

Reihe zunehmen, so wachsen die Schichtintervalle sehr nahe auch in einer geometrischen Reihe. Die Exponenten beider Reihen sind aber nicht identisch; d. h. es sind nicht, wie von anderer Seite einmal behauptet wurde, die Schichtintervalle umgekehrt proportional dem Gasdruck. Vielmehr ergeben die Messungen, dass die Intervalle viel langsamer wachsen als die Verdünnungen; angenähert im Verhältniss von $\frac{4}{3}$, wenn die Verdünnung die dreifache wird. Bestimmtere Angaben möchte ich bis zu einer möglichst genauen Feststellung der Exponenten verschieben, welche ich gegenwärtig an einer Toepler'schen Pumpe in der von Hagen¹⁾ beschriebenen Form versuche.

VII. *Ueber das Bandenspectrum der Luft;*
von E. Goldstein.

(Aus dem 84. Bd. der Sitzungsber. d. Wien. Acad. d. Wiss. II. Abth.
 Oct.-Heft. 1881; mitgetheilt vom Hrn. Verf.)

Trotz der Bedeutung, welche mit Rücksicht auf mannigfache Probleme einer genauen Kenntniss des Luftspectrums beizulegen wäre, besitzen die bisherigen Feststellungen mindestens in Betreff des von mir näher studirten Bandenspectrums der Luft im allgemeinen einen wenig genügenden Charakter. In Bezug auf wesentliche Punkte bestehen noch zahlreiche Differenzen zwischen verschiedenen Autoren, welche Beschreibungen und Abbildungen dieses Spectrums veröffentlicht haben. In einer eingehenden Beschäftigung mit den Spectralerscheinungen der Luft habe ich zahlreiches Material gesammelt zu einer vollständigeren Kenntniss des Luftspectrums und dabei vielfach auch die Ursache der bisher obwaltenden Differenzen mit grosser Wahrscheinlichkeit constatiren können. Die nachfolgende kurze Mittheilung soll nur in den äusserlichsten Umrissen einige hierauf bezügliche Resultate skizziren.

1) Hagen, Wied. Ann. 12. p. 425. 1881.

Als Grundursache sowohl für die Abweichungen in den Angaben verschiedener Autoren, wie für die unvollständige Beschaffenheit der Spectralkenntniss überhaupt, muss die fast durchwegs ausdrücklich oder stillschweigend acceptirte Annahme gelten, dass das electrische Spectrum eines Gases, wenigstens im sogenannten positiven Licht, so lange nicht überhaupt die Ordnung¹⁾ des Spectrums wechselt, etwas Constantes sei und daher durch eine einzige Beobachtung an einer beliebig herausgegriffenen Entladungsröhre bei in weiten Grenzen beliebiger Gasdichte festgestellt werden könne. Diese Annahme ist, wie ich glaube zeigen zu können, irthümlich, und speciell das Luftspectrum variirt in relativ engen Grenzen der Dichteänderung in sehr erheblichem Maasse. So mussten nicht nur die auf Einzelbeobachtungen unter abweichenden Bedingungen gegründeten Resultate verschiedener Forscher unter einander beträchtlich differiren, sondern auch die Angaben identischer Beobachter über ihre Versuche an verschiedenen Röhrenexemplaren konnten zu keinem einheitlichen Resultate führen.

Letzteres gilt z. B. von der Arbeit von Plücker und Hittorf²⁾, welche ergab, dass der mittlere Theil des Luftspectrums bei verschiedenen Röhren ein verschiedenes Aussehen zeigt; bald dehnte die Reihe von Cannelirungen, welche das Spectrum nach der brechbaren Seite begrenzt, sich bis ans Gelb aus, bald reichten die Schraffirungen, welche das weniger brechbare Ende charakterisiren, bis ins Blaugrün. Die Entdecker der Doppelspectra halten noch durchaus fest an der Constanz der einzelnen Spectra, und sie stellen deshalb die Erklärung auf, dass der Stickstoff zwei Allotropien bilde, von denen die eine ein nur cannelirtes, vom Violett bis ins Gelbgrün reichendes Spectrum besitzt, die andere ein nur schraffirtes, das vom Roth bis ins Blaugrün sich erstreckt. Jedes einzelne dieser beiden Spectra sei unter wechselnden Bedingungen unveränderlich; je nachdem aber in der Röhre

1) Nach Plücker und Hittorf werden bekanntlich die reinen, d. h. linienfreien Bandenspectra auch als Spectra erster Ordnung, die bandenfreien Linienspectra als Spectra zweiter Ordnung bezeichnet.

2) Plücker und Hittorf, Phil. Trans. f. 1865. 1.

die eine oder die andere allotrope Modification des Stickstoffs quantitativ überwiege, prävalire in der von beiden Spectren occupirten Partie (Grüngelb bis Blaugrün) der Helligkeitseindruck des einen oder des anderen für den Beobachter und gebe so jener Partie ein wechselndes Ansehen.

Diese Erklärung ist nicht durchführbar, wie ich anderweit ausführlicher zu begründen hoffe. Es sind dabei auffallender Weise erstens die grossen Veränderungen übersehen, welche das Spectrum verschiedener Röhren nicht nur in jener Mittelpartie, sondern bis ins Ultraviolett hinein aufweist, durch die ganze Reihe der von Plücker und Hittorf als unveränderlich betrachteten Cannelirungen hindurch. Ferner sind die auftretenden Veränderungen überhaupt nicht derart, dass sie aus der Superposition von zwei beständigen Spectren abgeleitet werden könnten; um die Annahme der Allotropien zu retten, würde man die Zahl der letzteren erheblich vermehren müssen. Man wird indess, vermuthe ich, fernerhin sich entschliessen, das Spectrum des electrischen Lichtes bei variirender Gasdichte und variirender Entladungsintensität analog als variabel zu betrachten, wie man es für die Formen und die Dimensionen der electrischen Lichterscheinungen bereits thut, — ohne zur Erklärung der Aenderungen die Annahme allotroper Modificationen zu Hülfe zu nehmen.

Ich habe bereits im Jahre 1876 darauf aufmerksam gemacht, dass das Spectrum des positiven Lichtes der Luft variabel ist, so zwar, dass dasselbe bei abnehmender Gasdichte (oder auch bei zunehmender Entladungsintensität) übergeht in ein sonst nur am Kathodenlichte beobachtetes Spectrum.¹⁾ Ich glaubte mich nicht berechtigt, zu sagen: in das Spectrum des Kathodenlichtes, weil auch die Spectralerscheinungen des Kathodenlichtes, wie ich schon 1874 erwähnte, nicht ganz constant sind.²⁾ Indess ist für letzteres die Amplitude der Aenderungen, wenigstens bei variirender Gasdichte, bei weitem geringer als für das positive Licht.

1) Goldstein, Berl. Monatsber. 1876. p. 281.

2) Goldstein, Berl. Monatsber. 1874. p. 609.

Ende 1879 hat auch Herr Wüllner¹⁾, ohne meine Arbeit zu erwähnen, auf die Variabilität des vom positiven Lichte gelieferten Spectrums bei variirender Dichte hingewiesen und für zwei Felder in Grün und in Blau einen Theil der stattfindenden Aenderungen ausführlich beschrieben. Während indess nach meiner Angabe das Spectrum bei abnehmender Gasdichte der Identität mit einer Form des Kathodenspectrums zustrebt, gibt Herr Wüllner an, der Erfolg der Gasverdünnung sei, jenes Spectrum in ein Linienspectrum überzuführen, das mindestens in seinen Hauptmaximis mit dem gewöhnlichen Spectrum zweiter Ordnung für Luft zusammenfalle. Worauf Hrn. Wüllner's Beobachtung beruht, werde ich weiter unten zeigen. Zunächst habe ich über die Spectralerscheinungen des Kathodenlichtes einige Angaben zu machen.

Man weiss, dass über den Bau des letzteren Spectrums und namentlich über sein Verhältniss zum Spectrum des positiven Lichts noch keineswegs Einigkeit besteht. Während eine Reihe von Autoren mit Entschiedenheit Identität in der Lage ihrer Maxima für beide Spectra in Anspruch nimmt, werden auf der anderen Seite, hauptsächlich durch Ångström und Thalèn vertreten, denen Schuster sich anschliesst, entschiedene Differenzen in der Lage der Maxima für positives und für Kathodenlicht behauptet. Dabei beziehen sich die Vergleichen auf das positive Licht in engen Röhren, bei Gasdichten von einige Millimeter oder mindestens 1 mm Quecksilberdruck. Meines Erachtens muss unter diesen Umständen eine bei nicht zu geringer Dispersion und mit genügender Aufmerksamkeit angestellte Beobachtung ein Resultat im Sinne der Thalèn'schen Angaben liefern. Die verschiedene Lage der Hauptbanden in beiden Spectren wird eben wahrnehmbar in einem Spectralapparat von Schmidt und Haensch mit einem einfachen Flintglasprisma; völlig unzweifelhaft tritt sie hervor bei Anwendung eines von derselben Firma gelieferten Rutherford'schen Prismas. Vergleicht man das positive Licht

1) Wüllner, Wied. Ann. 8. p. 590. 1879.

einer bei ca. $1\frac{1}{2}$ cm Druck mit Luft gefüllten Spectralröhre am Spectralapparat mit dem Lichte einer hellen Schicht von Kathodenlicht, so erreicht für mich schon die Zahl der auffälligeren Differenzen in beiden Spectris nahe zwanzig. Hier will ich nur die am unmittelbarsten sich aufdrängenden erwähnen. Dabei sei vorausgeschickt, dass das Spectrum des positiven Lichts unter den eben erwähnten Verhältnissen besteht aus 36 schraffirten und aus 19 cannelirten Feldern; die letzteren fallen schnell ab nach der Seite des Roth, langsam nach der entgegengesetzten Seite; ich zähle die Cannelirungen von Roth nach Violett hin; die letzten der 19 durch Flintglas erkennbaren Cannelirungen liegen bereits im Ultraviolett. Das Kathodenlicht zeigt nun als Hauptmaxima, die im positiven Licht nicht wahrnehmbar sind:

1) eine Doppellinie an der Grenze von Gelb und Gelbgrün, als Maximum des Kathodenlichtes zuerst von Hrn. Wüllner beschrieben.

2) zwei helle Maxima im Grün, von denen das brechbarere ebenfalls eine Doppellinie darstellt.

3. eine blaue Cannelirung, deren scharfe Grenze gegen die fünfte Cannelirung des positiven Lichts nach Violett hin verschoben ist und viel heller als die letztere erscheint.

4. eine violette Cannelirung, welche gegen die elfte Cannelirung des positiven Lichts nach Roth hin verschoben erscheint und gleichfalls bedeutend heller als die nahegelegene positive Cannelirung ist; nur ein ganz schwacher Nebel ist im positiven Spectrum an der Stelle des leuchtenden Kathodenmaximums wahrzunehmen.

5. ein ultraviolettes Maximum hinter der siebzehnten Cannelirung des positiven Lichts.

Ebenso findet keine genaue Coïncidenz bei der sechsten Cannelirung statt; im positiven Spectrum ist dieselbe nach Roth hin durch zwei starke, gleich helle Maxima begrenzt; dem weniger brechbaren Streifen entspricht im negativen Spectrum nur ein schwacher nebliger Strich; ein helles negatives Maximum aber dem zweiten. Mitten zwischen Cannelirung elf und Cannelirung zwölf liegt im Kathodenspectrum ein sehr helles Maximum, das für das positive Licht kaum

angedeutet ist; auch Cannelirung zwölf ist im Kathodenlichte heller als im positiven. Die zehnte Cannelirung des positiven Lichts hat wie die sechste einen doppelten Rand mit zwei gleich hellen Componenten; die weniger brechbare Componente aber hat im Kathodenspectrum keine Coincidenz; die brechbarere entspricht im Kathodenspectrum dem Beginn eines matten verwaschenen Nebels. Der vierten positiven Cannelirung entspricht nur ein trüber Nebel, und die siebzehnte Cannelirung des positiven Lichts fehlt im Kathodenspectrum ganz.

Hat das Kathodenlicht durch stärkere Verdünnung statt seiner gewöhnlichen blauen Färbung eine mehr lila Nüance angenommen, so ist in seinem Spectrum aus der Reihe der hier erwähnten Maxima der eine grüne Streif stark verblasst; im übrigen gibt die Vergleichung beider Spectra für die hier markirten Stellen das gleiche Resultat. Dem Spectrum dieses lilablauen Kathodenlichts nun wird das Spectrum des positiven Lichts vollständig gleich, wenn man die Versuchsröhre mit dem positiven Lichte möglichst stark evacuirt, während die Vergleichsröhre mit dem Kathodenlicht natürlich bei constanter Dichte erhalten wird. Für einige wenige Stellen will ich die Art, wie diese Identität sich herstellt, beschreiben, und zwar für die Cannelirungen fünf, sechs, zehn und elf. Dabei soll eine dem brechbareren Ende des Spectrums nähere Stelle als „hinter“ der weniger brechbaren liegend, bezeichnet werden, und gleichzeitig wollen wir das violette Ende uns links, das rothe rechts liegend denken. Die ausgedehnte Erleuchtung, welche in jeder Cannelirung auf das Randmaximum folgt, mag das Cannelirungsfeld heissen.

Nach der obigen Vergleichung ist im Kathodenspectrum der Rand der fünften Cannelirung gegen Cannelirung fünf des positiven Spectrums nach links verschoben. Wird nun die Röhre mit dem positiven Lichte evacuirt, so erhellt sich der Beginn des Cannelirungsfeldes, und ein neues schmales Maximum, das mit dem Rande der Kathodencannelirung coïncidirt, hebt sich von dem Felde mehr und mehr ab; während dieses neue Maximum aber an Helligkeit zunimmt, wird der Rand der Cannelirung selbst stetig matter. Es kommt ein Moment, wo beide gleich hell erscheinen; dann wird bei

fortschreitender Evacuation der Rand noch matter, der neue Strich noch heller; endlich ist der alte Rand nicht mehr wahrnehmbar, und der neue Strich bildet nun den Beginn der Cannelirung; ihr Rand hat sich somit scheinbar nach links (violett) verschoben, und es stimmen nun positive und negative Cannelirung nach Lage wie nach Aussehen vollständig überein.

Ein analoger Process führt die Identität für die sechste Cannelirung herbei, und das rechtsseitige Maximum des Doppelstreifs, welcher die Cannelirung (im positiven Spectrum) eröffnet, wird mit zunehmender Gasverdünnung immer matter, bis es zu einem schwachen Nebelstreif abgeblasst ist, der gegen das linke, hell gebliebene Maximum so gut wie verschwindet.

Bei der Cannelirung zehn ermatten beide, anfangs sehr helle Randstreifen, wie auch das Cannelirungsfeld in ausserordentlichem Masse; der rechte Rand wird ganz unsichtbar, der linke bildet mit dem restirenden Theil der Cannelirung ein trübes Nebelfeld, dessen Beginn und Ausdehnung mit dem Nebelfelde des Kathodenspectrums zusammenfällt.

Während die fünfte Cannelirung, das blaue Hauptmaximum des Kathodenlichts, gegen das positive Spectrum nach Violett verschoben erschien, ist, wie erwähnt, das violette Hauptmaximum gegen den Rand der Cannelirung elf nach dem rothen Ende des Spectrums verschoben. Wird nun aber weiter evacuirt, so erhebt sich aus dem zarten Nebel vor dem Rande der Cannelirung ein mehr und mehr an Helligkeit zunehmender schmaler Streif, dessen Lage genau dem Rande der Kathodencannelirung entspricht; während die Helligkeit dieses Streifes wächst, nimmt der frühere Rand der Cannelirung an Lichtstärke ab, und das Gefälle der Helligkeit gestaltet sich so, dass schliesslich der neue Streif als Beginn der Cannelirung, der frühere Rand aber als Anfang des Cannelirungsfeldes erscheint — die Identität mit dem Kathodenspectrum ist auch hier hergestellt. Ganz entsprechend führt der Verlauf der Spectraländerungen auch an allen übrigen erwähnten Stellen zur vollen Gleichheit der Spectra: im Ultraviolett des positiven Spectrums erscheint

ein Maximum an derselben Stelle, wo das Kathodenspectrum ein solches zeigt, dagegen verschwindet die auch im Kathodenspectrum fehlende Cannelirung siebzehn u. s. w.

Dass eine Verstärkung der Entladungsintensität, bis zu gewissen Grenzen, bei denen an Stelle der Banden überhaupt das Linienspectrum auftritt, im selben Sinne wirkt, wie eine gesteigerte Verdünnung des Gases, wurde bereits erwähnt. Eine bestimmte Form des Spectrums ist somit nicht an eine concrete Gasdichte gebunden, sondern man erzielt eine bestimmte Annäherung an das Kathodenspectrum schon bei um so höherer Dichte, je mehr man — innerhalb der oben bezeichneten Grenzen — gleichzeitig die Entladung verstärkt. Am einfachsten geschieht diese Verstärkung durch Einschaltung eines Funkens in den Schliessungsbogen; indess können auch Leydener Flaschen von geringer Capacität dazu benutzt werden.

Auf den Werth der Gasdichte, bei welchem das Spectrum des positiven Lichts eine bestimmte Gestaltung zeigt, ist ferner die Weite der (cylindrischen) Röhren, in denen das positive Licht verläuft, von Einfluss.

Je weiter die Röhre ist, eine desto stärkere Verdünnung ist erforderlich, um das gewöhnliche Spectrum des positiven Lichts in das Kathodenspectrum überzuführen. Bei Röhren, die über $1-1\frac{1}{2}$ cm weit sind, erlischt die Entladung bereits, ehe die Ausgleichung der Spectra hat erfolgen können. Man erkennt die Grade der Annäherung an das Kathodenspectrum auch schon mit blossen Auge; das positive Licht verliert in dem Maasse, wie sein Spectrum in der angegebenen Richtung sich ändert, seine rothgelbe oder carmoisinröthliche Farbe und wird successiv fleischfarben, dann lila und endlich, wenn die Spectra identisch werden, blau.

Je enger die Spectralröhre ist, bei desto geringerer Verdünnung zeigt sie, nach dem Obigen, bereits die Veränderungen des Spectrums, welche sich überhaupt an ihr beobachten lassen. Man darf aber, um die Ueberführung in das Kathodenspectrum wahrzunehmen, aus einem secundären Grunde nicht allzu enge Röhren (0,2 mm und weniger im Durchmesser) wählen. Sehr enge Röhren bieten nämlich der Entladung

einen sehr grossen Widerstand, der mit abnehmender Gasdichte immer mehr hervortritt.

Die Electricität kann durch sie nicht in so schwachen Partialentladungen abfliessen, wie durch weitere Röhren, und sie staut sich bei nur einigermaßen starker Evacuation vor jedem Durchgange ebenso an, als wenn ein starker Condensator in die Entladung eingeschaltet wäre. Wie die Entladungen von der hierdurch bedingten Intensität aber auf das Spectrum der Luft, beziehungsweise des Stickstoffs, wirken, ist schon aus der Arbeit von Plücker und Hittorf bekannt: das Bandenspectrum verschwindet, und es tritt das Linienspectrum der Gase auf, um so reiner und heller, je stärker die Entladungsintensität wird.

Gerade derartig enge Röhren hat aber Hr. Wüllner mit Absicht benutzen zu sollen geglaubt, von einem in seiner Spectraltheorie liegenden Gesichtspunkte ausgehend. Der Erfolg seiner Wahl war dann eben der, dass er die Veränderungen des positiven Spectrums unter dem Einflusse bloss variirender Gasdichte überhaupt nicht beobachtete, sondern dass, ehe die hier beschriebenen Veränderungen des Bandenspectrums merkbar werden konnten, die intensiven Entladungen einsetzten, welche das Bandenspectrum zerstörten und dafür das Linienspectrum hervortreten liessen.

Ich brauche hiernach wohl nicht weiter zu entwickeln, dass ich auch den theoretischen Schlüssen, welche Hr. Wüllner an seine Versuche knüpft, in keiner Weise beistimme.

Jene Versuche beweisen in Betreff des von Hrn. Wüllner von neuem daraus erschlossenen Einflusses der Schichtdicke auf das Spectrum durchaus nichts; sie zeigen nur die lange bekannte Thatsache, dass ein Gas, welches ein Bandenspectrum liefern kann, bei erheblicher Vermehrung der auf einmal übergehenden Electricitätsmenge statt dessen ein Linienspectrum aufweist. Von der Existenz der intensiven Momentanentladungen bei Anwendung so enger Röhren wird derjenige, der diese Versuche von neuem ausführt, sich, sei es durch den Anblick der Entladung in den weiten Theilen der Gefässe, sei es unter Anwendung eines Drehspiegels, leicht überzeugen können.
