9. *Spektralanalytische Studien;* [1]) *von C. Fredenhagen.*

Inhalt: I. Diskussion der bisherigen Versuche und Ansichten über die Ursache der Flammenspektren p. 133. — II. Experimentelles p. 142. 1. Flammenspektren p. 143. A. Die Emissionsspektren in der trockenen Kohlenoxydflamme p. 143. B. Die Emissionsspektren in der Chlorwasserstoffflamme: a) Die Alkalimetalle p. 144. b) Die Erdalkalimetalle p. 146. c) Thallium p. 147. d) Kupfer und andere Schwermetalle p. 148. C. Vergleich der Spektren der Bunsen- und der Chlorwasserstoffflamme p. 149. D. Über die Leitfähigkeiten der Gase der trockenen Kohlenoxyd-, der Bunsen- und der Chlorwasserstoffflamme p. 150. E. Einige Bemerkungen über andere Flammen p. 152. 2. Einige Versuche über Absorptionsspektren p. 153. 3. Spektren durch elektrische Erregung: a) Bei elektrolytischer Stromleitung p. 154. b) Bei metallischer Stromleitung p. 157. — III. Thermodynamisches p. 160. — Zusammenfassung p. 171.

I.

Diskussion der bisherigen Versuche und Ansichten über die Ursache der Flammenspektren.

Schon seit Beginn des 19. Jahrhunderts wußte man, daß gewisse Substanzen die Eigenschaft haben, in dem Spektrum einer Flamme, in die sie gebracht werden, gewisse Linien hervortreten zu lassen. Aber erst im Jahre 1860 gelang es Kirchhoff und Bunsen, den Entdeckern und Begründern der Spektralanalyse, auf Grund einer umfangreichen und systematischen Arbeit bestimmte Ansichten über die Entstehung dieser Spektrallinien zu entwickeln. Der Plan ihrer Untersuchung ging dahin, die Spektrallinien festzustellen, die die verschiedensten Verbindungen der Alkalimetalle K, Na und Li (Rb und Cs wurden erst infolge dieser Untersuchung bald hierauf von Bunsen entdeckt) und der Erdalkalimetalle Ca, Ba und Sr in den Luft- bez. Sauerstoffflammen von Schwefel, Schwefelkohlenstoff, Leuchtgas, Kohlenoxyd und Wasserstoff hervorriefen. Über das Ergebnis dieser umfassenden und zeitraubenden Arbeit berichten Kirchhoff und Bunsen in einer gemeinsamen Ab-

1) Von der philosophischen Fakultät der Universität Leipzig genehmigte Habilitationsschrift.

handlung, „daß die Verschiedenheit der Verbindungen, in denen die Metalle angewandt wurden, die Mannigfaltigkeit der chemischen Prozesse in den einzelnen Flammen und der ungeheure Temperaturunterschied dieser letzteren keinen Einfluß auf die Lage der den einzelnen Metallen entsprechenden Spektrallinien ausübt".[1]) Dieser Befund aber konnte nach ihrer Ansicht nur in der Weise erklärt werden, „daß die verflüchtigten Salze bei der Temperatur der Flamme nicht bestehen bleiben, sondern zerfallen, und daß es somit immer *die Dämpfe der freien Metalle sind, welche die Linien desselben erzeugen*".[1])

In den Jahren 1862 und 1864 erschienen alsdann zwei Arbeiten von Alexander Mitscherlich[2]), in denen dieser den Nachweis führte, daß alle Halogenverbindungen der Erdalkalimetalle besondere, die Chlorverbindungen der Alkalimetalle dagegen überhaupt keine Spektren geben, wenn man diese Verbindungen in Flammen bringt, in denen sie sich unzersetzt verflüchtigen können. Mitscherlich erweitert daher die Ansicht von Kirchhoff und Bunsen dahin, daß *nicht nur die Metalle selbst, sondern auch ihre Verbindungen bestimmte für sie charakteristische Spektren erzeugen können.*

Da diese Arbeiten Mitscherlichs teilweise ziemlich unbekannt geblieben sind, so mag zunächst, um die Zuverlässigkeit seiner experimentellen Resultate außer Frage zu stellen, bemerkt werden, daß die für die obigen Folgerungen entscheidenden Versuche u. a. von M. E. Diacon[3]), J. N. Lockyer[4]), M. Lecoq de Boisbaudran[5]) und A. Gouy[6]) bestätigt wurden, und daß Versuche, die ich teilweise unter noch reineren Versuchsbedingungen unternommen habe, ebenfalls in allem Wesentlichen eine Bestätigung der Mitscherlichschen Beobachtungen ergaben.

Das prinzipielle Moment, dem Mitscherlich seine neuen Resultate verdankte, lag darin, daß er sich von den Sauerstoff-

1) Kirchhoff u. Bunsen, Pogg. Ann. **60.** p. 161. 1860; Bunsen, Ges. Abh. **3.** p. 232.

2) Mitscherlich, Pogg. Ann. **116.** p. 499. 1862 und **121.** p. 459. 1864.

3) M. E. Diacon, Compt. rend. **56.** p. 653. 1863 und Ann. de Ch. Phys. IV. **6.** p. 1. 1865.

4) J. N. Lockyer, Phil. Trans. **163.** p. 639. 1873.

5) M. Lecoq de Boisbaudran, Spectres lumineux, Paris 1874.

6) A. Gouy, Compt. rend. **85.** p. 439. 1877.

flammen, die Kirchhoff und Bunsen ausschließlich verwandt hatten, soweit als möglich frei zu machen suchte. Am reinsten gelang ihm dies, indem er die Flamme, welche Chlor und Wasserstoff bei ihrer Vereinigung geben, zur Erzeugung der Spektren verwandte. Den Anlaß zu seinen Versuchen gab die spektralanalytische Untersuchung einer barythaltigen Substanz, die außerdem Chlorammonium in größeren Mengen enthielt. Er beobachtete hierbei „zwei helle grüne Linien, die bei Abwesenheit von allen anderen Linien auf ein neues Metall hinzudeuten schienen. Nähere Untersuchungen ergaben, daß, wenn man eine Auflösung von Chlorbaryum mit Salmiak spektralanalytisch untersucht, man diese beiden Linien zuweilen ganz allein, oft in Gemeinschaft mit den anderen Baryumlinien beobachtet".[1]) Mitscherlich erklärte diesen Versuch in der Weise, daß sich durch die Anwesenheit genügend großer Chlormengen in der Flamme Chlorbaryum bilde, und daß dieses das Auftreten der beiden neuen Linien verursache. In analoger Weise erhielt Mitscherlich auch neue charakteristische Spektren der Chlorverbindungen von Ca und Sr und besonders auch von Cu, und als er das Chlorammonium durch Brom-, Jod- oder Fluorammonium ersetzte, oder freies Brom oder Jod in die Bunsenflamme brachte, konnte er zeigen, daß auch die Brom-, Jod- und Fluorverbindungen der oben genannten Elemente besondere zum Teil äußerst charakteristische Spektren liefern. Die Alkalimetalle K, Na und Li gaben dagegen in der Chlorknallgasflamme überhaupt kein Spektrum, was Mitscherlich dahin deutet, daß die sich in dieser Flamme bildenden Chlorverbindungen dieser Elemente kein Spektrum zu geben vermögen.

Nachdem durch diese Versuche bewiesen war, daß unter Umständen auch Verbindungen der Metalle besondere Spektren zu liefern vermögen, war es möglich, daß die von Kirchhoff und Bunsen beobachteten Spektren keine Metall-, sondern Oxydspektren seien. Denn da die von ihnen verwandten Flammen alle in Luft bez. Sauerstoff brennen, so müssen Metalle von so großer Affinität zum Sauerstoff, wie sie gerade die Alkali- und Erdalkalimetalle besitzen, in ihnen wenigstens teilweise Sauerstoffverbindungen bilden. Mitscher-

---

1) l. c. p. 499. 1862.

lich sucht diese Frage durch folgende Versuche experimentell zu entscheiden. „In einem Porzellanrohr, das von beiden Seiten durch Glasplatten verschlossen war, befand sich Natron. Das Rohr wurde in einem Zugofen bis zur Rotglut erhitzt, und sowohl die Dämpfe selbst, als auch das hindurchgehende Licht spektralanalytisch untersucht. Weder die helle noch die dunkle Natriumlinie waren sichtbar. Kohlensaures Natron, auf dieselbe Weise untersucht, zeigte ebenfalls keine Natriumlinie. In einer anderen Porzellanröhre, deren Enden durch eingegipste Glasplatten verschlossen waren, befand sich so vor der Oxydation geschützt eine größere Quantität Natrium. Bei schwacher Rotglut zeigte sich die Natriumlinie sehr klar und deutlich, und zwar bei durchfallendem Lichte vollständig schwarz, bei Beobachtung der glühenden Dämpfe ziemlich hell.“[1]) Mitscherlich schließt hieraus, „daß in den Flammen, die durch Natriumverbindungen erzeugt werden, das Natriummetall als solches die Linie hervorbringt“; und da nun „Natrium fast die größte Verwandtschaft zum Sauerstoff hat“, so folgert er weiter, „daß alle Spektra, die aus Sauerstoffverbindungen entstehen, die Spektra der Metalle selbst sind“. Ein Versuch, experimentell nachzuweisen, daß Natriumhydroxyd in einer rotglühenden Porzellanröhre durch Wasserstoff reduziert wird, mißlingt allerdings, was Mitscherlich jedoch darauf schiebt, daß diese Reduktion erst bei höherer Temperatur stattfinde.

Bevor wir zu einer Kritik dieser Versuche und ihrer Deutung übergehen, mag bemerkt werden, daß die Mitscherlichschen Arbeiten noch vor Entdeckung des Massenwirkungsgesetzes liegen, und daß wir uns daher nicht wundern dürfen, wenn uns die konsequente Anwendung dieses Gesetzes teilweise zu anderen Resultaten gelangen läßt, wie sie Mitscherlich seinerzeit ziehen konnte. Was die zuletzt geschilderten Versuche anbetrifft, so haben auch diese durch die verschiedensten Forscher ihre vollkommene Bestätigung gefunden. Besonders der Versuch, daß metallisches Natrium, das in einer reduzierenden Atmosphäre bis zur Rotglut erhitzt wird, stets die beiden gelben Natriumlinien gibt, ist vielfach und stets mit dem gleichen Resultate wiederholt worden. Es sei hier nur auf die

1) l. c. p. 505. 1862.

Arbeiten von J. N. Lockyer[1]), E. Pringsheim[2]), R. W. Wood und J. H. Moore[3]) und besonders auf eine Arbeit von J. Evershed[4]) verwiesen, in der dieser Versuch mit außerordentlicher Sorgfalt durchgeführt ist. Abgesehen von Pringsheim, der die sofort zu begründende Ansicht vertritt, daß dieser Versuch die Möglichkeit, daß die Alkalilinien Oxydlinien seien, durchaus nicht ausschließt, und von Wood und Moore, die in ihrer zu anderen Zwecken angestellten Arbeit zu dieser Frage überhaupt keine Stellung nehmen, deuten alle diese Forscher ihren Versuch in gleicher Weise mit Mitscherlich, daß nämlich der glühende Natriumdampf selbst die Ausstrahlung der *D*-Linien verursache.

Es fragt sich nun, ob durch diese Versuche wirklich eindeutig bewiesen ist, daß nur der glühende Natriumdampf selbst, nicht aber eintretende Oxydbildung die Ursache der Emission der gelben Natriumlinien sein kann. Alsdann müßte bei diesen Versuchen der Sauerstoff so vollständig ausgeschlossen sein, daß die noch vorhandenen Spuren — ein absolut vollständiger Ausschluß ist natürlich nicht möglich — nicht hinreichen würden, die Natriumlinien sichtbar zu machen. Wir können nun ungefähr schätzen, wie groß die Sauerstoffkonzentration sein müßte, bei der die *D*-Linien sichtbar werden müßten, wenn etwa doch Oxydbildung die Ursache dieser Linien wäre. Nach Kirchhoff und Bunsen[5]) vermag Natrium noch in einer Konzentration von nur $^1/_{70000}$ mg im Liter in einer Bunsenflamme deutlich die *D*-Linien hervorzurufen. Da wir nun die Konzentration des Sauerstoffs in einer Bunsenflamme ungefähr der Dampfkonzentration des metallischen Natriums bei hoher Rotglut gleichsetzen können, so würden in einem Rohr, in dem metallisches Natrium auf helle Rotglut erhitzt ist, stets die Natriumlinien sichtbar werden müssen, sobald gleichzeitig Sauerstoff in einer Konzentration von nur $^1/_{200000}$ mg im Liter vorhanden wäre, was einem Sauerstoffdruck von etwa $2{,}6 \times 10^{-6}$ mm Quecksilber entspräche. Sauerstoff von solcher

1) J. N. Lockyer, Phil. Trans. **163.** p. 253. 1873 und Proc. Roy. Soc. **22.** p. 371. 1874.

2) E. Pringsheim, Wied. Ann. **45.** p. 428. 1892 u. **49.** p. 347. 1893.

3) R. W. Wood u. J. H. Moore, Phys. Zeitschr. **4.** p. 701. 1903.

4) J. Evershed, Phil. Mag. **39.** p. 460. 1895.

5) Vgl. Kirchhoff u. Bunsen, Ges. Abh. **3.** p. 235.

Konzentration auszuschließen, ist aber schon bei gewöhnlicher Temperatur wohl nur mit außerordentlicher Vorsicht und bei Temperaturen oberhalb der Rotglut wohl überhaupt nicht mit Sicherheit durchführbar. Rohre aus Porzellan oder Glas sind bei diesen Temperaturen schon aus dem Grunde unverwendbar, weil die Alkalimetalle die Silikate alsdann unter Abscheidung von metallischem Silicium reduzieren.[1]) Metallrohre sind aber andererseits nicht zu verwenden, weil sie bei höheren Temperaturen durchlässig werden.[2])

Diese Darlegungen zeigen, daß entgegen der Ansicht Mitscherlichs die Möglichkeit, daß die Bunsenflammenspektren der Alkalimetalle durch Oxydationsvorgänge verursacht werden, durch den Ausfall seiner Versuche durchaus nicht widerlegt ist, und wir werden weiter unten darlegen, daß ein anderer Versuch Mitscherlichs, nämlich der mit Verwendung der Chlorwasserstoffflamme gerade diese Möglichkeit als eine äußerst wahrscheinliche erscheinen läßt.

1) Wie stark diese Reduktion bei höheren Temperaturen ist, zeigt folgender Versuch: Ein Stückchen metallisches Kalium befindet sich etwa 10 cm von der Einströmungsöffnung einer etwa 35 cm langen Glasröhre, durch die ein Wasserstoffstrom fließt, und die durch Bunsenbrenner auf eine Länge von etwa 20 cm erhitzt werden kann. Bei Temperaturen noch unterhalb der Rotglut gibt der an einer Spitze entzündete Wasserstoff deutlich die Kaliumlinien. Bei höheren Temperaturen des Rohres aber wird das Kaliumspektrum mehr und mehr durch das kontinuierliche Spektrum verbrennenden Siliciumwasserstoffs verdeckt, wobei die Wasserstoffflamme eine helle weißlich gelbe Farbe zeigt. Der Versuch gelingt um so vollständiger, ein je längeres Stück des glühenden Glasrohres der Kaliumdampf durchströmen muß, bevor er zur Verbrennung gelangt. Die benutzten Glasrohre zeigen nach dem Versuch die bekannte braunschwarze Farbe, und es mag bemerkt werden, daß der Versuch auch gelingt, wenn man Rohre aus dem schwer reduzierbaren Verbrennungsröhrenglas verwendet.

2) Um die Möglichkeit, daß Sauerstoff in das Versuchsrohr hinein diffundiert, sehr weitgehend zu verhindern, könnte man bei elektrischer Heizung zwei konzentrische Rohre verwenden und den Zwischenraum zwischen dem inneren geheizten Versuchsrohr und dem äußeren kalten Schutzrohr durch Evakuation oder durch chemische Hilfsmittel soweit als möglich sauerstoffrei machen. Einen in dieser Richtung geplanten Versuch habe ich jedoch nicht ausgeführt, weil er wegen der adsorbierten und gelösten Sauerstoffmengen doch ziemlich unsicher blieb und mir die weiter unten zu beschreibenden Versuche einen sicheren Beweis zu liefern scheinen, daß der glühende Natriumdampf für sich nicht die Ursache der *D*-Linien sein kann.

Zuvor müssen wir jedoch, um der historischen Entwickelung zu folgen, auf eine andere von Pringsheim in zwei längeren Arbeiten begründete Auffassung eingehen.[1]) Wie schon erwähnt, hat Pringsheim seinen, dem eben diskutierten Mitscherlichschen analogen Versuch aus Gründen, die den eben dargelegten im wesentlichen entsprechen, nicht in dem Sinne Mitscherlichs für beweisend angesehen. Trotzdem aber ist er nicht der Ansicht, daß die Alkalispektren durch Oxydationsvorgänge verursacht seien, sondern er vertritt vielmehr die Anschauung, daß die Alkalimetalle nur dann leuchten, wenn sie aus irgendwelchen Verbindungen reduziert werden. Zugleich aber wirft Pringsheim in diesen Arbeiten eine andere neue Frage auf, in der überdies wohl der Schwerpunkt dieser Abhandlungen liegt, nämlich die, ob wir es bei den Flammenspektren, wie es seit Kirchhoff und Bunsen allgemein angenommen wurde, wirklich mit einem Temperaturleuchten zu tun haben, oder ob diese Spektren nicht vielmehr eine Folge von chemischen Vorgängen darstellen. Auf diese Frage können wir jedoch erst später eingehen, und wir wollen zunächst prüfen, ob sich die Anschauung aufrecht erhalten läßt, daß die Alkalimetalle nur infolge von Reduktionsvorgängen die bekannten Spektrallinien aussenden.

Pringsheim stützt seine Ansicht besonders auf folgende Versuche. Er erhitzte Alkalisalze in einem Porzellanofen bis ungefähr 1500° und fand, daß die Salzdämpfe nur dann die betreffenden Linien aussandten, wenn die Erhitzung in einer *reduzierenden* Atmosphäre, wie in Wasserstoff oder Leuchtgas oder bei Gegenwart reduzierender Substanzen, wie z. B. Eisen vorgenommen wurde, und daß die Lichtemission ausblieb, wenn die Erhitzung in neutralen Gasen, wie Stickstoff oder Kohlensäure, oder aber bei Zutritt von Luft erfolgte.

Es scheint beim ersten Anblick in der Tat als könnten diese Versuche nur in der Pringsheimschen Weise gedeutet werden. Eine vollständige Analyse der bei den verschiedenen Versuchsbedingungen in der reduzierenden, der neutralen oder der oxydierenden Atmosphäre erfolgenden chemischen Vorgänge zeigt aber, daß diese Versuche auch mit den Auffassungen verträglich sind, daß die Alkalilinien durch die

1) l. c.

glühenden Alkalidämpfe selbst, oder daß sie durch Oxydationsvorgänge verursacht werden. Die Diskussion eines bestimmten Versuches mag dies erläutern. Wir nehmen an, daß NaCl einmal in Wasserstoff, dann in Stickstoff und endlich in Sauerstoff erhitzt würde, wobei wir natürlich bedenken müssen, wie es auch Pringsheim in seiner Arbeit ausführt, daß es bei den angewandten Temperaturen in keinem Falle möglich ist, das hoch erhitzte Versuchsrohr vollständig sauerstofffrei zu erhalten. Wenn wir NaCl in einer völlig neutralen Atmosphäre, wie es bei den angewandten Temperaturen angenähert noch reiner Stickstoff sein würde, erhitzen, so werden in dem Rohre bei einer bestimmten Temperatur bestimmte einander äquivalente Konzentrationen von Natrium und Chlor vorhanden sein. Durch Hinzufügung von Wasserstoff wird infolge der Bildung von Salzsäure die Chlorkonzentration sinken, und daher nach dem Massenwirkungsgesetz die Natriumkonzentration größer werden. (Wenn die gebildete Salzsäure z. B. durch Arbeiten in einem Wasserstoffstrome aus dem Rohre entfernt würde, so würde das NaCl vollständig zu metallischem Natrium reduziert werden, das sich an den kälteren Teilen des Rohres kondensieren würde.) Beim Hinzufügen von Sauerstoff wird dagegen durch die Bildung von Na_2O die Konzentration von Natrium herabgedrückt und die von Chlor erhöht werden. Wir haben somit in der reduzierenden Atmosphäre eine größere Konzentration von Natrium wie in der oxydierenden. Die Verschiedenheit dieser Konzentration läßt sich allerdings nicht quantitativ angeben, da wir weder die Dampf- und Dissoziationsspannung des festen NaCl, noch die der gebildeten Verbindungen bei den angewandten Temperaturen kennen. In den Pringsheimschen Versuchen wurden Wasserstoff und Sauerstoff in der dem Druck einer Atmosphäre entsprechenden Konzentration angewandt. Diese Konzentrationen aber sind gegenüber den den Dissoziationsdrucken des NaCl auch bei 1500° entsprechenden Konzentrationen von Natrium und Chlor noch sehr groß, und es werden daher die Konzentrationen des Natriums in der reduzierenden und in der oxydierenden Atmosphäre sehr bedeutend, d. h. etwa um eine Reihe von Zehnerpotenzen voneinander verschieden sein. Somit aber ist auch die Möglichkeit vorhanden, daß die glühenden Natriumdämpfe selbst die *D*-Linien

aussenden. Die Erklärung der Pringsheimschen Versuche würde alsdann dahin gehen, daß in der oxydierenden und auch in der neutralen Atmosphäre die Konzentration des Natriumdampfes zu klein wäre, um die *D*-Linien in einer für unser Auge wahrnehmbaren Menge auszusenden, daß aber in der reduzierenden Atmosphäre eine hierzu ausreichende Konzentration erreicht würde. Wenn man nun noch bedenkt, daß in dem Versuchsrohr, wie wir vorhin ausgeführt haben, stets eine gewisse Sauerstoffkonzentration vorhanden ist, so übersieht man leicht, daß die Pringsheimschen Versuche auch die Möglichkeit zulassen, daß Oxydationsvorgänge die Aussendung der *D*-Linien verursachen.

Diese Ausführungen bringen jedoch noch keinen Beweis gegen die Erklärung, die Pringsheim seinen Versuchen gegeben hat, daß nämlich die Alkalimetalle nur infolge von Reduktionsvorgängen leuchten. Aber gegen diese Erklärung sprechen eine Reihe von anderen Momenten, die es unmöglich machen, sie weiter aufrecht zu erhalten. Es scheint mir zunächst nur schwer vorstellbar zu sein, daß die verschiedenartigsten Vorgänge, wie sie die Reduktionen aus den verschiedenen Verbindungen darstellen, die Alkalimetalle immer zur Emission derselben Spektren veranlassen sollten. Dann aber ist es in vielen Fällen, in denen die Alkalimetalle zur Lichtemission veranlaßt werden, direkt unmöglich, irgend einen gleichzeitig verlaufenden Reduktionsvorgang anzugeben.[1]) So habe ich die Dämpfe von K, Na und Li in die Kohlenoxydsauerstoffflamme geleitet oder sie direkt in Sauerstoff verbrannt, und jedesmal die Emission der betreffenden Linien beobachtet. (Im letzteren Falle erscheint zugleich ein kontinuierliches Spektrum, das wohl von glühenden Oxydteilchen herrührt.) Diesen und anderen Versuchen vermag die Pringsheimsche Erklärung kaum gerecht zu werden, und da seine Versuche mit den beiden anderen der bisher diskutierten Erklärungen durchaus verträglich sind, so können wir sie verlassen und haben im folgenden nur noch eine Entscheidung zu treffen, ob die Bunsenflammenspektren der Alkalimetalle von den glühenden Metalldämpfen selbst herrühren, oder ob sie Oxydspektren darstellen.

---

1) Vgl. auch A. Smithells, Phil. Mag. **37.** p. 245. 1894.

II.

Experimentelles.

Der Zweck der vorliegenden Arbeit ging also dahin, eine Entscheidung zu gewinnen, ob die Bunsenflammenspektren und hierunter besonders die der Alkalimetalle Metall- oder Oxydspektren darstellen. Daneben aber versuchte ich besonders der Frage näher zu kommen, ob es sich bei den ausgesprochen selektiven Spektralerscheinungen um eine reine Temperaturstrahlung oder um eine sogenannte Chemilumineszens handelt, die sich in jedem einzelnen Fall auf den Eintritt bestimmter Vorgänge zurückführen läßt.

Bei den experimentellen Untersuchungen habe ich mich auf wenige Elemente beschränkt und um so mehr Gewicht darauf gelegt, das spektralanalytische Verhalten dieser Elemente unter möglichst verschiedenen Bedingungen und gegenüber möglichst verschiedenen Methoden zu studieren, durch die man Stoffe zur Strahlenemission veranlassen kann. Bei der spektroskopischen Untersuchung handelte es sich in erster Linie also um die Feststellung, ob unter den veränderten Bedingungen dieselben oder verschiedene Spektren auftraten. Die genaue Ausmessung irgendwelcher Spektren lag hierbei außerhalb des Rahmens der vorliegenden Arbeit, wodurch sich die spektroskopischen Beobachtungen mit ziemlich einfachen Hilfsmitteln durchführen ließen. Ich bediente mich hierzu eines von A. Hilger in London gelieferten Spektroskops mit konstanter Ablenkung. Spalt und Fernrohr sind bei diesem Instrument fest mit dem Stativ verbunden, während das aus mehreren Teilen zusammengesetzte Prisma mit Hilfe einer Mikrometerschraube um eine senkrechte Achse gedreht werden kann, wodurch verschiedene Teile des Spektrums in dem Gesichtsfelde erscheinen. Mit der Mikrometerschraube ist eine Trommel verbunden, auf der eine Wellenlängenskala empirisch angebracht ist, die durch Einstellung des Spaltbildes auf ein Fadenkreuz eine bequeme Ablesung auf ungefähr 1 $\mu\mu$ gestattet, was für den vorliegenden Zweck vollkommen ausreichend war. Die Dispersion des benutzten Prismas war derart, daß die D-Linien deutlich getrennt erschienen.

1. Flammenspektren.

Die leitenden Gesichtspunkte lassen sich wie folgt zusammenfassen. Wenn die Emission der Bunsenflammenspektren nur eine Folge der Temperaturverhältnisse der Flamme ist, so müssen bei den verschiedensten Flammen mit gleichen Temperaturverhältnissen und bei gleichen Konzentrationen der betreffenden Stoffe die gleichen Spektren erscheinen. Wenn dagegen bei der Emission der Flammenspektren die in den Flammen erfolgenden chemischen Vorgänge eine Rolle spielen, so müssen Flammen, die zwar gleiche Temperaturverhältnisse besitzen, in denen aber der zu untersuchende Stoff verschiedenen Reaktionen unterliegt, auch verschiedene Spektren geben. Die Flammen, welche Kirchhoff und Bunsen für ihre Untersuchung verwandt haben, sind vorhin aufgezählt worden. Es handelt sich in allen Fällen um Sauerstoffflammen, und es ist schon darauf hingewiesen worden, daß gerade die in diesen Flammen besonders charakteristische Spektren gebenden Elemente, hierunter besonders die Alkalimetalle und Thallium, in ihnen zu Oxyden verbrennen müssen. Die Versuche von Kirchhoff und Bunsen lassen daher trotz ihrer nach anderer Richtung außerordentlich großen Mannigfaltigkeit keine Entscheidung zu, ob es sich bei den von ihnen beobachteten Spektren dieser Metalle um Metall- oder Oxydspektren handelt. Die nunmehr zu beschreibenden Versuche beziehen sich auf die Kohlenoxydsauerstoffflamme, in der der in den Bunsenflammen vorhandene Wasserstoff sehr weitgehend ausgeschlossen war, und auf die Chlorwasserstoffflamme, in der sich an Stelle der Oxyde die betreffenden Chloride bilden müssen.

A. Die Emissionsspektren in der trockenen Kohlenoxydflamme.

Da es aus verschiedenen Gründen von Interesse ist, zu sehen, ob der Wasserstoff bei der Emission der Bunsenflammenspektren eine Rolle spielt, so stellte ich einige Versuche in der trockenen Kohlenoxydsauerstoffflamme an. Das Kohlenoxyd wurde aus ameisensaurem Blei und konzentrierter Schwefelsäure entwickelt und durch konzentrierte Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd so weit getrocknet, daß es in trockener Luft noch eben brannte. Natrium und Kalium wurden in einem

ebenfalls getrockneten Stickstoffstrome in Messingrohren verflüchtigt und durch ein T-Stück in das Kohlenoxyd eingeleitet, kurz bevor dieses zur Verbrennung gelangte. Thallium wurde in einem Hartglasrohre direkt in dem Kohlenoxydstrome verflüchtigt, und von Rb, Cs, Li und In wurden die Chloride als Salzperlen an einem Platindraht in die Kohlenoxydflamme eingeführt. In allen Fällen ergaben sich dieselben Spektren wie in der gewöhnlichen Bunsenflamme. Da bei der getroffenen Anordnung die Konzentration des Wasserstoffs in der Kohlenoxydflamme so klein ist, daß der Wasserstoff nur noch eine katalytische Rolle spielen kann, so folgt hieraus, daß der Wasserstoff bei der Emission der Bunsenflammenspektren der obigen Elemente nicht in irgend einer quantitativen Weise mitwirken kann.

B. Die Emissionsspektren in der Chlorwasserstoffflamme.

Wasserstoff und Chlor wurden anfangs nach einem der üblichen Verfahren entwickelt und getrocknet, später aber direkt den käuflichen Bomben entnommen. Die Verbrennung der beiden Gase geschah mit Hilfe eines kleinen, aus Platin gefertigten Gebläses, wobei Wasserstoff der inneren und Chlor der äußeren Öffnung des Gebläses entströmte. Die so erzielte Chlorwasserstoffflamme ist ziemlich farblos, solange der Chlorstrom nur gerade zur Verbrennung des Wasserstoffs ausreicht. Sobald sich Chlor aber in einigem Überschuß befindet, zeigt die Flamme ein schwach kontinuierliches Spektrum von rot bis grün. Die Verbrennungswärme des Chlorknallgases ist auf die gleiche Wasserstoffmenge bezogen ungefähr 24proz. kleiner wie die des gewöhnlichen Knallgases. Die Temperatur der Chlorwasserstoffflamme entspricht somit etwa der Durchschnittstemperatur der gewöhnlichen Bunsenflamme und ist eher etwas höher als diese. In dieser Flamme habe ich das spektralanalytische Verhalten einer Reihe von Elementen untersucht, wobei sich folgende Resultate ergaben:

a) Die Alkalimetalle.

Kalium und Natrium wurden in Messingrohren im Wasserstoffstrome verdampft und gelangten mit diesem direkt zur Verbrennung mit Chlor. Diese Methode ist weit sauberer als

die Einführung von Salzperlen in die Chlorwasserstoffflamme und gab stets völlig eindeutige Resultate. Weder bei Kalium noch bei Natrium war die Anwesenheit dieser Metalle in der Chlorwasserstoffflamme durch eine spektroskopische Beobachtung des sichtbaren Spektrums in irgend einer Weise zu erkennen, außer daß vielleicht das schwache kontinuierliche Spektrum der Chlorwasserstoffflamme etwas verstärkt erschien. Daß der Wasserstoffstrom trotzdem genügend Alkalidampf mit sich führte, war leicht zu erkennen, wenn der Chlorstrom für einen Moment abgestellt wurde, so daß der Wasserstoff in freier Luft verbrannte. Die Wasserstoffflamme zeigte alsdann stets die lebhafte, den betreffenden Alkalisauerstoffflammen charakteristische Färbung. Sobald jedoch wieder hinreichend Chlor aus der Gebläseöffnung strömte, verschwanden diese Färbungen vollständig. Da die Chlorwasserstoffflamme frei an der Luft brannte, so ist bei diesen Versuchen Sauerstoff natürlich keineswegs vollständig ausgeschlossen. Die Wirkungsweise der Chlorwasserstoffflamme ist vielmehr in der Weise zu denken, daß die Metalldämpfe durch das freie Chlor so weitgehend gebunden werden, daß sich die Metalloxyde nur in so geringer Menge bilden können, daß wir das hierbei ausgesandte Licht nicht mehr wahrzunehmen vermögen. Übrigens eignen sich diese Versuche sehr gut zur Demonstration, doch darf man das Messingrohr nicht zu stark erwärmen, da sich sonst der zu reichlich mitgeführte Alkalidampf in dem Gebläse kondensiert und dieses verstopft. Man kann sich hiergegen schützen, indem man das Gebläse durch auf Asbestpapier isoliert aufgewickelte Widerstandsdrähte elektrisch bis auf Rotglut erwärmt.

Li, Rb und Cs, die ich als Metalle nicht zur Verfügung hatte, wurden als Salzperlen in Form ihrer Chloride in die Chlorwasserstoffflamme eingeführt. Im ersten Moment entstehen hierbei in der Regel, jedoch nur in schwachem Grade, die Färbungen der betreffenden Alkalisauerstoffflammen, was wohl darauf zurückzuführen ist, daß die Salze Wasserdampf oder Luft absorbiert haben. Nach diesem ersten Aufleuchten aber verschwinden die Färbungen in der Chlorwasserstoffflamme so gut wie vollständig, obwohl derselbe Platindraht in einer danebenstehenden Bunsenflamme die betreffenden Alkalifärbungen noch glänzend und deutlich

hervorzurufen vermag. Dieser Methode, die Flamme mit Metalldämpfen zu beladen, haften eine Reihe von Übelständen an, die besonders darin liegen, daß der Platindraht den Chlormantel durchbricht und die Salzperle selbst dem Strom der aufsteigenden Gase ein Hindernis entgegenstellt, wodurch sich der Sauerstoff der Luft leicht in störender Weise bemerkbar macht. Wenn man jedoch Chlor in hinreichendem Überschuß hinzuströmen läßt, so kann man auch nach dieser Methode ein praktisch vollständiges Verschwinden der Bunsenflammenspektren erzielen. Irgend ein anderes Spektrum ist aber auch bei Li, Rb und Cs in der Chlorwasserstoffflamme nicht bemerkbar, so daß somit alle Alkalimetalle in der Chlorwasserstoffflamme im sichtbaren Spektrum keine mit gewöhnlichen Hilfsmitteln erkennbaren Spektralerscheinungen geben.

b) Die Erdalkalimetalle.

Es ist schon im ersten Teile dieser Arbeit dargelegt worden, daß Mitscherlich festgestellt hat, daß die sämtlichen Halogenverbindungen der drei Erdalkalimetalle Ca, Ba und Sr besondere Spektren geben, und daß man diese Spektren erhält, wenn man die chemischen Verhältnisse der Flamme derart wählt, daß sich die betreffenden Verbindungen in ihr bilden müssen. Mitscherlich selbst hat angenäherte Zeichnungen dieser Spektren gegeben und von Lecoq de Boisbaudran ist ein Teil dieser Spektren sorgfäftig ausgemessen worden.[1]) Außerdem hat in neuester Zeit E. Wiedemann eine Arbeit über diese Spektren begonnen und schon teilweise publiziert.[2]) Lecoq hat seine Spektren in der Bunsenflamme ähnlich wie Mitscherlich selbst dargestellt. E. Wiedemann verwendet statt der Bunsenflamme den elektrischen Flammenbogen und bringt in diesen die Erdalkalimetalle mit einem Überschuß der betreffenden Ammoniumhalogenverbindungen. Da diese Arbeit noch nicht abgeschlossen ist, so habe ich vorläufig nur einen Versuch mit Calcium durchgeführt.

Metallisches Calcium wurde in einem Eisenrohr mit Hilfe eines elektrischen Ofens auf ungefähr 1250° erhitzt. Bei dieser Temperatur war das Calcium im Wasserstoffstrom hinreichend

1) l. c.

2) E. Wiedemann, Boltzmann-Festschrift p. 826. 1904.

flüchtig, um deutliche Flammenspektren zu geben. Das Platingebläse selbst mußte hierbei auf helle Rotglut erhitzt werden, da es sonst durch die sich kondensierenden Metalldämpfe verstopft wurde. Nach dieser Methode gelang es mir, das Calciumchlorydspektrum völlig frei von anderen Linien zu erhalten, was nach den anderen Methoden nicht möglich ist.

c) Thallium.

Metallisches Thallium wurde in einem Rohr aus Verbrennungsröhrenglas durch eine Bunsenflamme im Wasserstoffstrome verdampft. Der frei an der Luft verbrennende Wasserstoff gibt hierbei die grüne Thalliumlinie in glänzender Weise. Sobald man jedoch Chlor aus dem Gebläse in ausreichender Menge hinzuströmen läßt, verschwindet die Thalliumlinie vollkommen und zwar ebenso wie bei den Alkalimetallen, ohne daß irgend eine andere Linie im Gebiete des sichtbaren Spektrums bemerkbar wird. Da sich beim Thallium das Gebläse auch ohne Vorsichtsmaßregeln niemals zu verstopfen scheint, und da der spektralanalytische Nachweis des Thalliums in den Sauerstoffflammen zu den empfindlichsten gehört, so eignet sich das Thallium noch besser wie die Alkalimetalle zu einem Demonstrationsversuch, um zu zeigen, daß das Auftreten der grünen Thalliumlinie in Flammen nicht von der Gegenwart des Thalliums allein abhängt.[1])

1) Merkwürdigerweise berichtet M. E. Diacon, der, wie schon eingangs erwähnt, die Mitscherlichschen Versuche zum großen Teil wiederholt und in allem Wesentlichen bestätigt hat, über einen Versuch über das Thalliumchlorürspektrum, das von Mitscherlich selbst noch nicht untersucht worden war: „Le spectre du chlorure de thallium, ne paraît présenter aucun changement, même sous le rapport de l'intensité de la ligne verte qui la caractérise". (Ann. de Ch. et de Phys. IV. 6. p. 14). Diacon verwandte zur Erzeugung der Chloridspektren die Chlorwasserstoffflamme und führte Salze der zu untersuchenden Metalle an einen Platindraht in diese Flamme. Er hätte beim Thallium also ebenfalls ein völliges Verschwinden der grünen Linie bemerken müssen. Da die obige Notiz jedoch das einzige ist, was er über seinen Versuch mit Thallium speziell erwähnt, so ist es schwer, für sein abweichendes Resultat eine Erklärung zu finden, wenn man nicht zu der Annahme greifen will, daß er eine Thalliumsauerstoffverbindung in die Chlorwasserstoffflamme eingeführt hat. Da Diacon sich im übrigen jedoch über die Notwendigkeit des vollständigen Ausschlusses von Sauerstoff völlig klar ist, so ist diese Annahme ziemlich unwahrscheinlich.

d) Kupfer und andere Schwermetalle.

Verflüchtigt man Kupferchlorür im Wasserstoffstrom oder bringt es an einem Platindraht in die Chlorwasserstoffflamme, so erhält man einen glänzenden tiefblauen Flammenkegel, der von einem braunroten Saum umgeben ist. Bringt man in den braunroten Saum, der übrigens um so breiter wird, je mehr Chlor im Überschuß vorhanden ist, eine Wasserstoffflamme hinein, so entsteht auch hier sofort die blaue Färbung. Die gleichen Erscheinungen erhält man, wenn man statt des Kupferchlorürs einen blanken Kupferdraht in die Flamme hält, und es liegt nahe, die blaue Färbung dem Kupferchlorür und die braunrote dem Kupferchlorid zuzuschreiben. Das Licht des blauen Kegels zerfällt im Spektroskop in eine Reihe von glänzenden grünen und blauen Linien, deren Schärfe wesentlich von der Konzentration des Kupferchlorürs und auch von der Temperatur der Flamme abhängt. Der braunrote Saum gibt in dem Spektroskop nur ein diffuses Licht, in dem ich weder Linien noch Banden erkennen konnte.

Das Kupfer ist in bezug auf die Vielseitigkeit der bekannten Spektren überhaupt wohl das interessanteste Element. Ganz ähnliche Erscheinungen, wie sie soeben für die Kupferchlorspektren beschrieben wurden, erhält man auch mit Brom, Jod und Fluor, wenn man nach der Mitscherlichschen Methode in die Bunsenflamme zugleich mit dem Kupfer die freien Halogene oder ihre Ammoniumverbindungen einführt. Alle diese Kupferhalogenspektren sind äußerst glänzend, und sowohl Mitscherlich wie Diacon und Lecoq haben in den erwähnten Abhandlungen Zeichnungen von ihnen gegeben. Außer diesen Kupferhalogenspektren und dem Kupferoxydspektrum der Bunsenflamme gibt das Kupfer noch andere Flammenspektren, die durch die gleichzeitige Gegenwart von Sauerstoff und Halogenen bedingt zu sein scheinen. Ein derartiges Spektrum ist übrigens von A. Smithells näher beschrieben[1]) und von ihm als ein Beweis dafür angesehen worden, daß bei der Emission der Flammenspektren die in der Flamme erfolgenden chemischen Vorgänge eine erhebliche Rolle spielen.

---

1) A. Smithells, Phil. Mag. 39. p. 122. 1895.

Außer dem Kupfer geben nach den Untersuchungen der wiederholt genannten Forscher und nach meinen eigenen vorläufigen Versuchen von den Schwermetallen besonders noch Bi, Ni und Co in der Chlorwasserstoffflamme besondere Chloridspektren. In keinem Falle aber treten in der Chlorwasserstoffflamme dieselben Spektren wie in der gewöhnlichen Bunsenflamme auf.

C. Über die Emissionszentren der Spektren in der Bunsen- und in der Chlorwasserstoffflamme.

Wir sehen aus obiger Zusammenstellung, daß alle bisher untersuchten Elemente in der Bunsenflamme und in der Chlorwasserstoffflamme vollständig verschiedene Spektralerscheinungen geben. Es fragt sich nun, wie sich dieses Ergebnis mit der Auffassung von Kirchhoff und Bunsen verträgt, daß die freien Metalldämpfe selbst die Emissionszentren der Flammenspektren darstellen. Weitgehende Temperaturverschiedenheiten zwischen beiden Flammen, die etwa zur Emission verschiedener Spektren führen könnten, sind nicht vorhanden, da die Chlorwasserstoffflamme eine Temperatur hat, die der der gewöhnlichen Bunsenflamme ungefähr gleich ist. Man könnte dann daran denken, daß die Konzentration der freien Metalldämpfe in der Chlorwasserstoffflamme ungeheuer viel kleiner wäre wie in der Bunsenflamme. Doch ist eine so weitgehende Verschiedenheit der Dissoziationen in beiden Flammen völlig unwahrscheinlich. In bezug auf die Alkalimetalle ist sogar eine Verschiedenheit im entgegengesetzten Sinne zu vermuten, da die Alkalichloride ihrem chemischen Verhalten nach bei gleichen Temperaturen wahrscheinlich beträchtlich stärker dissoziiert sind, wie die betreffenden Alkalioxyde. Überdies zeigen auch die im folgenden Abschnitt wiedergegebenen vergleichenden Messungen der Leitfähigkeiten der mit Alkalidämpfen beladenen Bunsen- und Chlorwasserstoffflamme, daß in ihnen sehr ähnliche Dissoziationsverhältnisse vorhanden sind.

Es scheint somit, daß es nicht möglich ist, die Kirchhoff-Bunsensche Ansicht über die Emissionszentren der Flammenspektren mit den vorstehenden Versuchen in Einklang zu bringen. Da nun aus diesen Versuchen hervorgeht, daß die einzelnen Elemente in allen Flammen, in denen sie verschiedene

Verbindungen eingehen, auch verschiedene Spektren geben, während sie in Flammen, in denen sich die gleichen Verbindungen bilden, wie z. B. in allen Sauerstoffflammen die Oxyde, dieselben Spektren liefern, so scheint mir nur die Auffassung übrig zu bleiben, daß die bis jetzt betrachteten Flammenspektren in allen Fällen Verbindungsspektren darstellen.

Durch diese Auffassung wird auch ein eigenartiges Mißverhältnis beseitigt, daß nämlich nach der früheren Auffassung nur die Metalle, nicht aber auch die Metalloide eigene Flammenspektren gaben. Weiter erfahren nach dieser Auffassung auch unsere spektralanalytischen Schlüsse über das Vorhandensein von Elementen auf anderen Himmelskörpern eine ziemlich weitgehende Änderung, da wir z. B. aus der Koinzidenz von Linien im Sonnenspektrum mit den *D*-Linien nicht nur wie bisher auf das Vorhandensein von Natrium auf der Sonne, sondern auf das gleichzeitige Vorkommen von Natrium und Sauerstoff schließen müssen.

D. Über die Leitfähigkeit der Gase der Kohlenoxyd-, der Bunsen- und der Chlorwasserstoffflamme.

Da die Leitfähigkeiten der Flammengase einen ungefähren Schluß auf die Größe der in ihnen herrschenden Dissoziationen zulassen, so habe ich vergleichende Messungen der Leitfähigkeiten in der trockenen Kohlenoxyd-, der gewöhnlichen Bunsen- und der Chlorwasserstoffflamme angestellt. Zwei Platinschleifen von ungefähr 1 cm Durchmesser wurden in einem Abstand von 1,5 cm in die Flammen eingeführt und zwar so, daß die Drähte in allen Flammen dem Augenscheine nach gleiche, etwa der mittleren Rotglut entsprechende Temperaturen annahmen. Da ich Wasserdampf ausschließen mußte, so konnten die Flammen nicht durch einen Zerstäuber mit Salzdämpfen gespeist werden. Ich habe daher die Chlorverbindungen der betreffenden Metalle, es wurden Li, Sr und Cu verwandt, an Platindrähten in die Flamme eingeführt. Nach dieser Methode ist es natürlich nicht möglich, konstante Salzkonzentrationen in den Flammen zu erhalten, womit auch gesagt ist, daß die folgenden Messungen nur einen qualitativen Schluß zulassen. Bei einer angelegten Spannung von 6 Volt wurden folgende in willkürlichen Maßeinheiten angegebenen Stromwerte als Durchnitt erhalten:

	Kohlenoxyd-flamme	Bunsen-flamme	Chlorwasserstoff-flamme
ohne Salz	ca. 1	ca. 1	ca. 1
LiCl	>180	>180	>180
$SrCl_2$	90	80	70
CuCl	2,5	2,5	2

Diese Messungen zeigen deutlich, daß in den drei Flammen angenähert gleiche Dissoziationsverhältnisse vorhanden sind. Außerdem aber können wir aus ihnen noch zwei weitere Schlüsse ziehen. Aus der großen Leitfähigkeit der trockenen Kohlenoxydflamme folgt, daß der Wasserstoff und somit auch die Möglichkeit der Bildung von Hydroxylionen bei der Leitfähigkeit der Flammen keinen entscheidenden Einfluß ausübt. Dann zeigen die Tatsachen, daß Lithiumchlorid der Chlorwasserstoffflamme eine große Leitfähigkeit erteilt, ohne sie zugleich zum Leuchten zu veranlassen, während Kupferchlorür ihr zwar ein großes Leucht- aber nur ein kleines Leitvermögen erteilt, das zwischen der Leuchtfähigkeit der Flammengase und ihrer Leitfähigkeit keine Parallelität vorhanden ist, wie sie sonst wohl vermutet wurde.[1])

Die Zahlen der obigen Tabelle wurden mit reinen Platinelektroden erhalten. Calciumoxyd, das an die Elektroden gebracht wird, erhöht die Leitfähigkeiten aller drei Flammen bedeutend und um ungefähr die gleichen Beträge. Bei der Chlorwasserstoffflamme nimmt die Leitfähigkeit jedoch nach einiger Zeit wieder ab, weil sich das relativ leicht flüchtige Calciumchlorid bildet.

1) Diese Vermutung wurde in letzter Zeit durch eine Arbeit von F. L. Tufts gestützt (Phys. Zeitschr. 5. p. 157. 1904). Tufts arbeitete mit Leuchtgasflammen, die durch einen Zerstäuber mit den Chloriden von Natrium, Lithium und Calcium gespeist wurden und maß die Änderungen der Leucht- und Leitfähigkeiten dieser Flammen, die beim Einführen von Chloroformdämpfen auftraten. Er hat bei diesen Messungen jedoch nicht berücksichtigt, daß durch das Einführen von Chloroformdämpfen die Flammentemperatur und hiermit auch die Leitfähigkeit der Flammengase beträchtlich herabgedrückt wird. Seine Messungen bedürfen daher einer Korrektur, durch welche die bei Natrium und Lithium gefundene Parallelität zwischen den Änderungen der Leucht- und der Leitfähigkeit wahrscheinlich wieder verwischt wird. Bei den Calciumsalzen, bei denen die Chloroformdämpfe ein verstärktes Auftreten des Calciumchloridspektrums bewirken, wurde eine solche Parallelität übrigens nicht gefunden.

E. Einige Bemerkungen über andere Flammen.

Es ist nun von großem Interesse, außer mit den Sauerstoff- und den Chlorflammen noch mit anderen Flammen zu arbeiten; doch ist die Auswahl ziemlich beschränkt. Wasserstoff und Jod vereinigen sich bei keiner Temperatur unter Flammenbildung. Bei Wasserstoff und Brom kann man eine Feuererscheinung erhalten, wenn man die beiden Gase bis auf etwa 500° vorwärmt, doch ist es Diacon[1]) trotz der Vorwärmung nicht gelungen, eine für sich brennende Bromwasserstoffflamme herzustellen. Anders ist es mit Fluor- und Wasserstoff, die sich äußerst intensiv miteinander vereinen. Und da die Verbindungswärme von Wasserstoff und Fluor noch bedeutend größer ist wie die von Wasserstoff und Sauerstoff, so würde eine Fluorwasserstoffflamme eine noch höhere Temperatur besitzen, wie die Knallgasflamme. Ein Arbeiten in einer Nichtsauerstoffflamme von einer derartig hohen Temperatur hat aber aus folgenden Gründen ein ganz besonderes Interesse. Unsere bisherigen Ausführungen beziehen sich auf die Spektren, die in der gewöhnlichen Bunsenflamme auftreten. Hierher gehört bei Na allein die doppelte *D*-Linie und bei K die beiden bekannten Doppellinien im ultraroten und im violetten Teil des Spektrums. In der weit heißeren reinen Knallgasflamme werden nun außer diesen Linien noch andere sichtbar, von denen einige, die man aus diesem Grunde zu besonderen Nebenserien rechnet, in kaum einem Zusammenhang mit den obigen Hauptlinien zu stehen scheinen. Es fragt sich nun, welches die Emissionszentren dieser Nebenlinien sind. Zu Beginn dieses Abschnittes haben wir darauf hingewiesen, daß Spektren, die von den glühenden Metalldämpfen selbst emittiert werden, in allen Flammen von gleichen Temperaturverhältnissen auftreten müssen, während Spektren, die von sich bildenden Verbindungen herrühren, natürlich nur in solchen Flammen auftreten können, in denen die Möglichkeit der Bildung dieser Verbindungen vorliegt. Versuche in der Fluorwasserstoffflamme vermögen daher die Entscheidung zu liefern, ob die Emissionszentren der Nebenserien ebenso wie die Hauptserien in den Oxyden oder aber in den freien Alkalimetallen selbst zu suchen sind, und ich

1) l. c.

hoffe, daß es mir in absehbarer Zeit möglich sein wird, derartige Versuche auszuführen. Nach den weiter unten beschriebenen Versuchen ist es wahrscheinlich, daß die Nebenserien von K und Na von den Metallen selbst herrühren, und weil somit verschiedene Ursachen für die Emission der Spektrallinien eines Elementes vorzuliegen scheinen, würden weitere Versuche zur Entscheidung dieser Frage von größtem Werte sein.

2. Einige Versuche über Absorptionsspektren.

Da nach den vorstehenden Darlegungen die Bunsenflammenspektren von den Oxyden herrühren, so müßten nach dem Kirchhoffschen Gesetze die Oxyde für diese Linien ein besonderes Absorptionsvermögen besitzen, während für die Halogenverbindungen der betreffenden Metalle gegen diese Linien nur ein normales Absorptionsvermögen zu erwarten wäre. Ebenso müßten die verschiedenen Oxyde eines Metalles verschiedene Absorptionsspektren zeigen, so daß man hieraus erkennen könnte, welchen Oxydationsstufen die einzelnen Linien der Flammenspektren zuzuschreiben sind.[1]) Die Versuche, die ich in dieser Richtung angestellt habe, sind bisher ohne Resultat verlaufen. Da die Alkalioxyde schwer flüchtig sind, so verwandte ich die leichter flüchtigen Thalliumverbindungen. Ein 55 cm langes und 3,5 cm weites Porzellanrohr, das an den Enden durch auf durchbohrte Tonstopfen aufgekittete kleine Fensterchen verschlossen werden konnte, wurde durch einen elektrischen Widerstandsofen bis auf ungefähr 1250° erhitzt. Durch die Kleinheit der Fensterchen und durch in das Rohr eingeschobene Blenden aus durchbohrten Tonzylindern wurde es erreicht, daß Strahlen von den Rohrwandungen nicht in das Gesichtsfeld des Spektroskopes fallen konnten. Bei unbeschicktem Rohre blieb das Gesichtsfeld dunkel. Sobald jedoch Thallo- oder Thallioxyd oder Thalliumfluorür in das Rohr gebracht wurden, hellte sich das Gesichtsfeld auf, und es wurde ein kontinuierliches Emissionsspektrum sichtbar, das umso deutlicher war, je flüchtiger die verwandten Verbindungen waren.

1) Der einzige Schluß, den man hierüber bisher machen kann, ist der, daß die Spektren der einzelnen Verbindungen um so weniger Liniencharakter tragen, je komplizierter diese zusammengesetzt sind. Die Spektren des CuCl und des $CuCl_2$ bilden für diesen Schluß ein vorzügliches Beispiel.

Wurde ein Lichtstrahl durch die erhitzten Dämpfe geschickt, so war in Absorption ebenfalls nur ein kontinuierliches Spektrum erkennbar, welche Thalliumverbindungen sich auch in dem Rohre befanden. Eine befriedigende Erklärung dieser Ergebnisse vermag ich vorläufig nicht zu geben und sollen die Versuche fortgesetzt werden. Es sei nur noch erwähnt, daß ich bei dieser Gelegenheit die schon vorhin erörterte Pringsheimsche Beobachtung bestätigen konnte, daß nämlich die grüne Thalliumlinie sowohl in Emission wie in Absorption sofort bemerkbar wird, sobald sich chemische Vorgänge in dem Rohre abspielen.

3. Spektren durch elektrische Erregung.

a) Bei elektrolytischer Stromleitung.

Wenn man Kupferchlorür oder Bromür in einem genügend evakuierten Hartglasrohre mit Außenelektroden hinreichend erhitzt und Entladungen durch das Rohr gehen läßt, so beobachtet man dieselben Spektren, die in Flammen auftreten, in denen sich die betreffenden Verbindungen bilden. Es ist daher naheliegend, anzunehmen, daß die Verbindungsdämpfe den Strom elektrolytisch leiten. Ob das Leuchten nur beim Aufhören der Stromstöße durch Wiedervereinigung der durch den Strom getrennten Atome stattfindet, oder ob auch während des Stromstoßes selbst Lichtemission stattfindet, habe ich nicht näher untersucht. Da bei der Stromleitung in Gasen Beschleunigungen auftreten, so wäre letzteres durchaus nicht ausgeschlossen. Versuche, die in einem Rohre mit Innenelektroden unter Benutzung einer Influenzmaschine an Stelle des Induktoriums angestellt wurden, ergaben, daß das Leuchten nicht ausblieb, was freilich auch in Schwankungen der Stromstärke seine Ursache haben konnte.

Die nach dieser Methode erhaltenen Verbindungsspektren des Kupferchlorürs und des Kupferbromürs zeichnen sich durch große Schärfe aus. Wenn man freilich das Rohr nicht genügend evakuiert, so daß noch Luft in größerer Konzentration vorhanden ist, so tritt beim Kupferchlorür an Stelle der tiefblauen Färbung des Kupferchlorürs dieselbe grüne Färbung auf, die sich bildet, wenn man Kupferchlorür in eine Sauerstoffflamme bringt. Bei meinen Versuchen blieb das Versuchs-

rohr daher in der Regel während der ganzen Versuchsdauer an einer Ölluftpumpe angeschlossen. Versucht man übrigens nach dieser Methode das Kupferchloridspektrum zu erhalten, so erhält man, ähnlich wie in der Chlorwasserstoffflamme, eine braunrote Färbung, die hier freilich mit der blauen des Kupferchlorürs vermischt ist.

Diese Methode Verbindungsspektren zu erhalten, ist in mancher Beziehung bequemer wie die Verwendung hierzu geeigneter Flammen. Ich habe daher noch einmal nach dieser Methode versucht, ob sich nicht von den Halogenverbindungen der Alkalimetalle und des Thalliums doch noch irgend ein sichtbares Spektrum auffinden ließ. Ich habe folgende Verbindungen untersucht: NaCl, NaF, Na_2O, KCl, TlCl, TlBr, TlJ, TlF, Tl_2O und Tl_2O_3.

Doch habe ich in Übereinstimmung mit der spektroskopischen Untersuchung solcher Flammen, in denen sich diese Verbindungen bilden, in keinem Falle eine den Halogenverbindungen dieser Metalle zugehörige Linie bemerken können. Bei Verwendung von Calciumchlorid, das freilich in einem Quarzrohr durch ein Gebläse erhitzt werden mußte, um einen hinreichenden Dampfdruck zu geben, konnte ich dagegen deutlich die Calciumchloridlinien beobachten, wobei freilich nach kurzer Zeit andere Linien störend bemerkbar wurden. Dieser Versuch ist übrigens nicht zur Wiederholung zu empfehlen, da das Quarzrohr hierbei unter Bildung von Calciumoxyd erheblich angegriffen wird. Um deutliche Spektren zu geben, müssen die Verbindungen je nach ihrer Flüchtigkeit verschieden stark erhitzt werden, und im allgemeinen lassen sich mit den flüchtigeren Verbindungen stets die deutlicheren Spektren erhalten.

Über die Versuche mit den Natrium-, Kalium- und Thalliumverbindungen ist im einzelnen noch folgendes zu erwähnen. Die Oxydlinien dieser Elemente sind in allen Fällen deutlich sichtbar, was sich bei der überaus großen Empfindlichkeit dieser spektralanalytischen Reaktionen leicht dadurch erklären läßt, daß trotz des Evakuierens die Konzentration des Sauerstoffs in den Röhren noch eine hinreichend große ist, um Oxydbildungen zu veranlassen. Es kommt noch hinzu, daß bei den notwendigen ziemlich hohen Temperaturen eine langsame Reaktion mit den Glaswandungen unvermeidlich ist. Wenn man ohne gleich-

zeitige Erwärmung Entladungen durch das Rohr gehen läßt, so nehmen die Alkalisalze bekanntlich eine dunkle Färbung an. Beim Erwärmen verschwindet diese Färbung. Die Erklärung liegt in folgendem. Unter dem Einfluß der elektrischen Entladungen erleiden die Salze eine teilweise Zersetzung. Während aber die gasförmigen Halogene in das Vakuum entweichen, bleiben die bei gewöhnlicher Temperatur noch nicht merklich flüchtigen Alkalimetalle zurück und veranlassen die dunkle Färbung. Beim Erwärmen verdampfen dann die Alkalimetalle, wodurch die dunkle Färbung wieder verschwindet. [1]) Darauf, daß die Halogene in das Vakuum entweichen und von der Pumpe entfernt werden, während die Alkalimetalle zum großen Teil in dem Rohr zurückbleiben, ist es wohl auch zurückzuführen, daß bei den angestellten Versuchen die Linien der freien Halogene kaum merklich werden, während die der freien Alkalimetalle stets mit größter Deutlichkeit auftreten. Die Luftlinien sind in der Regel bemerkbar; sie treten jedoch um so mehr zurück, je größer der Dampfdruck der benutzten Verbindungen ist, je mehr also die Dämpfe dieser die Stromleitung übernehmen.

Bei Verwendung der Halogenverbindungen waren bei Kalium und Natrium neben den Hauptserien auch die Linien der Nebenserien mit großer Deutlichkeit sichtbar, und beim Thallium ebenso außer der grünen Oxydlinie auch die zahlreichen Linien, die sonst nur im Funken zwischen Thalliumelektroden auftreten. [2]) Bei Verwendung der verschiedenen Halogenverbindungen treten hierbei stets dieselben Spektren auf. Die einzelnen der verwandten Halogenverbindungen können daher im sichtbaren Spektrum keine eigenen Linien besitzen, und die erhaltenen Spektren können daher nur von den sich stets bildenden Oxyden oder von den Metallen selbst herrühren.

Bei Verwendung der Oxyde dieser Elemente konnte ich übrigens nur die Oxydlinien allein erkennen, die mit größter

1) Über die chemischen Wirkungen der elektrischen Entladungen auf Salze siehe z. B. Winkelmann, Handbuch der Physik, Bd. V. p. 653. 1905. Über die Ursache der Färbung der Alkalisalze siehe Siedentopf, Ultramikroskopische Untersuchungen über Steinsalzfärbungen. Physik. Zeitschr. 6. p. 855. 1905. An beiden Stellen auch weitere Literaturangaben.

2) Über das Funkenspektrum des Thalliums siehe z. B. den Atlas der Emissionsspektren von Hagenbach u. Konen, Jena 1905.

Deutlichkeit sichtbar waren. Man könnte daran denken, daß die bei den Oxyden ja sicher vorhandene größere Konzentration des Sauerstoffs nur das Erscheinen der Oxydlinien zuläßt. Aber es kommt auch hinzu, daß die Oxyde zugleich die am wenigsten flüchtigen der benutzten Verbindungen sind, wodurch auch die Konzentration der freien Metalle eine kleinere blieb wie bei den anderen Verbindungen. Da jedoch auch bei dem schwer flüchtigen Natriumfluorid die Linien der Nebenserien neben der D-Linie vollständig deutlich sichtbar sind, so glaube ich, daß die größere Konzentration des Sauerstoffs doch nicht ohne Einfluß ist auf das Zurückbleiben der Nebenserien bei vorstehenden Versuchen.

b) Bei metallischer Leitung.

Ich versuchte nun analog den Quecksilbervakuumlampen Natrimu-, Kalium- und Thalliumvakuumlampen herzustellen. Bei den Metallvakuumlampen wird die elektrische Stromleitung durch die Dämpfe der betreffenden Metalle selbst vermittelt, und es bestand somit die Hoffnung, daß sich bei derartigen Lampen Bedingungen erhalten ließen, bei denen ausschließlich die Metalldämpfe selbst zur Lichtemission veranlaßt würden. Zahlreiche Versuche, derartige Lampen in der gewöhnlichen Weise mit Innenelektroden herzustellen, führten jedoch zu keinem Resultat. Quarzglas, das Stark und Küch[1]) bei anderen Metallen mit großem Nutzen zur Herstellung von Vakuumlampen benutzt hatten, konnte nicht verwandt werden, da die Kieselsäure sowohl von den Alkalimetallen wie von Thallium stark reduziert wird. Verbrennungsröhrenglas ist gegen reduzierende Substanzen sehr viel widerstandsfähiger wie Quarz; aber es zeigt den großen Nachteil, daß es viel leichter springt, und hieran sind alle meine bisherigen Versuche, die obigen Metallampen mit Innenelektroden zu erhalten, gescheitert. Bei Verwendung von Außenelektroden, bei denen sich natürlich zum Betrieb der Lampen nur Wechselstrom verwenden läßt, lassen sich dagegen in Hartglasröhren Natrium- und Kaliumvakuumlampen sehr leicht herstellen.

Bei Thallium ist dies dagegen nicht möglich, weil das Verbrennungsröhrenglas schon zusammenfällt, lange bevor das

1) Stark u. Küch, Physik. Zeitschr. 6. p. 438. 1905.

Thallium einen hinreichenden Dampfdruck erreicht hat. Nur die grüne Thalliumlinie erscheint bei diesen Versuchen schon bei relativ niedrigen Temperaturen, was übrigens bei der unvermeidlichen Anwesenheit von Sauerstoff dadurch erklärlich ist, daß die Thalliumsauerstoffverbindungen weit flüchtiger sind, wie das Metall selbst. Die zahlreichen Funkenlinien des Thalliums jedoch sind auch bei den höchsten Temperaturen, die das Verbrennungsröhrenglas zuläßt, kaum wahrnehmbar. Dies Ergebnis ist insofern sehr interessant, als diese Linien bei Verwendung der Thalliumhalogenverbindungen, wie wir vorhin gezeigt haben, in glänzender Weise sichtbar sind. Wir müssen also hieraus schließen, daß wir bei Verwendung von Thalliumhalogenen und besonders des sehr leichtflüchtigen Thalliumfluorids unter dem Einfluß der elektrischen Entladungen bei der gleichen Temperatur eine höhere Konzentration des freien Thalliums in der Gasphase erhalten können, als bei Verwendung von metallischem Thallium. Daß es sich hierbei nicht um Gleichgewichtsverhältnisse handeln kann, ist natürlich selbstverständlich.

Bei den nach dieser Methode hergestellten Natriumlampen treten sowohl die Haupt- wie die Nebenserien des Natriums in glänzender Weise auf. Bei den Kaliumlampen sind dagegen nur die Linien der Nebenserien vorhanden, und sowohl von der roten wie von der violetten Linie der Hauptserie habe ich trotz mehrfach wiederholter Versuche niemals auch nur eine Spur zu erkennen vermocht. Die Natriumlampe gibt ein glänzendes grünlichgelbes Licht. Die Farbe der Kaliumlampe hängt sehr von dem Dampfdruck des Kaliums ab und variiert von einem braunroten bis zu einem gelblichgrünen Ton. Auch die Schärfe der Kaliumlinien ist stark von dem Dampfdruck des Kaliums abhängig, und man kann deutlich beobachten, daß die Linien mit zunehmendem Druck unscharf und verbreitert werden. Beim Natrium wurde eine derartige Abhängigkeit der Schärfe der Linien von der Konzentration des Natriumdampfes bisher nicht beobachtet, was wohl darauf zurückzuführen ist, daß Natrium einen beträchtlich geringeren Dampfdruck als Kalium besitzt.

Die Linien der Hauptserie des Kaliums, die in der Bunsenflamme ausschließlich sichtbar sind, sind also in dem Spektrum

der Kaliumvakuumlampe nicht wahrnehmbar; während umgekehrt die Nebenserien in diesem mit größter Deutlichkeit vorhanden sind. Hieraus geht hervor, daß die Haupt- und die Nebenserien des Kaliums verschiedene Entstehungsursachen besitzen, und im Zusammenhang mit den vorhergehenden Versuchen ist es sehr wahrscheinlich, daß die Hauptserien des Kaliums Oxydlinien, die Nebenserien dagegen Metallinien darstellen.

Es fragt sich alsdann jedoch, weshalb in dem Spektrum der Natriumvakuumlampe außer den Linien der Nebenserien auch die der Hauptserie und zwar, wie bemerkt werden muß, mit größter, die der Nebenserien noch übertreffender Deutlichkeit vorhanden sind. Es kommen hierbei folgende Momente in Betracht. Erstens die weit größere Empfindlichkeit der Natrium- gegenüber der Kaliumsauerstoffflammenreaktion, und zweitens, und das scheint mir das Ausschlaggebende zu sein, die geringere Flüchtigkeit des metallischen Natriums gegenüber dem metallischen Kalium bei wahrscheinlich ungefähr gleicher Flüchtigkeit der Oxyde beider Metalle. Der Schluß auf die Flüchtigkeit der Oxyde stützt sich darauf, daß die Kalium- und Natriumverbindungen in ihrer Mehrzahl ungefähr gleiche Schmelzpunkte besitzen.[1]) Daß das metallische Natrium einen viel geringeren Dampfdruck besitzt, als das metallische Kalium, konnte ich bei meinen Versuchen leicht daran erkennen, daß bei der Natriumröhre eine viel höhere Temperatur nötig war, wie bei einer Kaliumröhre, um eine gleiche Form der Entladung zu erzielen.[2]) In der Natriumröhre wird also das Verhältnis der Oxyd- zu der Metallkonzentration für das deutliche Auftreten der Oxydlinien viel günstiger sein, wie in der Kaliumröhre. Mir scheint somit das Auftreten der *D*-Linie in der Natriumvakuumlampe doch mit der Auffassung verträglich zu

1) Landolt u. Börnstein, phys. chem. Tab. 3. Aufl. 1905.

2) Daß Natrium einen weit geringeren Dampfdruck wie Kalium besitzt, wird auch sehr anschaulich durch einen von N. E. Diacon herrührenden Versuch illustriert (Compt. rend. 55. p. 334. 1862). Wenn man nämlich Wasserstoff über ein in einem Rohr erhitztes Gemisch von Kalium und Natrium leitet, so erhält man beim Verbrennen des Wasserstoffs im Anfang nur die Kaliumlinien und erst später die Natriumlinien. Über die angewandten Mengenverhältnisse beider Metalle ist an der genannten Stelle leider nichts Näheres gesagt, doch wir werden wohl annehmen können, daß ungefähr gleiche Mengen verwandt wurden.

sein, daß die Nebenserien von K und Na von den Metallen selbst, die Hauptserien aber von ihren Oxyden herrühren. Zugunsten dieser Auffassung spricht auch eine Beobachtung von Lenard[1]), daß im Alkaliflammenbogen die Nebenserien bevorzugt von dem Inneren, die Hauptserien dagegen bevorzugt von dem Mantel des Bogens emittiert werden, was wir darauf zurückführen würden, dass die Konzentration des Sauerstoffs im Mantel eine weit größere wie im Innern des Bogens ist.

Die in dieser Arbeit zusammengestellten Versuche verfolgten in erster Linie den Zweck, einen Überblick über die Entstehungsursachen der Spektren zu erhalten, und sollen die Versuche sowohl mit anderen Elementen, wie auch besonders nach der quantitativen Seite hin fortgesetzt werden.

III.

Thermodynamisches.

Nach dem Vorgange von Kirchhoff und Bunsen wurden die Spektralerscheinungen allgemein als Temperaturstrahlung angesehen, bis besonders Pringsheim[2]) hiergegen Bedenken erhob, weil vergleichende Messungen mit der Strahlung des schwarzen Körpers nach seiner Ansicht zu dem Resultat führen, daß alle ausgesprochen selektiven Spektralerscheinungen Abweichungen von den Kirchhoffschen Strahlungsgesetzen aufweisen, die bei reiner Temperaturstrahlung nicht vorhanden sein dürften. Pringsheim stellte daher die Ansicht auf, daß es sich bei den ausgesprochen selektiven Spektralerscheinungen nicht um eine Temperaturstrahlung, sondern um eine Strahlung handele, die in sich in jedem einzelnen Falle auf bestimmte Vorgänge zurückführen lasse. Zu dieser Anschauung wollen wir im folgenden Stellung nehmen. Es mag gestattet sein, hierbei den Gedankengang wiederzugeben, der mich zu dieser Arbeit veranlaßt hat. Da diese Gedanken in ihrem Ausgangspunkte auf ein heute noch strittiges Gebiet übergehen, so mag vorweg bemerkt werden, daß ich mir sehr wohl bewußt bin, daß die eventuelle Richtigkeit der sich ergebenden Folgerungen nicht unbedingt für die Richtigkeit des Ausgangspunktes sprechen muß, da man auch

1) Lenard, Ann. d. Phys. 17. p. 197. 1905.
2) l. c.

auf Grund einer falschen Theorie unter Umständen zu richtigen Folgerungen gelangen kann. Da man jedoch eine Theorie stets für diskutabel zu halten pflegt, wenn sie ein gewisses heuristisches Prinzip in sich birgt, so hoffe ich, daß die weiteren Ausführungen es gerechtfertigt erscheinen lassen, wenn ich den von mir eingeschlagenen Gedankengang unverändert wiedergebe.

Der Ausgangspunkt liegt auf dem scheinbar sehr abseits stehendem Gebiete der Elektrochemie, und es handelt sich um die Feststellung der Bedingungen, die das Gleichgewicht darstellen zwischen einem elektrochemischen Ion in der Flüssigkeitsphase und dem zugehörigen neutralen Atom in der koexistierenden Gasphase, also z. B. zwischen den Natriumionen in einer wässerigen Lösung und dem in der koexistierenden Gasphase in einer gewissen endlichen Konzentration befindlichen neutralen Natriumdampf. Nach der heute herrschenden Auffassung ist dieses Gleichgewicht durch zwei Faktoren bedingt, nämlich durch das Verhältnis der Konzentrationen des betreffenden Stoffes in beiden Phasen und durch seine Affinität zu der elektrischen Ladung, die er nach der heutigen Auffassung als Ion in der Lösung besitzt. Es ist jedoch bisher kein Beweis erbracht worden, daß eine solche Affinität zu einer elektrischen Ladung wirklich vorhanden ist, und ich habe a. a. O.[1]) darauf hingewiesen, daß die Annahme einer solchen Affinität zur Erklärung des gesamten Tatsacheninhaltes der Elektrochemie durchaus nicht notwendig ist. Es scheinen vielmehr die quantitativen Verhältnisse, soweit sie sich bis heute übersehen lassen, dafür zu sprechen, daß dieses Gleichgewicht einzig und allein durch die Konzentrationsverhältnisse in beiden Phasen bestimmt und daher vollständig durch das Henrysche Gesetz dargestellt wird.

Wenn dies aber der Fall wäre, und es ist zum mindesten keine Tatsache bekannt, die gegen eine solche Möglichkeit spräche, so würden hieraus drei wichtige Folgerungen resultieren. Erstens, daß es sich bei den Vorgängen in galvanischen Elementen um eine direkte Äußerung der freien Energie eines chemischen Vorganges als elektromagnetische handelt, und zweitens, daß die elektrochemischen Vorgänge von gewöhn-

1) Ann. d. Phys. **17.** p. 285 u. 332. 1905; Zeitschr. f. Elektrochemie **11.** p. 496. 1905.

lichen chemischen Vorgängen, z. B. den Verbrennungsvorgängen gasförmiger Stoffe im wesentlichen nur dadurch unterschieden sind, daß die letzteren irreversibel und ungeordnet, die ersteren aber reversibel und in einer gewissen durch das elektrolytische Lösungsmittel bedingten Ordnung verlaufen, die sich äußerlich dadurch kennzeichnet, daß an den beiden Elektroden äquivalente Mengen der miteinander reagierenden Stoffe in Lösung gehen oder abgeschieden werden. Aus diesen beiden Folgerungen ergibt sich als dritte, daß sich auch die freie Energie gewöhnlicher chemischer Vorgänge direkt als elektromagnetische äußern kann, wobei jedoch die elektromagnetische Energie entsprechend dem ungeordneten Charakter dieser Vorgänge nicht in der geordneten Form des elektrischen Stromes, sondern nur ungeordnet als elektromagnetische Strahlung erfolgen kann, jedoch ebenfalls in arbeitsfähiger Form, d. h. in der Weise, daß einem jeden bestimmten Vorgange bestimmte elektromagnetische Strahlen entsprechen.[1])

Diese drei Folgerungen lassen sich nun dahin zusammenfassen, daß ein jeder chemischer Vorgang der Änderung seiner freien Energie äquivalent arbeitsfähige elektromagnetische Energie erzeugt, und daß es nur von den äußeren Bedingungen des räumlichen und zeitlichen Verlaufes des chemischen Vorganges abhängt, ob sich die elektromagnetische Energie als elektrischer Strom oder als elektromagnetische Strahlung äußert. Eine solche Auffassung hat übrigens schon in verschiedener Fassung ihre Vorgänger gehabt. So hat man in der Mitte des vorigen Jahrhunderts die Ansicht vertreten, daß die chemische und

---

1) Nach dieser Auffassung bestehen zwischen den elektrochemischen und den gewöhnlichen chemischen Vorgängen keine prinzipiellen, sondern nur graduelle Unterschiede in der äußeren Form, in der die Vorgänge verlaufen. Die absolute Ordnung oder Unordnung eines chemischen Vorganges wird natürlich nur im Grenzfalle erreicht, und es wird sich in der Regel um Fälle handeln, die bis zu einem gewissen Prozentsatz geordnet, zum anderen aber ungeordnet verlaufen. Doch ist z. B. der eine dieser Grenzfälle bei den gewöhnlichen galvanischen Elementen mit wässerigem Lösungsmittel mit großer und der andere bei den Flammen verbrennender Gase mit ziemlicher Annäherung erreicht. Bezüglich der Flammengase sei nur daran erinnert, daß auch bei ihnen eine gewisse Leitfähigkeit vorhanden ist, und daß in den Flammen auch Potentialdifferenzen zwischen dem oxydierenden Mantel und dem reduzierenden Inneren auftreten.

elektrische Energie identisch seien, wofür man später auch die Formulierung gewählt hat, daß die chemischen Verwandtschaftskräfte elektrischer Natur seien. Ebenso sieht man leicht, daß auch sehr nahe Beziehungen zur modernen Elektronentheorie vorhanden sind. Ein weiteres Eingehen auf diese Zusammenhänge würde an dieser Stelle jedoch zu weit vom eigentlichen Thema abführen.

Wenn im vorstehenden eine Strahlung bestimmter Wellenlänge oder eine selektive Strahlung kurzweg als arbeitsfähige Strahlung oder als eine Strahlung freier Energie bezeichnet ist, so liegt diesem weiter die Überlegung zugrunde, daß es nach dem zweiten Hauptsatze möglich ist, ein System, das aus einem Zustande unter Abgabe einer bestimmten Menge freier Energie in einen zweiten übergegangen ist, durch Zuführung der gleichen Menge freier Energie in den ersten Zustand zurückzuversetzen, und daß ein System, das im schwingenden Zustande bestimmte Schwingungen aussendet, nach allgemeinen Resonnanzbedingungen die gleichen Schwingungen im ruhenden Zustande absorbieren kann. Da nun nach dem Kirchhoffschen Gesetze ein jedes System die Strahlen, die es bevorzugt emittiert, auch bevorzugt absorbiert, so wäre eine solche Rückverwandlung durchaus nicht unwahrscheinlich, wenn es möglich wäre, die nach Erhöhung der freien Energie des Systems sofort einsetzende Emission zu verhindern. Da letzteres praktisch nicht möglich ist, ist die Wiederherstellung des Ausgangszustandes nicht zu realisieren. Von diesem Gesichtspunkte ist die obige Auffassung der selektiven als einer arbeitsfähigen Strahlung anfechtbar. Ihre Berechtigung würde sich jedoch auch ohne einen solchen praktischen Beweis der reversiblen Umkehr erbringen lassen, wenn der Nachweis erbracht würde, daß die selektive Strahlung, die ein System aussendet, während es eine bestimmte Zustandsänderung erleidet, tatsächlich der veränderten freien Energie des Systems äquivalent ist. Ein solcher Nachweis wäre mit ziemlichen Schwierigkeiten verknüpft, ohne daß er jedoch undurchführbar erschiene.

Im Gegensatz zu dieser arbeitsfähigen selektiven Strahlung, die sich in jedem einzelnen Falle auf bestimmte Vorgänge zurückführen lassen müßte, die eine Änderung der freien Energie des Systems bedingen, würde die kontinuierliche Strahlung als

reine Temperaturstrahlung stehen, die stets von solchen Systemen ausgesandt werden müßte, die nur auf Grund zugeführter Wärme ausstrahlen und die während der Ausstrahlung keine Änderung ihrer freien Energie erleiden.

Bei kinetischer Betrachtungsweise kann man sich den Unterschied zwischen der sog. Chemiluminiszenz und der reinen Temperaturstrahlung ungefähr in folgender Weise plausibel machen. In chemischen Systemen, die sich im Gleichgewicht befinden, werden alle einzelnen Vorgänge in positivem und in negativem Sinne stets äquivalent verlaufen, d. h. z. B. daß in jedem Zeitmomente gleichviel Moleküle einer Verbindung zerfallen und wieder entstehen. In solchen Systemen wird daher die Maxwell-Boltzmannsche Geschwindigkeitsverteilung der Moleküle vorhanden sein und auch während der Ausstrahlung erhalten bleiben. In Systemen, in denen kein Gleichgewicht vorhanden ist, werden dagegen, um bei dem Beispiel zu bleiben, daß der mögliche chemische Vorgang in der Bildung oder der Dissoziation einer Verbindung besteht, entweder mehr Moleküle zerfallen als entstehen, oder mehr entstehen als zerfallen. In derartigen Systemen kann daher keine Maxwell-Boltzmannsche Geschwindigkeitsverteilung der Moleküle vorhanden sein, sondern die Bewegungen werden stets bis zu einem gewissen Grade und in einem gewissen Sinne gleichförmig und geordnet verlaufen, und auf derartig geordnete Vorgänge würden wir das Auftreten selektiver Spektralerscheinungen zurückzuführen haben.

Es fragt sich nun, wie diese theoretischen Überlegungen sich zu den bekannten experimentellen Tatsachen verhalten, d. h. ob es möglich ist, einerseits darzutun, daß alle selektiven Spektralerscheinungen mit irgendwelchen bestimmten Vorgängen, die einer Änderung der freien Energie entsprechen, ursächlich verknüpft sind und andererseits zu zeigen, daß Systeme, in denen keine bestimmten Vorgänge erfolgen, auch nur kontinuierliche Spektralerscheinungen zeigen. Bevor wir zur Prüfung der Tatsachen übergehen, sei nur noch bemerkt, daß es von diesen Gesichtspunkten aus natürlich keinen Widerspruch in sich schließt, wenn ein System bei einer gegebenen Temperatur ein kontinuierliches Spektrum emittiert, obwohl es bei derselben Temperatur selektiv absorbiert. Wir würden

dann nur erwarten, daß das Emissionsspektrum eine reine Temperaturstrahlung ist, d. h. daß sich das System während der Ausstrahlung dauernd im chemischen Gleichgewicht befindet und keine Änderung seiner freien Energie erleidet, und daß dem selektiven Absorptionsspektrum im Gegensatz hierzu eine Störung des Gleichgewichtes und damit eine Zunahme der freien Energie des Systems entspricht. Wenn derartige Vorgänge übrigens nicht möglich wären, so wären photochemische Prozesse nur als katalytische Beschleunigungen freiwillig verlaufender Vorgänge, nicht aber als Umwandlungen von Strahlungsenergie in chemische Energie denkbar. Einer praktischen Aufspeicherung der Strahlungsenergie auf photochemischem Wege stehen allerdings große Schwierigkeiten entgegen, die besonders darin liegen, daß ein jedes System, dessen freie Energie durch Strahlungsabsorption vermehrt ist, das Bestreben hat, unter Abgabe der aufgenommenen freien Energie in den Gleichgewichtszustand zurückzukehren, indem es die absorbierte Strahlung wieder emittiert. Wäre es möglich, diese Emissionsvorgänge zu verhindern, so würde eine Aufspeicherung von Strahlungsenergie durch photochemische Prozesse unbegrenzt möglich sein. Vor der Hand ist jedoch keine besondere Aussicht vorhanden, daß sich die Rückemission in bestimmten Fällen wirklich verhindern ließe.

Wenn wir nun ganz allgemein die Vorgänge betrachten, die eine Änderung der freien Energie eines Systemes bedingen, und die somit als Ursache selektiver Spektralerscheinungen in Frage kommen könnten, so können wir sie in zwei Gruppen teilen. Nämlich in solche, die zwischen zwei oder mehreren Atomen oder Molekülen verschiedener oder desselben Stoffes stattfinden, und die den Gegenstand der chemischen Verwandtschaftslehre bilden, und in solche, welche die inneren Umwandlungen eines einzelnen Stoffes betreffen, über die wir aber bisher kaum etwas Näheres wissen. Wir würden daher im folgenden den Nachweis führen müssen, daß Systeme, in denen sich während der Strahlenemission oder -absorption einer dieser beiden Typen von Vorgängen abspielt, stets selektive Spektralerscheinungen zeigen, und daß Systeme, in denen derartige Vorgänge nicht erfolgen, nur kontinuierliche Spektralerscheinungen geben.

Von diesen Überlegungen ausgehend, habe ich seinerzeit

zunächst die Untersuchung der Flammenspektren begonnen. Die Vorgänge, die in den Flammen die Hauptrolle spielen, sind Affinitätsvorgänge, und ich erkannte bald die Möglichkeit, daß die Bunsenflammenspektren in Oxydbildungen ihre Ursache haben konnten. Die Entscheidung über diese Möglichkeit mußten Versuche in Flammen bringen, in denen die Bildung der Oxyde ausgeschlossen war, und es ist im vorstehenden gezeigt worden, daß je nach den in den verschiedenen Flammen eintretenden verschiedenen Verbindungsvorgängen auch verschiedene Spektren erscheinen.

Neben diesen Affinitätsvorgängen können in den Flammen auch innere Umwandlungsvorgänge einzelner Elemente eine Rolle spielen, die wir uns wahrscheinlich als Umwandlungen zwischen mehreren Wertigkeitsstufen desselben Elementes vorstellen können. Das Auftreten solcher innerer Umwandlungen in einer Flamme wird um so mehr begünstigt, je größer die Temperaturdifferenzen in den einzelnen Flammen sind, und je größere Temperaturschwankungen somit ein Atom in der Zeit erleidet, in der es von den Flammengasen durch die verschiedenen Verbrennungszonen geführt wird. Bei gleicher äußerer Gestalt der einzelnen Flammen und gleicher Geschwindigkeit der Flammengase wachsen diese Temperaturdifferenzen zugleich mit der Maximaltemperatur, die in diesen Flammen erreicht wird. Daher werden Spektrallinien, die durch innere Umwandlungen einzelner Elemente verursacht werden, in den heißesten Flammen am leichtesten bemerkbar sein. Wir haben es vorhin wahrscheinlich gemacht, daß die Nebenserien der Alkalimetalle, die in der reinen Knallgasflamme bemerkbar werden, von den freien Alkalimetallen selbst herrühren. Wir können also auch hier zeigen, daß diese Spektrallinien gerade unter den Bedingungen auftreten, die für den Eintritt derartiger innerer Umwandlungen der Elemente die günstigsten sind.

Was die elektrisch erregten Spektren anbetrifft, so können wir auf elektrischem Wege ebenso wie auch durch alle anderen Methoden nur gasförmige Stoffe zur Emission ausgesprochen selektiver Spektren veranlassen. Da nun die Stromleitung in Gasen stets ein irreversibler Prozeß ist, so können wir ganz allgemein sagen, daß unter den Bedingungen, die zur Emission dieser Spektren führen, stets Vorgänge vor-

handen sind, die unter Abgabe freier Energie verlaufen. Es ist weiter offensichtlich, daß es keinen Sinn hat, den in Geisslerrohren leuchtenden Gasen eine bestimmte Temperatur zuzuschreiben oder bei ihnen von einem Temperaturleuchten zu reden; denn da die einzelnen Moleküle durch die elektrischen Impulse einseitig gerichtete Beschleunigungen erfahren, so können diese Gase in keinem Falle eine ungeordnete Temperaturbewegung ausführen. Wir können nun annehmen, daß die die Stromleitung in den einzelnen Stoffen vermittelnden Vorgänge unabhängig von ihrem Aggregatzustande sind, und gelangen somit zu dem Schlusse, daß diese Vorgänge nur dann Strahlenemission veranlassen, wenn sie irreversibel erfolgen, wie es wohl bei gasförmigen, nicht aber bei festen Stoffen der Fall ist. Wir haben vorhin bei den elektrisch erregten Spektren die beiden Fälle der elektrolytischen und der metallischen Stromleitung unterschieden, und es ist wohl wahrscheinlich, daß die Strahlenemission im ersteren Falle durch Affinitäts- im letzteren durch Umwandlungsvorgänge verursacht wird.

Wir sehen somit, daß die Methoden, die wir zur Erzeugung selektiver Spektren kennen, stets derart sind, daß bei ihnen freiwillig verlaufende Vorgänge nach einem der beiden obigen Typen erfolgen. Und wir wollen nunmehr zu zeigen versuchen, daß umgekehrt auch alle die Methoden, bei denen der Eintritt freiwillig verlaufender Vorgänge ausgeschlossen ist, bei denen ein Stoff daher nur auf Grund zugeführter Wärme Licht ausstrahlen kann, stets nur zur Emission kontinuierlicher Spektren führen. Um derartige Bedingungen zu realisieren, muß man dafür sorgen, daß erstens das Hinzudringen fremder Stoffe, die zu dauernden Reaktionen Anlaß geben könnten, ausgeschlossen ist, und daß zweitens das ganze System, dessen Strahlenemission man beobachtet, eine gleichförmige Temperatur besitzt, da Temperaturdifferenzen, die in einem System vorhanden sind, stets Vorgänge veranlassen, die unter Abgabe freier Energie erfolgen.

Am günstigsten liegen die Bedingungen für die Realisierung einer reinen Temperaturstrahlung, wenn man die betreffenden Stoffe in einem abgeschlossenen Rohr auf eine hinreichend hohe Temperatur erhitzt. Da man den Sauerstoff jedoch nicht vollständig ausschließen kann, so führt diese

Methode bei Stoffen, wie den Alkalimetallen, die sehr lebhaft mit dem Sauerstoff reagieren, nicht ohne weiteres zu einem Resultat, das als reines Temperaturspektrum angesehen werden kann. Pringsheim hat nach dieser Methode jedoch von glühendem Lithiumdampf trotzdem ein vollständig kontinuierliches Spektrum erhalten,[1]) und Evershed konnte bei Natriumdampf ebenfalls ein kontinuierliches Spektrum beobachten, in dem sich freilich die *D*-Linien deutlich abhoben.[2]) Bei Stoffen, die mit dem Sauerstoff weniger lebhaft reagieren, fällt diese Zweideutigkeit jedoch fort, und Evershed[3]) hat gefunden, daß Jod, Brom, Chlor, Schwefel, Selen und Arsen, die in abgeschlossenen Rohren erhitzt wurden, kontinuierliche Spektren ergaben.[4])

Während diese Resultate unsere Erwartungen vollständig bestätigen, liegen in der Literatur noch zwei andere Arbeiten vor, die unter anderem von H. Kayser in seinem wertvollen Handbuche der Spektroskopie als Beweise dafür angesehen werden daß auch reine Temperaturstrahlung zu selektiven Spektren führen kann. Die eine Arbeit rührt von H. Konen her und bezieht sich auf das Emissionsspektrum des Joddampfes.[5]) Konen berichtet in dieser Arbeit: „Das Leuchten des Joddampfes beginnt bei etwa 550°, um so stärker, je dichter der Dampf; dann freilich mit kontinuierlichem Lichte. Banden sind nur bei Dichten unterhalb 1,4 (bez. auf Luft) zu bemerken und, da dann die Intensität des Spektrums sehr gering ist, sehr schwer zu sehen.“ Photographische Aufnahmen waren der Lichtschwäche wegen nicht möglich. Gegen die getroffene Versuchsanordnung läßt sich schwer etwas sagen; und auch das Resultat, daß bei größeren Dichten ein kontinuierliches Spektrum emittiert wird, ließe sich dahin deuten, daß mit zunehmenden Dichten allgemein eine Tendenz zur Ausbildung

1) E. Pringsheim, Wied. Ann. **49.** p. 354. 1893.

2) J. Evershed, Phil. Mag. **39.** p. 460. 1895.

3) J. Evershed, l. c.

4) In Absorption liefert die Mehrzahl dieser Stoffe ein ausgesprochen selektives Spektrum. Daß in dieser Verschiedenheit der Emissions- und Absorptionsspektren kein Widerspruch gegen das Kirchhoffsche Gesetz zu liegen braucht, wenn nämlich beiden Spektren verschiedene Vorgänge entsprechen, ist schon vorhin dargelegt worden,

5) H. Konen, Wied. Ann. **65.** p. 279ff. 1898.

kontinuierlicher Spektren vorhanden ist. Trotzdem kann ich mich nur schwer entschließen, in dieser doch immerhin ziemlich subtilen Beobachtung einen bindenden Beweis für die Möglichkeit einer selektiven Temperaturstrahlung zu sehen.

Die andere Arbeit, auf die bisher auch wohl allgemein das größere Gewicht gelegt wurde, betrifft die Untersuchungen von Paschen über die Emissionsspektren von Kohlensäure und Wasserdampf.[1]) Die Gase wurden bei diesen Versuchen durch eine erhitzte Platinspirale geschickt, und die Beobachtung des Emissionsspektrums unmittelbar nach dem Ausströmen aus der Spirale vorgenommen. Nach den Angaben von Paschen selbst waren bei dieser Anordnung in der beobachteten, der Höhe des Spaltes entsprechenden Gasschicht sehr beträchtliche Temperaturdifferenzen vorhanden, die bei der angewandten höchsten Temperatur bis zu 500° betrugen. Mit derartigen Temperaturdifferenzen aber sind bei Kohlensäure und Wasserdampf chemische Umsetzungen natürlich unvermeidlich verbunden. Es wäre daher sehr interessant, das Aussehen der bei sorgfältiger Vermeidung chemischer Umsetzungen beobachteten Spektren dieser beiden Gase kennen zu lernen, da sich erst dann zeigen könnte, wie weit es sich bei den Paschenschen Messungen um reine Temperaturstrahlung bezw. um Chemilumineszenz handelt.

Alles in allem scheint somit die Ansicht nicht unberechtigt zu sein, daß sich die selektiven Emissions- und Absorptionsspektren stets als Folgen von Vorgängen werden nachweisen lassen, die unter Abgabe bez. Aufnahme von freier Energie verlaufen. Die Bedingungen, unter denen Stoffe zur Lichtemission gelangen, sind freilich im allgemeinen nicht derart, daß entweder nur Temperaturstrahlung oder nur Chemilumineszenz stattfindet, sondern in der Regel wird es sich, wie auch bei den Flammen um eine gemischte Strahlung handeln. Daher wird es auch in vielen Fällen schwierig sein, anzugeben, welcher Teil der Strahlung auf die eine oder die andere Ursache zurückzuführen ist. Eine scharfe Grenze zwischen reiner Temperaturstrahlung und Chemilumineszenz aber wird sich auch aus dem Grunde nur äußerst schwierig ziehen lassen,

1) F. Paschen, Wied. Ann. 50. p. 409. 1893; 51. p. 1. 1894; 52. p. 209. 1894.

weil einerseits Temperaturdifferenzen in dem lichtemittierenden System in der Regel vorhanden sind, und diese ja stets den Ablauf irreversibler Vorgänge mit sich bringen und somit indirekt Chemilumineszenz veranlassen, und weil andererseits die chemischen Prozesse in der Regel unter Wärmeentwickelung verlaufen und dadurch indirekt Temperaturstrahlung veranlassen.

Zum Schluß seien ohne weiteren Kommentar noch einige wenige der bekannten Beobachtungen zusammengestellt, die zugunsten der im vorstehenden entwickelten Anschauung sprechen. Das Emissionsspektrum der Kohlenoxydflamme entspricht genau dem Absorptionsspektrum, das Kohlendioxyd bei gewöhnlicher Temperatur zeigt.[1]) Schwefeldampf absorbiert bei niederen Temperaturen kontinuierlich, bei höheren Temperaturen, und zwar in den Gebieten, in denen sich die Dampfdichte stark zu ändern beginnt, tritt jedoch ein Bandenspektrum auf.[2]) Ein ähnliches Verhalten zeigt das Absorptionsspektrum des Joddampfes: bei 15° sind noch keine Banden zu sehen; bei höherer Temperatur treten sie auf, um bei noch höherer zu verschwinden (nach Konen beginnt dieses oberhalb 700°), und ganz kontinuierliche Absorption zu hinterlassen.[3]) Von den organischen Stoffen zeigen fast ausnahmslos nur diejenigen ein selektives Absorptionsvermögen, bei denen sich tautomere Umwandlungen entweder experimentell nachweisen lassen oder ihrer chemischen Konstitution nach doch wenigstens wahrscheinlich sind. Diese Regel ist so weitgehend, daß man vom chemischen Standpunkte in dem Vorhandensein selektiver Absorptionsspektren direkt einen Beweis für die Möglichkeit tautomerer Formen sieht.[4]) Und in neuester Zeit ist gezeigt worden, daß das selektive Absorptionsvermögen von sich umwandelnden tautomeren Stoffen mit der sich in der Zeiteinheit umwandelnden Menge zunimmt, woraus direkt folgt, daß die selektive Absorption von den chemischen Vorgängen herrührt.[5])

---

1) K. Angström, Wied. Ann. **36.** p. 715. 1889.
2) D. Gernez, Compt. rend. **74.** p. 803. 1872.
3) Vgl. H. Kayser, Handbuch der Spektroskopie, **3.** p. 325. 1905.
4) Kayser, l. c. **3.** p. 200.
5) Baly u. Desch, Journ. Chem. Soc. **85.** p. 1029. 1904.

Zusammenfassung.

I. Historisches.

Kirchhoff und Bunsen haben ausschließlich in Sauerstoffflammen gearbeitet. Ihre Versuche führen daher nicht zu dem eindeutigen Resultat, daß die sogenannten Bunsenflammenspektren Metallspektren sind, sondern sie lassen die Möglichkeit offen, daß diese Spektren Oxydspektren darstellen. Mitscherlich wird durch seine Versuche zur Erzeugung der Chloridspektren auf diese Möglichkeit aufmerksam. Bezüglich der Alkalimetalle entscheidet er sich jedoch auf Grund einiger besonderer Versuche, die wir freilich nicht als beweisend ansehen können, zugunsten der Kirchhoff-Bunsenschen Ansicht, die dann bis heute die herrschende geblieben ist.

II. Experimentelles.

1. In der praktisch wasserstofffreien Kohlenoxyd-Sauerstoffflamme treten dieselben Spektren auf wie in der wasserstoffreichen Bunsenflamme. Hieraus folgt, daß dem Wasserstoff oder der Hydroxylgruppe bei der Entstehung der Bunsenflammenspektren keine quantitativ mitwirkende Rolle zukommen kann.

2. In der Chlorwasserstoffflamme zeigt kein Metall dasselbe Spektrum wie in der ungefähr gleichtemperierten Bunsenflamme. Die Alkalimetalle und Thallium geben in ihr überhaupt kein sichtbares Spektrum, während die Erdalkalimetalle, Kupfer und andere Schwermetalle in dieser Flamme besondere, für die Kombination Metall-Chlorflamme charakteristische Spektren geben.

3. Vergleichende Messungen der Leit- und Leuchtfähigkeiten, welche der trockenen Kohlenoxyd-Sauerstoff-, der Bunsen- und der Chlorwasserstoffflamme durch Lithium-, Strontium- und Kupfersalze erteilt werden, zeigen, daß in allen drei Flammen ungefähr gleiche Dissoziationsverhältnisse vorhanden sind, und daß zwischen dem Leit- und Leuchtvermögen dieser Flammen keine Parallelität besteht.

4. Einige Versuche, von verdampften Verbindungen Absorptionsspektren zu erhalten, führten bisher zu keinem Resultat.

5. Die Kupferchlorür- oder -bromürspektren, das Calciumchlorid- oder andere Verbindungsspektren kann man auch erhalten, wenn man diese Salze in einem Geisslerrohr hinreichend erwärmt und elektrische Entladungen durch das Rohr gehen läßt. Von den Halogenverbindungen der Alkalimetalle und des Thalliums lassen sich in Übereinstimmung mit den Versuchen in der Chlorwasserstoffflamme auch nach dieser Methode keine sichtbaren, diesen Verbindungen angehörige Spektren erhalten.

6. Um reine Metallspektren der Alkalimetalle zu erhalten, wurden von Natrium und Kalium sog. Vakuumlampen hergestellt. Bei der Kaliumlampe bleiben die Linien der Hauptserie aus, während die der Nebenserie deutlich sichtbar sind. Bei der Natriumlampe treten dagegen sowohl die Linien der Hauptserie wie die der Nebenserien mit großer Intensität auf. Das verschiedene Verhalten der beiden Lampen läßt sich darauf zurückführen, daß zum Betrieb der Natriumlampe eine beträchtlich höhere Temperatur erforderlich ist, wie zum Betrieb der Kaliumlampe, und daß hierdurch die absolute Konzentration des Natriumoxyds in der Natriumlampe eine größere wie des Kaliumoxyds in der Kaliumlampe ist, wodurch das Auftreten der Oxydlinien in der Natriumlampe stark begünstigt ist.

7. Alles in allem machen diese Versuche es wahrscheinlich, daß die Hauptserien von K und Na und die grüne Linie des Thalliums Oxydspektren, die Nebenserien von K und Na, sowie die Funkenlinien des Thalliums dagegen Metallinien darstellen. Eine solche Auffassung findet auch eine Stütze in der Lenardschen Arbeit über die Emissionszentren der Alkalispektren.

III. Thermodynamisches.

Es wurde dargelegt, daß sich die selektiven Emissions- und Absorptionsspektren als Folgen von Vorgängen auffassen lassen, welche unter Abgabe bez. Aufnahme von freier Energie verlaufen, und es wurde gezeigt, daß die bisher bekannten Tatsachen sich fast ausnahmslos in guter Übereinstimmung mit dieser Auffassung befinden.

Zum Schluß dieser Arbeit danke ich Hrn. Prof. Des Coudres herzlichst für das stete fördernde Interesse, das er mir schon seit langem bei meinen Arbeiten entgegengebracht hat, und für die vielen Anregungen, die ich schon während meiner Studentenzeit und in verstärktem Maße in den letzten Jahren von ihm empfangen habe. Ebenso danke ich Hrn. Prof. Wiener für das freundliche Interesse, das er an dieser Arbeit genommen, und für seine liebenswürdige Bereitwilligkeit, mit der er mir besonders während der ersten Zeit der Neugründung des theoretisch-physikalischen Institutes die Apparate seines Institutes zur Verfügung gestellt hat.

Leipzig, theoret.-physik. Institut, 2. Februar 1906.

(Eingegangen 7. Februar 1906.)