstatt von der verschiedenen Natur des umgebenden Gases, von der Behandlung, der dieses und der Faden unterzogen worden waren, abhinge; nämlich von der Reinigung des Gases von Staub durch Filtrieren und Waschen, und des untersuchten Kohlestäbchens durch die längere präventive Erhitzung.

Zur Behebung dieses Zweifels habe ich den Versuch unter den gleichen Umständen wie vorher wiederholt, indem ich nämlich den Faden über 90 Min. lang in einer sechsmal nacheinander erneuerten Stickstoffatmosphäre von niedrigem Druck glühte und schließlich in die Glocke durch die nämliche Reihe von Exsikkatoren hindurch, durch die der Stickstoff gegangen war, Luft einließ. Das erhaltene Spektrum zeigte sich so reich an recht distinkten und intensiven Verunreinigungslinien, wie bei den übrigen Versuchen.

Diese Proben, sowohl in Stickstoff wie in trockener und staubfreier Luft, wurden mehrmals stets mit dem nämlichen Resultat wiederholt.

Somit war nachgewiesen, daß die Anwesenheit des Sauerstoffs zum Auftreten der Metalllinien notwendig war.

Dies hätte uns auf den ersten Moment verleiten können, die solange erörterte Hypothese von der Beteiligung des chemischen Phänomens in dem Mechanismus der Emission zu bekräftigen und die gemeinhin den einfachen Metallen zugeschriebenen Linienspektren auf deren Oxyde zurückzuführen.

Zu einer anderen Ansicht aber führt uns die Diskussion der eingangs der vorliegenden Arbeit mitgeteilten Versuche.

Wie wir gesehen haben, kann man, stets in der Luft operierend, entweder das Vorherrschen des Swanspektrums über das der Verunreinigungen oder das Vorherrschen des letzteren über das erstere erhalten, je nach der Art und Weise,

wie die Erhitzung des Kohlestäbchen erfolgt, und zwar überwiegt bei allmählichem und längerem Erhitzen das Swanpektrum, das der Verunreinigungen, wenn das Erhitzen ein plötzliches, augenblickliches ist.

Dies führt auf den Gedanken, daß die größere oder geringere Entwicklung des Spektrums der Metallverunreinigungen nicht so sehr von dem bei diesen Versuchen stets vorhandenen Sauerstoff als von dem Kohlenstoffdampf abhängig sein muß und der Sauerstoff nur indirekt entweder durch seine Wirkung auf diesen Dampf oder auf eine andere Weise eingreifen dürfte.

Die Anwesenheit des Kohlenstoffdampfes müßte die Entstehung des Spektrums der Verunreinigungen, da dasselbe schwach ist, hemmen, wenn die Umgebung sehr reich an jenem Dampf ist, wie in dem Fall der allmählichen Erhitzung, und umgekehrt.¹⁾

Zur Erklärung dieser Wirkung des Kohlenstoffdampfes auf die Metallverunreinigungen braucht man sich nur, speziell an der Hand der Arbeiten von Moissan, zu vergegenwärtigen, daß bei der Temperatur des Bogens der Kohlenstoff imstande ist, mit einer großen Anzahl Metalle unter Lieferung der relativen Carbide in Verbindung zu treten.

Die Metallverunreinigungen können sich also mit dem äußerst heißen Dampf, welcher sich aus dem Kohlestäbchen entwickelt, verbinden und nicht mehr das für sie charakteristische Linienspektrum ausstrahlen (wie bei den Versuchen in einer Stickstoffumgebung).

Bei Gegenwart der Luft jedoch können die Dinge sich ändern, sei es, weil der anwesende Sauerstoff einen Teil des Kohlenstoffdampfes der emittierenden Atmosphäre verbrennt, sei es, weil — und dies ist die wichtigste Wirkung — sämtliche Carbide in Gegenwart von Sauerstoff und bei hohen Temperaturen, ausgehend von der Dunkelrotglut, sich zersetzen und sich in Kohlensäure und Metalloxyd verwandeln,

1) Daß beim langsamen Erhitzen eine große Menge Dampf entstand, wird (wie bereits erwähnt) direkt durch den reichlichen Ruß, der gesammelt werden konnte, bewiesen; indirekt durch die hohe Intensität sowohl des durch die leuchtende Scheide gelieferten kontinuierlichen Spektrums wie des Swanspektrums. Die analogen Beweise lassen sich für die Armut an Dampf im Falle der plötzlichen Erhitzung anführen.

wenn jener Körper in genügender Menge vorliegt, oder aber in Kohlenoxyd und Metall.

Dadurch wird es verständlich, warum die Anwesenheit des Sauerstoffs bei den beschriebenen Versuchen sich für das Auftreten der Linien der Metallverunreinigungen als *notwendig* erwiesen hat, und eine Erklärung der großen Änderungen in der Intensität gegeben, welche dieses Spektrum bei den verschiedenen Erhitzungsarten erleidet.

Dieses Verhalten der Metallverunreinigungen in Gegenwart des Kohlenstoffdampfes läßt sich vielleicht zur Erklärung sonstiger, noch nicht vollkommen aufgeklärter Erscheinungen der Spektroskopie des Kohlenstoffs heranziehen.

Seit langer Zeit ist bekannt, daß das Spektrum des elektrischen Bogens zwischen Homogenkohlen, entsprechend den beiden Polen, verschiedene Konstitution zeigt. In der Nähe des positiven, und zwar auf einer bedeutenden Ausdehnung, werden darin die Banden des Cyans und die von Swan beobachtet, mit denen einige Flammenlinien der Metallverunreinigungen untermischt sind. Diese Banden werden nach der negativen Elektrode hin nach und nach schwächer und können in deren Nähe ganz fehlen, während sich die Linien der Metalle, von denen die meisten — und zwar die der Nebenserien — nur hier vorhanden sind, sehr intensiv zeigen.

Die schönen Untersuchungen von Lenard¹⁾, die durch Puccianti²⁾ wieder aufgenommen und bestätigt wurden, haben diese Verteilung der emittierenden Zentren im Bogen viel genauer kennen gelehrt: Die Metalle sind in die Nähe des negativen Poles und in den äußeren, den ganzen Bogen einhüllenden Mantel eingegrenzt. Letzterer emittiert ausschließlich die Linien von niedrigerer Erregung, hat die Form eines mit der Basis auf der negativen Elektrode ruhenden Pokals, der gegen die positive immer mehr abnimmt. Im Innern desselben läßt sich eine zweite nach Form und Lage (bis auf die kleineren Dimensionen, besonders gemäß der Achse) der ersten ähnliche Region beobachten, welche der Emissionssitz der Linien der

1) P. Lenard, Ann. d. Phys. 11. p. 636. 1903.

2) L. Puccianti, N. Cimento (5) 14. p. 218. 1907; 19. p. 397. 1910.

I. Nebenserie ist; und dann eine dritte noch weiter nach innen, ebenfalls hohl, Sitz der II. Nebenserie; im Innern von allen ein Kern, der an die andere Elektrode grenzt, durch den die Banden von Swan und die des Cyans emittiert werden.¹⁾

Die Emission im Bogen ist also von Stelle zu Stelle verschieden und wir können die Differenzen, welche sich zwischen zwei auf dem Radius eines Querschnittes liegenden Punkten zeigen, von denjenigen unterscheiden, welche zwischen zwei gemäß der Achse liegenden Punkten bestehen.

Die ersten finden eine einfache Erklärung in der variablen Verteilung der spezifischen Leistung gemäß dem Radius.

Die anderen wurden von den ältesten Untersuchungen an der Existenz einer elektrolytischen Leitung im Bogen zugeschrieben (Thomas, Baldwin, Foley); später (Kayser und Beckmann) meinte man, daß zu ihrer Begründung die Temperaturunterschiede, welche der Bogen entsprechend den beiden Elektroden aufweist, und die Erscheinungen, die sich damit verknüpfen (Konvektion, Diffusion, Destillation), genügen könnten, und neuerdings (Humphreys) sind sie in der Weise erklärt worden, daß man annahm, die Linienspektren der Metalle würden durch den plötzlichen Anprall der in der Richtung des Stromes streichenden positiven Restatome gegen von der Kathode kommende negative Elektronen erzeugt.

Ich glaube jedoch, daß keine dieser Hypothesen das *vollständige* Fehlen der Linien der (im allgemeinen als Verunreinigungen in der Kohle enthaltenen) Metalle in der Nähe des Zentrums des positiven Kraters erklären dürfte.

Diejenige von Humphreys nicht, weil, wenn der Bogen stark mit Metaldämpfen beladen ist, die Linien in der ganzen Länge emittiert werden; und unter diesen Bedingungen müßten die Kathodenstrahlen, wenn überhaupt, weniger penetrierend

1) Die genaue Lokalisierung der diese beiden Bandenspektren emittierenden Zentren ist wegen evidenter Schwierigkeiten noch nicht erfolgt, ich glaube aber nicht irre zu gehen, wenn ich auf Grund dessen, was ich oft habe beobachten können, behaupte, daß die Banden des Cyans auch von Punkten, welche noch nicht das Swanspektrum geben, und weiter nach außen in bezug auf das Zentrum des positiven Kraters liegen, emittiert werden, außer durch diejenigen, welche letzteres Spektrum geben.

werden, weil die Potentialgefälle sowohl an der Kathode wie an der Anode kleinere sind.

Die von Kayser und Beckmann nicht, weil einerseits die hohe Temperatur der Anode an und für sich die Emission jener Linien, welche auch dem Funken gemein sind (dem, wie man zu glauben Grund hat, eine höhere Temperatur als die der Nachbarschaft des Kraters entspricht), nicht verhindern dürfte, während andererseits die erwähnten sekundären Erscheinungen die Linien höchstens schwächen, nicht auslöschen können (die Metalledämpfe, welche sich am reichlichsten aus dem Anodenkrater zusammen mit denjenigen der Kohle entwickeln, können getragen werden, falls sie vorhanden sind, und wenn sie vorhanden sind, müßten sie emittieren).

Nicht die der Elektrolyse, weil das beschriebene Verhalten nicht allen Metallen gemein ist. Einige derselben geben zu einer Emission in der ganzen Länge des Bogens Anlaß (unbeschadet der Spektraldifferenzen gemäß dem Radius), und zwar ist dieselbe am stärksten in der unmittelbaren Nähe der beiden Elektroden, wo die aufgewandte Leistung am größten ist, schwächer in der mittleren Region.

Dies ergibt sich sehr deutlich für das Silber und Kupfer aus den schönen neuerdings von Puccianti¹⁾ veröffentlichten Photographien.

Unsere Hypothese dagegen ermöglicht, eine einfache Erklärung dieser Differenzen zu geben, welche in allen Einzelheiten mit den beobachteten Tatsachen in Einklang steht.

Die hohe Temperatur und die große Ausdehnung des Anodenkraters sind Ursache einer sehr reichlichen Entwicklung von Kohlendampf, welcher einen Busch bildet, der sich nach der Kathode hin auszubreiten strebt. In dem Maße jedoch, wie er sich von der Anode entfernt, wird er immer lichter, vermischt sich mit der Luft und verbindet sich zum Teil mit den Elementen derselben. Von diesen wird der Sauerstoff am leichtesten aufgehalten, da in geringerer Menge und mit einer größeren Affinität für den Kohlenstoff (bei nicht sehr hohen Temperaturen) ausgestattet; die Verbindungen des Sauerstoffs mit dem Kohlenstoff werden deshalb die äußerste Hülle

1) l. c. 1910.

in bezug auf das Zentrum des positiven Kraters bilden. Der Stickstoff dahingegen, der reichlicher und weniger angreifbar ist, kann in die innersten Schichten eindringen und sich mit einem Teil des vorhandenen Kohlenstoffdampfes verbinden.

Bei diesem Sachverhalt ist es leicht begreiflich, wie sämtliche Metalle, welche in Verbindung mit dem Kohlenstoff treten, nur in den äußersten Regionen emittieren können, in denen noch Sauerstoff vorhanden ist und so die Bildung der Carbide verhindert wird. So müßten sich verhalten — und verhalten sich in der Tat — die Alkalien, die Erdalkalien, das Cer, Lanthan, Aluminium, Eisen, Mangan; während das Platin, Gold, Silber, Kupfer, Wismut, Zinn, da sie bekanntlich nicht zur Bildung von Carbiden führen, in dem ganzen Bogen emittieren müßten und auch emittieren.

Die neuerlichen Versuche von Occhialini¹⁾ über das Bogenspektrum in der Initialphase bestätigen diese Anschauungsweise. Aus ihnen geht hervor, daß im Augenblick des Entzündens der Bogen in allen Punkten das Linienspektrum der Verunreinigungen emittiert (da er noch arm an Kohlenstoffdampf ist), welches bald aus der Nähe der positiven Elektrode verschwindet, um in die erwähnten Regionen eingegrenzt zu bleiben.

Die von uns vorgeschlagene Erklärung könnte eine entscheidende Bestätigung empfangen, sobald es möglich wäre, die Spektren der Carbide in den innersten Regionen des Bogens aufzufinden. Über diese Spektren wissen wir jedoch nichts und wir können nicht a priori annehmen oder ausschließen, daß dieselben darin vorhanden sind entweder unter den anderen Körpern zugeschriebenen Spektralelementen oder unter jener Myriade von Streifen, welche den ganzen Grund des Bogenspektrums überkleidet. Eine besondere Untersuchung der Spektren der einzelnen Carbide könnte deshalb ein gewisses Interesse bieten, und ich hoffe, mich selbst damit beschäftigen zu können.

Hrn. Prof. Macaluso spreche ich für das gewohnte Wohlwollen, mit dem er mir mit Ratschlägen zur Seite stand, meinen aufrichtigen Dank aus.

1) A. Occhialini, N. Cimento (5) 19. p. 311. 1910.

(Eingegangen 2. November 1910).



Fig. 1. 5165
4737



Fig. 2.
4737

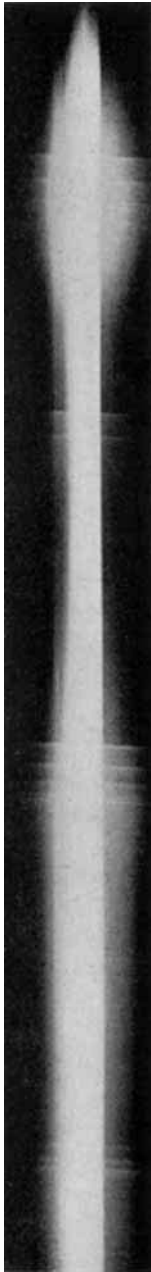


Fig. 3.
4383 4737 5165 5625