

**10. Ursprung und Struktur  
der ultravioletten Wasserdampfbanden  $\lambda = 3064$ ;  
von L. Grebe und O. Holtz.**

Im Spektrum brennenden Wasserstoffs oder brennender Wasserstoffverbindungen tritt stets ein kräftiges ultraviolettes Bandenspektrum auf, das von Liveing und Dewar, die es entdeckten, als dem Wasserdampf zugehörig betrachtet wurde; weshalb die Banden den Namen Wasserstoffbanden erhielten.

Das Auftreten dieser Banden ist aber keineswegs auf die brennenden Wasserstoffverbindungen beschränkt. Die Banden treten vielmehr äußerst häufig bei elektrischen Entladungen auf; ja die Hartnäckigkeit, mit der sie auftreten, ist so groß, daß es überhaupt nicht gelingt, sie unter gewissen Umständen zum Verschwinden zu bringen. Die uns bekannten Fälle, in denen sie auftreten, sollen hier kurz angegeben werden:

1. In den Flammen der Wasserstoffverbindungen.<sup>1)</sup>
2. In Funkenspektren bei nicht kondensierten Funken in feuchtem Wasserstoff, Sauerstoff oder Stickstoff.<sup>2)</sup>
3. In Geissleröhren bei kräftigen Entladungen in den oben erwähnten Gasen.<sup>3)</sup>
4. Im Spektrum des Funkens unter Wasser sehr kräftig neben einem kontinuierlichen Spektrum.<sup>4)</sup>
5. Im Bogenspektrum.<sup>5)</sup>

1) G. D. Liveing u. J. Dewar, Proc. Roy. Soc. **30**. p. 498 u. 580. 1880; **33**. p. 274. 1882; Phil. Trans. **129**. p. 271. 1880; H. Deslandres, Ann. de chim. et phys. (6) **14**. p. 257. 1888; Compt. rend. **100**. p. 854. 1888; J. M. Eder u. E. Valenta, Beiträge zur Photochemie u. Spektralanalyse p. 21 ff.; Atlas typischer Spektren p. 9.

2) G. D. Liveing u. J. Dewar, l. c.

3) J. M. Eder u. E. Valenta, l. c.; P. Meyerheim, Zeitschr. f. wiss. Phot. **2**. p. 131. 1904.

4) H. Konen, Ann. d. Phys. **9**. p. 742. 1902.

5) G. D. Liveing u. J. Dewar, l. c.; vgl. P. Meyerheim, l. c.; A. Hagenbach, Physik. Zeitschr. **10**. p. 649. 1909; H. Konen, Festschrift d. med. naturw. Ges. Münster zur 84. Vers. Deutsch. Naturf. und Ärzte, Münster 1912. p. 39.

Besonders in Geisslerröhren treten die Banden sehr hartnäckig auf, so daß es in Sauerstoff z. B. selbst unter Anwendung der kräftigsten Trockenmittel nicht gelingt, sie vollständig zum Verschwinden zu bringen. Es ist deshalb in letzter Zeit die Behauptung ausgesprochen worden, daß diese Banden überhaupt nicht dem Wasserdampf angehören, sondern dem Sauerstoff zuzuordnen sind.<sup>1)</sup> Da wir uns aus anderen Gründen gerade mit den Wasserdampfbanden beschäftigen, haben wir es unternommen, zur Beantwortung der Frage nach der Herkunft der Banden Versuche anzustellen. Das Prinzip dabei war, den Sauerstoff möglichst rein in ununterbrochenem Strome durch eine Vakuumröhre gehen zu lassen, um den Einfluß des Wasserstoffs, der sich etwa aus den Elektroden hätte bilden können (Austreten von Wasserstoff ist bei Metallelektroden nie zu vermeiden), nach Möglichkeit unschädlich zu machen. Die Entladungsröhre wurde deshalb einerseits mit einer Gaedeschen Quecksilberpumpe, andererseits durch eine lange Kapillare mit dem Sauerstoffvorratsgefäß verbunden. Der Sauerstoff selbst war aus reiner Kalilauge elektrolytisch hergestellt und durch Überleiten über große Flächen von Phosphorpentoxyd sorgfältig getrocknet worden. Die Kapillare und die Öffnung des sie verschließenden Hahnes war so gewählt, daß bei fortwährender Tätigkeit der Gaedepumpe ein Druck von etwa 1 mm in der Röhre aufrecht erhalten wurde. Die Röhre selbst hatte Eisenelektroden, weil bei Verwendung von Platin immer große Mengen von Wasserstoff aus den Elektroden austreten.

Die Entladungsspektren wurden mit einem großen Quarzspektrographen von Steinheil aufgenommen, die Röhre mit einem Ruhmkorff von 10 cm Funkenlänge betrieben. Es zeigte sich, daß trotz aller Vorsichtsmaßregeln das Spektrum des Sauerstoffs nicht ganz rein zu erhalten war. Durch Oxydation des Hahnfettes, das sich nicht ohne Schwierigkeit vermeiden ließ, trat Kohlenoxyd in der Röhre auf und dementsprechend waren die CO-Banden im Spektrum sichtbar.<sup>2)</sup> Selbstverständ-

1) W. Steubing, Ann. d. Phys. **33**, p. 573. 1910.

2) Vgl. auch W. Steubing, l. c. p. 567, dem ebenfalls die Entfernung nicht völlig gelang.

lich war dann infolge der Zersetzung des Fettes auch immer etwas Wasserstoff in der Röhre vorhanden und die HO- oder  $H_2O$ -Banden mußten ebenfalls erscheinen. In der Tat ist ihre Beseitigung nicht ganz gelungen. Es zeigte sich indes, daß die Banden nur verhältnismäßig schwach auftraten, daß man sie dagegen kolossal verstärken konnte, indem man etwas Wasserstoff in die Röhre eintreten ließ. Genügten beim Sauerstoff etwa 20 Min. Expositionszeit noch nicht, um die stärkste Bande  $H_2O_{(\alpha)}$  nach Eder vollständig sichtbar zu machen, so genügten nach Einfüllen einer geringen Menge Wasserstoff eine Exposition von 5 Min., um  $H_2O_{(\alpha)}$  bedeutend überexponiert,  $H_2O_{(\beta)}$  vollkommen sichtbar zu bekommen.

Wir sind uns natürlich bewußt, daß diese Tatsache kein vollkommen schlüssiger Beweis für die Zugehörigkeit der erwähnten Bande zu  $H_2O$  ist; denn jeder, der sich etwas mit den Spektren von Geisslerrohrentladungen beschäftigt, weiß, daß unter Umständen die Aussendung eines Spektrums durch Verunreinigungen verhindert oder befördert werden kann. Hier aber liegt die Sache so, daß einerseits *kein Fall* des Auftretens der  $H_2O$ -Banden bekannt ist, wo die Anwesenheit von Wasserstoff *ausgeschlossen* ist, andererseits *sicher erwiesen* ist, daß bei Vorhandensein *einer genügenden Menge* Wasserstoff eine außerordentliche Verstärkung der Banden zu konstatieren ist. Da der Wasserstoff schwer oder gar nicht, der Sauerstoff dagegen sehr leicht zu beseitigen ist, gelingt es leichter, das Auftreten der Banden durch die Entfernung von O als von H zu verhindern.<sup>1)</sup>

Bei diesem Tatbestand ist es naturgemäß und wahrscheinlich, daß die Banden einer Verbindung H—O zugehören. Ob diese Verbindung gerade Wasser ist, ist damit natürlich nicht bewiesen und nach dem heutigen Stande der Spektroskopie überhaupt nicht zu entscheiden.

Die Wasserdampfbanden sind schon mehrfach<sup>2)</sup> gemessen worden. Für Aufnahmen mit größter Dispersion, also an großen Rowlandgittern, hat sich ihre Intensität bei den gewöhnlich benutzten Anordnungen als nicht ausreichend erwiesen. Bei Gelegenheit von Untersuchungen mit Hilfe der von Konen<sup>3)</sup>

1) H. Deslandres, l. c.; W. Steubing, l. c. p. 574.

2) J. M. Eder, l. c.; P. Meyerheim, l. c.

3) H. Konen u. W. Jungjohann, Physik. Zeitschr. 11. p. 112. 1910.

angegebenen Quarzröhre für Gleichstrombetrieb<sup>1)</sup> zeigte sich aber, daß die Banden leicht erschienen und wir haben deshalb eine solche Röhre zur Photographie an einem Rowlandgitter größter Sorte benutzt. Zu dem Zwecke wurde die Röhre mit Wasser angefeuchtet und ausgepumpt. Dann wurde der Strom einer Hochspannungsgleichstrommaschine von 2000 Volt Spannung hindurchgeschickt bei Benutzung einer Stromstärke von 0,5 Amp. Bei einer Expositionszeit von etwa 4 Stunden gelang es, die stärkste Wasserdampfbande  $H_2O_{(a)}$  völlig ausexponiert zu bekommen, während Meyerheim<sup>2)</sup>, der mit einem Induktorium die Banden photographiert hat, in 13 Stunden eine stark unterbelichtete Aufnahme erhielt.

Die Aufnahmen wurden in der üblichen Weise unter Zugrundelegung der Internationalen Wellenlängennormalen gemessen. Die Wellenlängen  $\lambda$  und Schwingungszahlen  $n$  sind nebst Intensitäten  $J$  in der folgenden Tabelle enthalten.

$\lambda$	$n$	$J$	$\lambda$	$n$	$J$
3063,547	3264,190	2	3069,163	3268,217	2
713	3,994	3	674	7,675	1
919	793	1	905	429	1
4,186	539	3	70,311	6,999	2
359	325	1	380	926	2
942	2,704	2	472	829	2
5,083	554	2	1,141	119	2
962	1,619	2	2,036	5,170	1
6,100	472	1	189	001	2
305	254	1	293	4,397	1
7,233	0,267	3	3,029	118	2
333	161	1	4,355	2,715	3
656	59,817	2	5,125	1,900	1
760	707	2	334	679	1
918	539	3	7,018	49,900	2
8,265	171	2	8,077	8,781	1
604	8,811	1	430	409	3
691	718	2	9,962	6,793	3
786	618	1	80,218	523	2

1) P. Wolter, Zeitschr. f. wiss. Phot. 9. p. 369. 1911.

2) P. Meyerheim, l. c.

$\lambda$	$n$	$J$	$\lambda$	$n$	$J$
3081,252	3245,494	1	3101,658	3224,087	1
526	145	3	2,192	3,589	3
688	027	2	340	373	2
2,068	4,560	1	3,264	2,413	1
3,262	3,318	3	398	337	2
346	230	1	4,349	1,287	1
4,095	2,505	1	5,651	19,986	3
895	1,601	1	6,009	565	3
5,182	300	3	534	021	3
286	190	1	7,451	8,072	1
6,224	0,205	1	539	7,980	2
376	046	2	826	683	1
7,326	39,049	3	9,318	6,139	2
455	8,914	1	10,212	5,215	2
9,003	7,290	1	524	4,892	1
720	6,539	3	2,063	3,301	3
845	408	3	157	200	2
90,275	5,958	1	3,081	2,251	1
363	865	2	352	1,972	3
463	761	2	4,632	0,652	1
872	542	1	759	521	2
1,178	012	3	6,278	08,956	2
350	4,833	3	7,049	162	1
2,383	3,752	3	186	021	3
775	342	3	745	7,446	2
3,622	2,457	1	873	315	2
718	357	2	9,663	5,474	2
4,465	1,576	1	20,596	4,516	1
606	429	3	1,016	085	1
5,329	0,674	3	310	3,783	1
521	474	1	676	407	1
6,119	29,850	3	919	158	1
337	623	2	2,212	2,857	1
645	301	1	395	670	1
815	124	3	536	525	3
8,575	7,290	3	917	134	1
689	171	1	3,428	1,610	1
9,240	6,597	1	926	100	3
401	430	3	4,916	0,086	2
566	258	3	6,340	3198,628	1
3101,220	4,537	3	481	484	1

$\lambda$	$n$	$J$	$\lambda$	$n$	$J$
8126,643	3198,318	1	3152,278	8172,309	2
7,026	7,927	1	487	149	1
334	612	1	953	1,630	1
665	273	3	3,192	390	2
8,077	6,852	1	4,492	0,082	3
264	661	3	605	69,969	1
494	426	1	6,222	8,345	1
762	152	1	830	7,735	2
9,496	5,403	1	7,095	469	3
938	4,951	1	512	050	1
30,241	642	3	714	6,848	1
542	335	2	8,501	059	3
1,450	3,409	1	836	5,723	1
3,199	1,626	2	9,115	443	1
4,325	0,480	3	508	050	2
555	245	3	60,046	4,511	1
5,156	89,634	1	811	3,745	2
6,171	8,602	1	1,877	2,678	3
567	199	2	3,196	1,359	1
870	7,891	3	4,386	0,171	1
7,743	004	1	4,528	029	1
876	6,869	1	805	59,752	3
9,144	5,582	2	5,125	433	1
765	4,952	2	6,317	8,243	3
40,717	3,986	3	7,154	7,409	2
1,887	2,801	1	8,646	5,922	1
2,487	193	1	956	614	1
987	1,687	2	9,177	393	1
3,775	0,889	3	590	4,982	3
4,264	394	2	839	734	1
5,507	79,138	3	72,971	1,620	2
6,581	8,053	1	3,178	415	1
930	7,700	2	4,377	0,224	1
7,144	483	1	465	137	2
256	370	1	988	49,618	1
436	188	3	5,288	321	1
8,406	6,209	1	7,667	6,963	2
9,851	4,753	1	8,126	508	1
50,040	563	1	9,976	4,678	1
983	3,613	3	80,468	191	1
2,120	2,468	2	1,382	3,288	1

$\lambda$	$n$	$J$	$\lambda$	$n$	$J$
3181,637	3143,036	2	3210,034	3115,232	1
2,953	1,737	3	486	4,793	1
3,493	204	1	706	580	1
911	0,791	2	2,929	2,425	1
5,970	38,761	1	3,464	1,907	2
6,073	660	2	721	658	1
390	348	1	8,054	07,468	1
8,052	6,712	1	20,402	5,202	2
9,303	5,481	1	1,600	4,048	1
90,793	4,017	1	3,347	2,365	2
1,782	3,046	2	713	013	1
2,351	2,488	1	6,434	099,397	1
719	127	1	9,878	6,092	1
3,046	1,806	2	30,714	5,291	2
4,838	0,049	2	3,645	2,485	2
5,038	29,853	1	5,172	1,026	1
553	349	1	8,542	87,309	1
9,104	5,875	1	41,439	5,049	2
488	500	1	4,348	2,283	2
3200,480	4,531	1	52,574	74,488	1
944	078	2	5,478	1,745	1
2,267	2,788	1	64,170	63,566	1
369	688	1	7,058	0,358	1
701	364	2	76,225	52,293	1
3,963	1,135	2	9,107	49,611	1
6,227	18,931	1	88,779	0,642	1
765	407	1	91,687	37,964	1
9,423	5,825	1			

Die Messungen stimmen recht gut mit denen von Meyerheim überein, doch ist unsere Liste wesentlich vollständiger. Da das Spektrum außerordentlich kompliziert gebaut ist, lassen sich Gesetzmäßigkeiten in ihm nur sehr schwer auffinden. Die von Meyerheim aufgefundenen Serien, die durch die am Ende des Spektrums auftretenden regelmäßigen Paare gebildet werden, lassen sich auch nicht durch einen einfachen mathematischen Ausdruck darstellen. Jedenfalls ist eine arithmetische Reihe zu ihrer Darstellung nicht geeignet.

Außer diesen Serien lassen sich noch verschiedene Linien im Anfang der Bande, die durch ihre große Intensität auf-



Eisen  
Bande

fallen, zu einer Serie ordnen. Es sind dies die Linien mit den Schwingungszahlen:

Wasserdampfbande  $\lambda = 3064$ .

$n$	$J$	1. Diff.	2. Diff.
3245,145	3	1727	
3,318	3	2018	291
1,300	3	2251	243
39,049	3	2510	259
6,539	3	2787	277
3,752	3	3078	291
0,674	3	3384	306
27,290	3	3701	317
3,589	3	3976	275
19,565	3	4350	374
5,215	2	4694	344
0,521	2	5047	353
05,474	2	5388	341
0,086	2	5751	363
194,335	2	6136	385
88,199	2	6512	376
1,687	2	6934	422
74,753	1		

Bei dieser Serie gilt also das Deslandresche Gesetz annähernd. Weitere Gesetzmäßigkeiten haben wir in dem Spektrum nicht auffinden können.

Die beigegebene Photographie zeigt die Wasserdampfbande und läßt ihren komplizierten Bau sehr deutlich erkennen.

Bonn, im September 1912.

(Eingegangen 25. September 1912.)