

416.
Ret. 37
H. 69.
r. 2
MÉMOIRES
DE
L'ACADÉMIE IMPÉRIALE DES SCIENCES DE ST.-PÉTERSBOURG, VII^E SÉRIE.
TOME XXX, N^o 7.

UNTERSUCHUNGEN
ÜBER
DAS ZWEITE SPECTRUM DES WASSERSTOFFS

von
Dr. B. Hasselberg.

Avec 1 planche.

(Lu le 13 Avril 1882.)

ST.-PÉTERSBOURG, 1882.

Commissionnaires de l'Académie Impériale des sciences:

à St.-Petersbourg:
MM. Eggers et C^{ie} et J. Glasounof;

à Riga:
M. N. Kymmel;

à Leipzig:
Voss' Sortiment (G. Haessel).

Prix: 30 Kop. = 1 Mrk.

1820

H. 69

MÉMOIRES
DE
L'ACADÉMIE IMPÉRIALE DES SCIENCES DE ST.-PÉTERSBOURG, VII^E SÉRIE.
TOME XXX, N^o 7.

UNTERSUCHUNGEN

ÜBER

DAS ZWEITE SPECTRUM DES WASSERSTOFFS

von

Dr. B. Hasselberg.

Avec 1 planche.

(Lu le 13 Avril 1882.)

ST.-PÉTERSBOURG, 1882.

Commissionnaires de l'Académie Impériale des sciences:

à St.-Petersbourg:
MM. Eggers et C^{ie} et J. Glasounof;

à Riga:
M. N. Kymmel;

à Leipzig:
Voss' Sortiment (G. Haessel).

Prix: 30 Kop. = 1 Mrk.

Juin, 1882.

Imprimé par ordre de l'Académie Impériale des sciences.

C. Vessélofsky, Secrétaire perpétuel.

Imprimerie de l'Académie Impériale des sciences.

(Vass.-Ostr., 9 ligne, № 12.)

In ihrer berühmten Abhandlung: «On the spectra of ignited gases and vapours etc.»¹⁾ haben Plücker und Hittorf zum ersten Mal der merkwürdigen Liniensysteme Erwähnung gethan, welche beim Durchgange des elektrischen Stromes in mit Wasserstoff unter geringem Drucke gefüllten Röhren neben den charakteristischen Linien H_α , H_β , H_γ und H_δ dieses Gases fast immer erscheinen, und welche von ihnen als ein zweites Spectrum des Wasserstoffs bezeichnet wurden. Diese Liniengruppen, die über das ganze Spectrum von H_α bis H_γ vertheilt sind, aber in der Umgebung von D besonders hell und charakteristisch auftreten, sind später der Gegenstand mehrfacher Untersuchungen gewesen, namentlich um die Frage nach ihrem Ursprunge näher zu entscheiden, da die Ansicht der Entdecker in dieser Beziehung durch spätere Versuche in Zweifel gezogen war. Der Erfolg dieser Untersuchungen ist nun allerdings nicht besonders befriedigend gewesen, da noch in diesem Augenblicke die Frage kaum als erledigt angesehen werden kann; im Gegentheil stehen unter den Spectroskopisten diesen Punkt betreffend zwei Ansichten einander gegenüber, von denen die *erste*, durch Plücker, Hittorf und Wüllner vertreten, die fraglichen Linien als ein dem Wasserstoff bei niedriger Temperatur zukommendes Spectrum bezeichnet, während die *zweite*, von Berthelot, Ångström, Salet und neuerdings Ciamician repräsentirt, in dem Acetylen den Träger dieser Strahlungen sucht. Dieser Umstand dürfte, bei der grossen Bedeutung, welche an eine genaue Kenntniss der Spectralverhältnisse gerade dieses Gases geknüpft ist, als ein genügender Grund zu erneuertem Studium desselben angesehen werden können, um so mehr als dadurch Gelegenheit geboten wird, von dem Spectrum eine genauere Beschreibung zu geben, als diejenigen, über welche die spectroscopische Literatur bis jetzt verfügt, und welche keineswegs geeignet sind, von demselben eine auch nur einigermaßen befriedigende Vorstellung zu gewähren. Es ist in der That befremdend, dass für die exacte Kenntniss eines Gegenstandes, welcher zu so vielfacher Discussion Veranlassung gegeben hat, im Grossen und Ganzen so wenig gethan worden ist, und ich möchte sogar geneigt sein,

1) Phil. Trans. 1864.

Mémoires de l'Acad. Imp. des sciences, VII^{me} Série.

gerade in diesem Umstande den Grund zu mehr als einer der in dieser Beziehung noch bestehenden Divergenzen zu erblicken. Eine möglichst vollständige Untersuchung des Spectrums, so wie es unter verschiedenen Umständen erscheint, wird demnach meiner Meinung nach, nicht nur eine Lücke in der Spectroskopie des Gases ausfüllen, sondern auch die Beantwortung der Frage nach dem Ursprunge desselben in nicht unwesentlichem Maasse erleichtern. Um dies näher zu zeigen, werde ich zuerst und ehe ich zu meinen eigenen Versuchen übergehe, den über das Spectrum bis jetzt veröffentlichten Untersuchungen hier eine eingehende Besprechung widmen.

Wie schon erwähnt, findet sich die erste Beschreibung des Spectrums in der oben genannten Abhandlung von Plücker und Hittorf. Dieselbe giebt in kurzen Worten die Haupteigenschaften desselben so exact an, wie es ohne Messungen und Zeichnungen überhaupt möglich sein dürfte, und zeigt vor Allem, dass die später entstandene Bezeichnung des Spectrums als eines Bandenspectrums des Wasserstoffs von derselben Kategorie wie diejenigen des Stickstoffs, Schwefels u. s. w. als eine durchaus unzulässige zu betrachten ist. Es heisst nämlich wörtlich¹⁾: «Even in the old spectral tubes enclosing highly rarefied hydrogen, the ground, from which the three characteristic lines rise, did not appear always of the same darkness; in some instances new bright lines appeared, especially in the neighbourhood of the sodium-line. In resuming the subject, we pointed out the existence of a *new hydrogen-spectrum*, corresponding to a lower temperature, but having no resemblance at all to the spectra of the first order of nitrogen, sulphur etc. In this spectrum, of a peculiar character, if fully developed, we observe a great number of well-defined bright lines, almost too numerous to count and represent by an engraving, but brilliant enough to be examined at a magnifying power of 72, after the light has passed through four prisms.» — Man sieht hieraus, dass das Spectrum einen von den gewöhnlichen Bandenspectra ganz verschiedenen Charakter trägt, und zwar lässt sich unter Anwendung genügend kräftiger Beobachtungsmittel im ganzen Bereich desselben keine einzige Bande beobachten, die von derselben Natur wäre, wie diejenigen Streifen, welche die s. g. Spectra erster Ordnung anderer Gase kennzeichnen. Im Gegentheil besteht das Spectrum aus lauter scharfen, ohne jede gesetzmässige Anordnung auf einem schwach erleuchteten Hintergrunde vertheilten Linien, die sich der äusseren Erscheinung nach bis auf die Intensität in keiner Weise von den vier charakteristischen Linien des Wasserstoffs unterscheiden.

Wenn demnach nur das Aussehen des Spectrums in Betracht gezogen wird, so ist, wie man findet, gar kein Grund vorhanden, dasselbe als ein besonderes Wasserstoffspectrum von den vier Linien $H_\alpha \dots H_\delta$ zu trennen, vielmehr wäre es, vorausgesetzt dass die Identität des Ursprungs definitiv nachgewiesen werden kann, am einfachsten für den Wasserstoff nur ein einziges, aus allen diesen Linien und den Linien $H_\alpha \dots H_\delta$ bestehendes Linienspectrum anzunehmen. Diese Auffassung würde, den Verhältnissen bei anderen Gasen mit doppelten

1) a. a. O. p. 22.

Spectra gegenüber auch durch den Umstand eine gewisse Berechtigung finden, dass beim Wasserstoff die beiden Spectra fast immer zusammen auftreten, während sonst die Erscheinung des einen Spectrums, wenn nicht das Verschwinden, so doch das mehr oder weniger vollständige Zurücktreten des zweiten herbeiführt. Man erinnere sich z. B. an das Verhalten einer mit Stickstoff von wechselndem Druck gefüllten Röhre. So lange der Druck klein ist, oder in der Strombahn keine Funkenstrecke sich befindet, erscheint bekanntlich das Bandenspectrum ganz rein, während bei Erhöhung des Druckes oder durch Einschaltung einer Funkenstrecke dies Spectrum dem Linienspectrum Platz macht. Zwischen diesen beiden Fällen giebt es stets einen Uebergangspunkt, bei dem zwischen den beiden Spectra gewissermassen ein Conflict stattfindet, indem bald das eine, bald das andere Spectrum theilweise aufblitzt; in voller Entwicklung findet man aber dieselben nie gleichzeitig vorhanden. Obgleich nun diese Verhältnisse sich beim Wasserstoff im Allgemeinen etwas anders gestalten, so lässt sich jedoch auch dann eine, durch die Verschiedenheit der Temperaturen, unter denen die beiden Spectra auftreten, begründete Unterscheidung derselben von einander motiviren; schon Plücker hat gezeigt, dass in weiten Röhren, wo die Entladungstemperatur jedenfalls kleiner als in Capillarröhren ausfällt, von den Hauptlinien des Wasserstoffs nur H_β erscheint, während vom zweiten Spectrum die Gruppen im Roth und Orange noch sehr deutlich sich beobachten lassen. Andererseits lässt sich durch Einschaltung äusserer Funkenstrecken oder Leydner Flaschen auch bei grossen Verdünnungen das zweite Spectrum vollständig beseitigen, während die charakteristischen Linien dabei ein mehr oder weniger verbreitertes und verschwommenes Aussehen annehmen. Da nun diese Anordnung mit einer Vergrösserung des Potentials der sich in jeder Entladung ausgleichenden Electricitätsmenge verknüpft ist, so ist dabei auch das mechanische Aequivalent der Entladung grösser und die Temperatur in Folge dessen höher. Die Verbreiterung der Linien ist demnach nur als Folge dieser Temperaturerhöhung anzusehen¹⁾, und wenn durch Steigerung des Druckes dieselbe Erscheinung hervorgerufen wird, so ist dies nur deshalb der Fall, weil dadurch ein grösseres Potential erfordert wird, um die Entladung überhaupt einzuleiten.

Wendet man als Electricitätsquelle statt des Inductoriums die Influenzmaschine an, so lässt sich, wie E. Wiedemann gezeigt hat²⁾, bei dem dabei stattfindenden, einfacheren Verlauf der Entladung durch successive Vergrösserung der eingeschalteten Funkenstrecke die Trennung der beiden Spectra von einander viel deutlicher erreichen, als es bei dem mehr complicirten Vorgange der Entladung der Inductionsrolle möglich ist. — Das bei keiner oder nur kleiner Funkenstrecke allein auftretende zweite Spectrum wird nämlich bei Vergrösserung des letzteren allmählich dunkler, während die charakteristischen Linien immer deutlicher zum Vorschein kommen, bis schliesslich bei einem gewissen Werth der Funkenstrecke das zweite Spectrum fast plötzlich verschwindet. Diese Verhältnisse sind gerade ge-

1) Vergl. Salet: Sur les spectres des Métalloïdes. Belgique, 3. Ser., T. I N° 3. 1881.

Paris 1872, p. 17. — Fievez: Bull. de l'Académie de

2) Wiedemann's Ann. Bd. X 1880, p. 202.

eignet, die Erscheinungen beim Inductorium anschaulicher zu machen. Da nämlich, wegen der nur allmählich vor sich gehenden Zuströmung der Electricität zu den Electroden, jede Oeffnung oder Schliessung des inducirenden Stroms neben der Hauptentladung eine ganze Reihe schwächerer Partialentladungen bewirkt, so ist es wahrscheinlich, dass das zweite Spectrum diesen letzteren Entladungen seine Entstehung verdankt, während die mit grösserem Potential begabte erste einleitende Entladung die charakteristischen Linien hervorruft. In stärker evacuirten Röhren, wo der Widerstand noch nicht eine genügende Grösse erreicht, um den schwächeren Partialentladungen den Durchgang zu versagen, müssen demnach beide Spectra gleichzeitig erscheinen, während bei allmählicher Steigerung des Druckes schliesslich ein Moment eintritt, wo nur die Hauptentladung und das derselben entsprechende, aus den Hauptlinien $H_\alpha \dots H_\delta$ bestehende Spectrum zu Stande kommt. Wenn dem so ist, so muss auch in einer und derselben Röhre bei allmählich zunehmender Verdünnung, unter Anwendung verschieden starker Ströme, derjenige Druck, bei dem das zweite Spectrum sich zu zeigen anfängt, um so grösser sein, je grösser die Stromintensität, und demzufolge das Potential der Partialentladungen ist. Dies wird auch durch den Versuch bestätigt. Als ich nämlich durch eine mit Wasserstoff gefüllte Röhre einmal den Inductionsstrom einer grossen durch 5 Bunsen'sche Elemente erregten Rolle, dann aber denjenigen eines kleinen Inductoriums gehen liess, so erschienen bei nach und nach vor sich gehender Verdünnung des Gases die ersten Spuren des zweiten Spectrums bei Drucken, welche resp. etwa 22 und 2 bis 3 Mill. betrugen.

Diese Anschauungen über den Zusammenhang zwischen dem Vorgange der Entladung und der Natur der Spectralerscheinungen sind schon früher von Ångström¹⁾ ausgesprochen worden, und zwar auf Grund von Beobachtungen des Bildes der Röhren in einem rotirenden Spiegel. Wenn man nun aber, statt wie gewöhnlich das Rohr selbst, das Spectrum in dieser Weise beobachtete, so würde man, wie es scheint, ein noch schärferes Criterium der Zulässigkeit der obigen Ansicht erhalten können, als das bis jetzt Mitgetheilte gestattet. Sind nämlich die drei charakteristischen Linien ausschliesslich auf die momentan verlaufende Hauptentladung, die Liniensysteme des zweiten Spectrums aber auf die, eine messbare Zeit andauernde Reihe von Partialentladungen zurückzuführen, so müssen im rotirenden Spiegel die ersteren als isolirte Linien auf einem durch die letzteren gebildeten, continuirlichen Hintergrunde erscheinen. So einfach dieser Versuch nun, theoretisch genommen, auch erscheinen mag, so stösst jedoch, wegen der geringen Lichtstärke des Spectrums, die praktische Ausführung desselben auf erhebliche Schwierigkeiten, und meine in dieser Richtung angestellten Versuche haben in Folge dessen zu keinem unzweideutigen Resultat geführt.

Aus ihren Versuchen mit weiten Röhren zogen Plücker und Hittorf in Bezug auf den Ursprung des zweiten Spectrums den Schluss, dass dasselbe ebenso dem Wasserstoff zuzuschreiben ist, wie die vier für dies Gas unzweifelhaft charakteristischen Linien. Bei der an-

1) C. R. T. 73 p. 371. 1871.

gewandten Versuchsanordnung ist auch in der That keine Veranlassung vorhanden in dieser Beziehung einen schädlichen Einfluss der Electrodenmaterie oder der umgebenden Glaswandung zu befürchten. In Bezug auf die Herstellungsweise des Gases selbst werden allerdings keine näheren Angaben gemacht, es ist aber ohne Weiteres klar, dass Plücker und Hittorf diesem Punkte gewiss gebührende Aufmerksamkeit geschenkt haben müssen, so dass aus dem Grunde ihre Schlussfolgerungen keine Beeinträchtigung erfahren können. Da dieselben durch die einige Jahre später in sehr eingehender Weise von Wüllner¹⁾ angestellten Versuche bestätigt wurden, so war aller Grund vorhanden, diese Frage als erledigt anzusehen. Gerade in derselben Zeit wurden aber auf Grund chemischer Untersuchungen über die Gleichgewichtszustände der Gassysteme von Berthelot und Richard²⁾ andere Ansichten ausgesprochen, die nicht nur die Wiederaufnahme der Frage veranlassten, sondern die definitive Entscheidung derselben derart erschwerten, dass noch bis heute in der Beziehung keine Uebereinstimmung unter den Spectroskopisten besteht. Diese Ansichten werde ich jetzt einer näheren Betrachtung unterziehen.

Jeder zusammengesetzte Körper wird bekanntlich durch den Einfluss der electricen Entladung in seine Elemente zersetzt. Andererseits finden unter demselben Einfluss Combinationen statt, und zwischen diesen beiden entgegengesetzten Wirkungen stellt sich in einigen Fällen ein gewisser Zustand beweglichen Gleichgewichts ein, der von einer fortgesetzten Einwirkung des electricen Stroms keine weitere Veränderung erleidet. Zu den sich in dieser Weise verhaltenden Körpern gehört u. A. nach Berthelot das *Acetylen*. Wenn durch dies Gas eine andauernde Reihe electricer Entladungen gesandt wird, so findet eine Decomposition statt; diese ist indessen nicht vollständig, sondern hört bei einer gewissen, von dem Drucke des Gases abhängigen Grenze auf, wonach die Zusammensetzung der Gas-mischung constant bleibt. Da ausserdem bei stetiger Aenderung des Drucks die procentische Zusammensetzung dieser Mischung sich nicht continuirlich, sondern sprungweise ändert, so ist innerhalb gewisser Grenzen diese Zusammensetzung auch vom Drucke unabhängig. So z. B. fand Berthelot in 100 Volumen der resultirenden Mischung bei einem Quecksilberdruck von

M.	M.	
3,46 bis 0,41	12	Vol. Acetylen
0,31	6,5	»
0,23 bis 0,10	3,5	»

welche letztere Mischung ihre Stabilität sogar bei einem Druck von einigen wenigen Millimetern bewahrte.

Man sieht hieraus, dass das Gleichgewicht zwischen Acetylen, Kohle und Wasserstoff in dem resultirenden Gassysteme sich nur sprungweise nach multiplen Verhältnissen mit

1) Pogg. Ann. Bd. CXXXV p. 497. CXXXVII p. 337. | kunde. Bonn. Marcus 1868.
 — Festschrift der Niederrhein. Ges. f. Natur- und Heil- | 2) C. R. T. 68, p. 810, 1035, 1107, 1546.

dem Drucke ändert, und da hierdurch diejenigen Complicationen, welche durch *successive* Aenderung der Zusammensetzung des Gases unter dem Einflusse der Entladung sonst entstehen, grösstentheils beseitigt sind, so haben Berthelot und Richard die spectroscopische Untersuchung dieser und ähnlicher Mischungen mit Recht als besonders dazu geeignet angesehen, um über die Spectralverhältnisse der zusammengesetzten Körper näheren Aufschluss zu erhalten. Die Resultate dieser Untersuchungen, was die hier vorliegende Gas-mischung betrifft, lassen sich in der von Berthelot und Richard angenommenen Deutung jedoch schwerlich mit den Ergebnissen der neueren spectroscopischen Forschung in Einklang bringen, und können demnach meiner Meinung nach auch nicht als Argument gegen die Zulässigkeit der Plücker'schen Auffassung des zweiten Wasserstoffspectrums geltend gemacht werden.

Die angewandte Gasmischung enthielt 1,7 Procent Acetylen und 98,3 Procent Wasserstoff. Diese Verhältnisse wurden deshalb gewählt, um von dem oben angeführten Grenzwertb möglichst entfernt zu bleiben. Nachdem das Gas unter einem Druck von einigen wenigen Millimetern in eine gewöhnliche Spectralröhre hineingeführt war, wurde durch diese der Strom einer kräftigen Inductionsrolle geführt und das Spectrum beobachtet. Dasselbe wird von Berthelot und Richard folgendermassen beschrieben¹⁾:

«Le spectre de notre mélange gazeux a présenté:

«1^o) Les raies brillantes de l'hydrogène.

«2^o) Les raies et les bandes lumineuses du carbone, conformes au spectre de l'oxyde de carbone dessiné par MM. Plücker et Hittorf et au spectre du carbone de M. Morren. Nous avons vérifié l'exactitude remarquable des ces dessins en opérant sur une tube de Plücker remplie d'oxyde de carbone raréfié.

3^o) En outre nous avons reconnu l'existence d'un groupe particulier de bandes et de raies, qui n'ont été signalées à notre connaissance par aucun observateur²⁾. En effet, depuis le jaune jusqu'au vert on aperçoit une multitude de bandes étroites et brillantes équidistantes ou à peu près, séparées par de fines raies noires. Le tout offre l'aspect d'une série de cannelures délicates et extrêmement reserrées: elles sont surtout manifestes à partir de la division 25 de notre micromètre et jusque vers la division 65. La portion jaune du spectre, voisine de la raie du sodium, les présente avec le plus grand éclat.» —

Was nun zunächst den *ersten* Punkt betrifft, so ist die Richtigkeit desselben ohne Weiteres klar, da die untersuchte Mischung mehr als 98 Procent Wasserstoff enthielt. — Anders verhält es sich aber mit dem *zweiten*. Die hier erwähnten Banden können nunmehr nicht der Kohle als Element zugeschrieben werden, sondern bilden das allen Kohlenwasserstoffen gemeinschaftliche Spectrum, welches zuerst von Swan³⁾ genauer studirt wurde und

1) a. a. O. p. 1548.

2) Es ist auffallend, dass die hierauf bezügliche Stelle in der Abhandlung von Plücker und Hittorf der Aufmerksamkeit der Verfasser entgangen ist, da diese Ab-

handlung nach den Hinweisungen unter № 2 als ihnen bekannt vorausgesetzt werden muss.

3) Edinb. Trans. Vol. XXI.

später der Gegenstand der Untersuchungen einer zahlreichen Reihe von Spectroskopisten gewesen. In meiner Abhandlung: «Ueber die Spectra der Cometen etc.»¹⁾ habe ich die Geschichte dieses Spectrums ausführlich gegeben und, — hauptsächlich nach den Untersuchungen von Ångström und Thalén²⁾ — die Gründe angeführt, welche die obige Deutung desselben als die richtige erscheinen lassen. Da nach diesen Untersuchungen, die neuerdings noch durch die eingehenden Forschungen von Liveing und Dewar³⁾ weitere Bestätigung erhalten haben, das in den verschiedenen Kohlenwasserstoffen unter dem Einflusse des electrischen Stroms sich stets bildende Acetylen gerade als der Träger dieser Strahlungen anzusehen ist, so ist das Auftreten derselben in dem Spectrum der vorliegenden Mischung nicht nur zu erwarten, sondern bildet sogar einen directen Beweis für die Richtigkeit der zuerst von Ångström und Thalén gegebenen Erklärung der Spectralverhältnisse der Kohlenwasserstoffe.

Betrachtet man aber, wie es merkwürdiger Weise wohl von der Mehrzahl der Spectroskopisten noch immer geschieht, das Swan'sche Spectrum als dasjenige der Kohle, so liegt es allerdings nahe, das in der obigen Gasmischung auftretende *dritte* Spectrum der *dritten* Componenten derselben, dem Acetylen zuzuschreiben, wie es auch Berthelot und Richard thun. Gegenwärtig stellt sich aber die Sache anders. Gegen eine solche Annahme spricht nicht nur das oben Angeführte, sondern auch der Umstand, dass das Spectrum durchaus nicht den allgemeinen Charakter der Spectra chemischer Verbindungen trägt, indem dasselbe nicht, wie Berthelot und Richard behaupten, aus einem Systeme von Cannelirungen gebildet ist, sondern im Gegentheil in jeder Beziehung zur Categorie der Linienspectra einfacher Körper gerechnet werden muss. Da dasselbe weiter stets auch in solchen Fällen auftritt, wo dem Wasserstoff nicht nur kein Acetylen direct beigemischt ist, sondern wo auf die Reinigung des Gases gerade die grösste Sorgfalt verwendet wurde, so scheint es viel mehr naturgemäss, dasselbe dem Wasserstoff selbst zuzuschreiben, als für einen zusammengesetzten Körper, wie das Acetylen, Spectraleigenthümlichkeiten anzunehmen, für welche in anderen bekannten Fällen keine Analogie besteht.

Gegen das hier Gesagte würde vielleicht Jemand den Einwand machen können, dass auch die grösste Genauigkeit bei der Herstellung des Wasserstoffs keine vollständige Garantie dafür gewähre, dass das Gas dennoch nicht durch Kohlenverbindungen verunreinigt werden könnte, da dasselbe jedenfalls in vielfache Berührung mit den einzelnen Theilen der Luftpumpe kommen muss. Dass in dieser Weise dem Gase Kohlenverbindungen wirklich beigemischt werden können, ist nicht in Abrede zu stellen; *nothwendig* ist es aber nicht, und ich werde weiter unten Versuche anführen, welche dies vollständig bestätigen.

Es braucht wohl kaum hervorgehoben zu werden, dass über die Identität des von Berthelot und Richard unter № 3 erwähnten Spectrums und des zweiten Plücker'schen

1) Mémoires de l'Acad. de St.-Petersbourg VII^me Sér. T. XXVIII № 2.

2) Acta Upsal. Ser. III, Vol. IX.

3) Proc. Roy. Soc. № 201 und 205. 1880.

Wasserstoffspectrums kein Zweifel erhoben werden kann. Da nach ihrer Spectralskala die Wasserstofflinien H_α , H_β und H_γ auf die resp. Theilstriche 13,5, 144,5 und 229,0 fielen, so entsprechen die Theilstriche 25 und 65, welche die Verfasser als Grenzen der am meisten hervorragenden Partie des Spectrums nach derselben Skala angeben, den Wellenlängen $\lambda = 633$ und $\lambda = 570$ Mill. Mill., und diese sind in der That die Grenzen, welche nach meinen Messungen die besagte Partie einschliessen.

Die Anschauungen Berthelot's wurden seiner Zeit auch von Ångström¹⁾ getheilt, was allerdings jetzt etwas auffallend erscheinen könnte, da gerade aus seinen, zusammen mit Thalén angestellten Untersuchungen die Identität des *zweiten* Berthelot'schen Spectrums mit demjenigen des Acetylens hervorgeht. Dazu ist jedoch zweierlei zu bemerken. Erstens hat es Ångström nicht als durchaus abgemacht hingestellt, dass das dritte Spectrum Berthelot's dem Acetylen gehört; — er hat nur, durch die Vorgänge der Entladung beim Erscheinen dieses Spectrums einerseits, und des gewöhnlichen des Wasserstoffs andererseits geleitet, die Ansicht ausgesprochen, dass wir im ersten Falle mit einer *Verbindung* des Wasserstoffs «soit avec lui même soit avec un corps étranger» zu thun haben, und darauf, wegen der von Berthelot nachgewiesenen Stabilität der Mischung von Acetylen und Wasserstoff, die letztere Annahme als die wahrscheinlichere bezeichnet. Wenn nun auch aus schon angeführten und weiter noch anzuführenden Gründen der Annahme einer Verbindung mit einem fremden Körper wenig Wahrscheinlichkeit beigemessen werden muss, so ist damit nicht die Möglichkeit der zweiten von Ångström aufgestellten Alternative ausgeschlossen, nach welcher das Spectrum einer Verbindung des Wasserstoffs mit sich selbst zugeschrieben werden kann. Im Gegentheil lassen sich, wie wir weiter unten sehen werden, Umstände anführen, welche einer solchen Annahme entschieden günstig sind. Wenn weiter *zweitens* noch darauf Rücksicht genommen wird, dass diejenigen Untersuchungen Ångström's und Thalén's, welche u. A. die Spectralverhältnisse der Kohlenverbindungen behandeln und die erste rationelle Erklärung der spectroscopischen Eigenschaften der Kohlenwasserstoffe geben, erst vier Jahre später oder im Jahre 1875 erschienen, und zwar wegen Ångström's Tod nicht in der beabsichtigten Vollständigkeit, so ist dadurch auch der Umstand erklärt, dass Ångström seine erste Vermuthung in Betreff des zweiten Wasserstoffspectrums keiner weiteren Prüfung unterzog.

Eine beim ersten Blick sehr bindende Bestätigung erhielt die Berthelot'sche Theorie durch die Versuche von Salet²⁾. Wenn nämlich das Plücker'sche Spectrum wirklich dem Acetylen gehört, so muss dasselbe in einer Wasserstoffröhre, die von jeder Verunreinigung durch Kohlenverbindungen befreit ist, überhaupt nicht auftreten können. Um dies näher zu prüfen, liess Salet durch die zu benutzende Röhre vor dem Einführen des Wasserstoffs einen Strom von reinem, trockenem Sauerstoff längere Zeit circuliren, während die Röhre

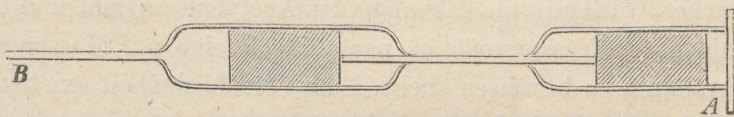
1) C. R. Vol. 73, p. 372. 1871. — Pogg. Ann. Bd. CXLIV, p. 300.

2) Salet: Spectres des Métalloïdes. Paris 1872, p. 17.

gleichzeitig bis zu schwacher Rothgluth erhitzt wurde. In dieser Weise stand es zu hoffen, dass etwaige vorhandene Kohlenverbindungen beseitigt werden mussten. Um weiter jedem möglichen Einfluss der Electroden zu entgehen, wurden diese ganz fortgelassen und statt dessen die weiteren Theile der Röhre mit Hülzen von Stanniol bekleidet, durch deren Verbindung mit den Polen des Inductoriums oder mit den Kämmen einer Holtz'schen Maschine das Gas zum Leuchten gebracht wurde. Das Einzige, was unter diesen Verhältnissen bei spectroscopischer Untersuchung der Röhre beobachtet werden konnte, waren die drei Hauptlinien des Wasserstoffs, ohne jede Spur des zweiten Spectrums, und Salet glaubt in Folge dessen die Berthelot'sche Ansicht als richtig bezeichnen zu müssen. So naturgemäss dies nun beim ersten Blick erscheinen mag, so lässt sich jedoch dagegen eine Einwendung machen, die wie mir scheint die Lage der Sache wesentlich ändert und den Versuchen Salet's den grössten Theil ihrer Beweiskraft nimmt. Es ist nämlich bekannt, dass, wenn ein Gas in der genannten Weise zum Leuchten gebracht wird, die Temperatur eine verhältnissmässig niedrige ist, oder wenigstens bedeutend hinter denjenigen Werthen zurückbleibt, welche dieselbe beim directen Durchgange des Stroms durch die Röhre annimmt. Dem entsprechend muss auch die Intensität des Lichtes und des Spectrums kleiner ausfallen als sonst, und wenn die Ladung der Belege nicht *besonders* stark ist, sogar so klein, dass nur die allerstärksten Linien des Spectrums, — hier die Hauptlinien $H_\alpha \dots H_\delta$ — überhaupt zum Vorschein kommen. Um die Zulässigkeit dieser Erklärung des Salet'schen Versuchs näher zu prüfen, habe ich die beiden folgenden Versuche angestellt.

Zunächst wurde eine fertig gekaufte Wasserstoffröhre, welche, wenn ein kräftiger Strom durch dieselbe geführt wird, das zweite Spectrum besonders schön zeigt, mit zwei Stanniolbelegen überzogen und in der besagten Weise zum Leuchten gebracht. Das unter gewöhnlichen Umständen helle, beinahe weissliche Licht wurde dabei schwach röthlich und im Spectrum waren, ausser einigen schwachen Spuren des zweiten Spectrums im Grünen¹⁾, nur zu beobachten: H_α und H_γ mit geringer Intensität und H_β relativ hell und verschwommen. Darauf wurde derselbe Versuch mit einer anderen Röhre von der in der Fig. 1 angegebenen Form wiederholt. Diese Röhre war an ihrem einen

Fig. 1.



Ende *A* durch eine luftdicht aufgeschliffene und festgekittete, planparallele Glasplatte geschlossen, um die Möglichkeit zu gewähren, vor dem Spalt *longitudinal*, d. h. in der Richtung der Achse des Collimators aufgestellt zu werden, und stand durch das Rohr *B* mit der Luftpumpe in Verbindung. Nach mehrmaligem Füllen mit reinem Wasserstoff und Auspumpen wurde bei einem Gasdruck von einigen wenigen Millimetern schliesslich das Leuchten in derselben Weise wie oben bewirkt und die Erscheinungen im Spectroskope beobachtet. Falls

1) Es waren dies die Linien $\lambda = 5015, 4930, 4635$. S. weiter unten die Tafeln.
Mémoires de l'Acad. Imp. des sciences, VII^{me} Série.

dabei die Röhre in gewöhnlicher Weise vor dem Spalt aufgestellt wurde, war das Spectrum genau das oben beschriebene, während man dieselbe nur longitudinal aufzustellen brauchte, um das zweite Spectrum in voller Deutlichkeit zu erhalten. Es folgt hieraus, dass die Abwesenheit dieses Spectrums bei den Salet'schen Versuchen keinen bindenden Beweis dafür liefert, dass dasselbe den dabei beseitigten Kohlenverbindungen und nicht dem Wasserstoff gehört, sondern der Grund dazu kann ebenso gut und sogar mit grösserer Wahrscheinlichkeit in der unter den angewandten Versuchsbedingungen eintretenden Verminderung der Licht-Intensität der ganzen Erscheinung gesucht werden, eine Verminderung, von der die an sich schon ziemlich schwachen Linien des zweiten Spectrums in erster Linie getroffen werden müssen.

Nach den vorhergehenden Auseinandersetzungen kann ich nicht umhin, die Plücker-Wüllner'sche Deutung des vorliegenden Spectrums der Berthelot'schen gegenüber als bei Weitem mehr begründet zu betrachten. In dieser Meinung bin ich noch weiter durch zahlreiche eigene Versuche, von denen die wichtigsten weiter unten Erwähnung finden werden, bestärkt worden. Dass indessen diese Auffassung noch keinen allgemeinen Eingang gefunden, ja vielleicht nicht einmal von der Mehrzahl der Spectroskopisten getheilt wird, geht u. A. daraus hervor, dass neulich Ciamician die Berthelot'sche Erklärung als die richtigere dargestellt hat¹⁾ und dass Schuster die Frage noch als eine offene betrachtet²⁾. Dieser letztere Umstand hat auch Wüllner³⁾ dazu veranlasst, neue, darauf bezügliche Versuche anzustellen, deren Resultate zum Schluss hier eine nähere Besprechung erheischen.

Die Versuche von Wüllner gehen darauf hinaus, direct nachzuweisen, dass das Spectrum des Acetylen von dem zweiten Spectrum des Wasserstoffs ganz verschieden und mit demselben überhaupt nicht zu verwechseln ist. Zu dem Zwecke wurde aus Acetylenkupfer hergestelltes Acetylen unter sorgfältiger Beachtung aller zur Sicherung der Reinheit des Präparats nöthigen Massregeln, in eine Spectralröhre eingeführt und bis auf 1 bis 2 Millimeter verdünnt. Die spectroscopische Untersuchung des beim Durchgange des Inductionsstroms entstehenden, grünlichweissen Lichtes ergab ein ziemlich complicirtes Spectrum, welches Wüllner als dasjenige des Acetylen ansieht und dessen Verschiedenheit von demjenigen des Wasserstoffs er noch durch eine auf Messungen begründete ausführliche Beschreibung zu beweisen sucht. Eine Verschiedenheit existirt ohne Frage, aber nicht deshalb, weil das Spectrum dem Acetylen gehört, — dessen Spectrum ist ein wesentlich anderes — sondern weil dasselbe durch eine einfache Superposition der beiden Spectra des Kohlenoxyds und des Wasserstoffs gebildet ist, von welchem letzteren Spectrum gerade wegen dieser Superposition nur die allerstärksten Linien merkbar hervortreten. Um dies zu zeigen, stelle ich nachfolgend die Wüllner'sche Beschreibung des Spectrums mit den Messungen des Kohlenoxydspectrums von Ångström und Thalén, sowie mit denjenigen des zweiten

1) Wien. Sitz.-Ber., Bd. 82, Abth. II, p. 425. 1880.
2) Rep. of the Brit. Assoc., 1880, p. 287.

3) Wiedemann's Ann., Bd. XIV, p. 355. 1881.

Wasserstoffspectrums von mir übersichtlich zusammen, wobei ich jedoch diejenigen Spectralörter, welche nach Wüllner die Begrenzung der hellen Kohlenoxydbanden nach der brechbareren Seite des Spectrums hin bilden sollen, übergehe, da dieselben, als unter verschiedenen Umständen sehr variabel, für die Charakteristik des Spectrums keine Bedeutung haben. Die Wellenlängen der hieher gehörigen Linien des zweiten Wasserstoffspectrums sind den weiter unten folgenden, vollständigen Wellenlängentafeln dieses Spectrums entnommen.

Wüllner's s. g. Acetylspectrum.		Spectrum des Kohlenoxyds.		Spectrum des Wasserstoffs.	
Beschreibung.	λ	λ	Bemerkungen.	λ	Bemerkungen.
Das Spectrum beginnt mit einem ziemlich hellen Felde bei so ziemlich an derselben Stelle, an der auch das Spectrum der Kohlensäure beginnt. Auf der Mitte dieses Feldes ist schwach eine helle Linie zu sehen, wohl H_{α}	6620	6622,0	Anfang einer Hauptbande		
Nach einem schwachen, dunklen Felde beginnt bei.....	6567			6562,1	H_{α} (Å.)
ein zweites helles Feld. — Es folgt ein 5' breites, dunkles Feld, auf welchem eine helle Linie bei liegt. Es beginnt dann wieder ein helles Feld bei.....	6475	6469	Schwächere Bande		
welches an seiner brechbareren Seite bei.....	6330			6328,7	Deutliche Linie
durch eine helle Linie begrenzt ist. In dem dann folgenden, 3' breiten dunklen Raume liegt bei eine helle Linie. Mit weicher Grenze beginnt bei.....	6305	6298,5	Helle Bande: Anf.		
eine Bande, welche durch eine Doppellinie.....	6235			6235,0	Helle Linie
begrenzt ist. In dem sich anschliessenden dunklen Felde liegt bei.....	6204			6198,9	Sehr helle Linie
eine scharfe helle Linie. Weiter beginnt bei.....	6192				
mit breiter, weich begrenzter heller Linie ein sehr helles orange gefärbtes Feld, welches mit an-	{ 6136 6124			{ 6134,1 6119,7	Sehr helle Linien
	6097			6100,1	Grenze einer Liniengruppe
	6089	6078	Eine Hauptbande des CO		

Wüllner's s. g. Acetylspectrum.		Spectrum des Kohlenoxyds.		Spectrum des Wasserstoffs.	
Beschreibung.	λ	λ	Bemerkungen.	λ	Bemerkungen.
fangs langsam, später rasch abnehmender Helligkeit 13' breit ist. Auf demselben liegen bei .. zwei helle Linien und ausserdem bei	6037 6023 5978 5950			6032,4 6021,6 5978,1 5950,1 5939,6 5932,5	Sehr helle Linien Mitte einer Doppellinie } Helle Linien
eine helle Linie. Es folgt ein bei beginnendes streifig schattirtes Feld, das etwa 11' breit ist und mehrere Linien zeigt bei.....	5873 5838 5804			5887,4 5834,7 5811,3	Hauptlinien des H-Spectrums
Die letzte dieser Linien begrenzt das Feld an seiner brechbareren Seite. Das Spectrum setzt sich in dieser Weise in schön schattirten, auch schwache Linien zeigenden Feldern fort, bis bei	5609	5607,5	Sehr helle Bande		
die bekannte, in allen Spectra kohlenhaltiger Gase sich zeigende grüngelbe Cannelirung auftritt, die feine Schraffirung zeigend, welche auf den Cannelirungen besonders im Spectrum der Kohlensäure und des Kohlenoxydgases so schön sichtbar ist. Die Cannelirung ist jedoch ganz erheblich schmaler als im Spectrum der Kohlensäure. Sie wird durch eine scharfe Linie begrenzt bei.....	5550			5536,6	?
Es folgt dann ein breites, grünes Feld, welches ähnlich wie das erste Wasserstoffspectrum eine grosse Zahl von Linien zeigt. Dann beginnt bei	5200	5197	Hellste Bande des CO		
die ebenfalls wie im Kohlen-säurespectrum fein schraffirte grüne Bande, welche indess eben so wie die gelbgrüne nur halb so breit ist wie bei der Kohlensäure.					

Wüllner's s. g. Acetylspectrum.		Spectrum des Kohlenoxyds.		Spectrum des Wasserstoffs.	
Beschreibung.	λ	λ	Bemerkungen.	λ	Bemerkungen.
Gleiches gilt von den folgenden Kohlenbanden; der blauen beginnend bei.....	4834	4833,5			
der ersten violetten.....	4510	4509,0			
der zweiten violetten.....	4393	4394,0			
Zwischen diesen Banden ist das Spectrum wie bei Acetylen und Grubengas dem Bandenspectrum des Wasserstoffs ähnlich, wenn auch im Einzelnen sich manche Unterschiede zeigen.					

Aus dieser Zusammenstellung ersieht man, dass in Wüllner's s. g. Acetylspectrum fast keine einzige Linie oder Bande aufgeführt ist, die nicht entweder im Spectrum des Kohlenoxyds oder im zweiten Wasserstoffspectrum vorkommt. Vom letzteren Spectrum sind es gerade die intensivsten Linien, welche hier erscheinen, wie es auch nicht anders sein kann, da die schwächeren Linien desselben durch die breiten, hellen Banden des superponirten Kohlenoxydspectrums verdeckt werden. Dass diese Banden dem Kohlenoxyd und nicht der Kohle gehören, wie Wüllner meint, ist eine nunmehr abgemachte Sache. Das Auftreten derselben in der Wüllner'schen Röhre findet in dem geringen Drucke des Gases seine völlige Erklärung, da unter solchen Umständen das vollständige Ausschiessen des Sauerstoffs mit erheblicher Schwierigkeit verknüpft ist.

Das wahre Spectrum des Acetylen ist dagegen nach den Untersuchungen von Ångström und Thalén, Liveing und Dewar ein wesentlich anderes, und fällt mit dem bekannten Swan'schen Flammenspectrum kohlehaltiger Gase zusammen. Im vorliegenden Spectrum ist dasselbe nicht einmal als Spur vorhanden, wenn man nicht die Bande bei $\lambda = 6192$ mit der Kohlenwasserstoffbande $\lambda = 6187$ identificiren will, was mir aber etwas bedenklich erscheint, da die weit stärkeren Banden bei $\lambda = 5633$, 5164 und 4736 fehlen.

In der von Wüllner beabsichtigten Weise, beweisen demnach diese Versuche nicht *direct*, dass das in Wasserstoffröhren beobachtete zweite Spectrum wirklich dem Wasserstoff und nicht dem Acetylen gehört, wohl aber *indirect*, indem nach Wüllner's Angabe dies Spectrum während der Beobachtung über dasjenige des Kohlenoxyds mehr und mehr das Uebergewicht bekam, bis es schliesslich beinahe rein dastand. Es ist diese Erscheinung mit den Berthelot'schen Untersuchungen ganz im Einklang, nach denen bei fortgesetzter Einwirkung der electrischen Entladung das Acetylen allmählich in die stabile Mischung von Wasserstoff und Acetylen übergeht, deren Procentverhältniss im gegenwärtigen Falle durch die Zahlen 97 und 3 ausgedrückt wird. Dies schliessliche grosse Uebergewicht des Wasser-

stoffs ist es gerade, was dafür spricht, dass das mehrerwähnte Spectrum diesem Gase und nicht dem Acetylen gehört und das allmähliche Entstehen desselben erklärt zur Genüge das nach und nach erfolgende Erblassen der Kohlenoxydbanden.

Von dieser Besprechung älterer Untersuchungen gehe ich jetzt zur Beschreibung meiner eigenen Versuche über. Dieselben sind zunächst darauf gerichtet gewesen, den Ursprung des Spectrums womöglich näher festzustellen, als bis jetzt geschehen ist, dann aber auch, und im Zusammenhange damit, auf eine möglichst vollständige Durchmusterung desselben unter verschiedenen Verhältnissen des Entstehens. Die nahe Zusammengehörigkeit dieser beiden Aufgaben braucht wohl nicht besonders hervorgehoben zu werden; — in der That ist es gerade die vollständige Identität der Spectralerscheinungen des in verschiedener Weise hergestellten Gases, welche in Verbindung mit der obigen Kritik der bisjetzigen Untersuchungen mich zu der Ueberzeugung geführt hat, dass das Spectrum dem Wasserstoff selbst zugeschrieben werden muss. Wie wenig aber diese Untersuchungen die genauere Kenntniss desselben gefördert haben, geht daraus genügend hervor, dass mit Ausnahme einiger vereinzelter Versuche von Seabroke¹⁾ und Vogel²⁾ daran noch keine wirklichen Messungen angestellt sind. Die von Wüllner vor einigen Jahren gegebene Zeichnung ist auch nicht geeignet, den Bedürfnissen der Spectroskopie zu genügen, da derselben, in Ermangelung aller Zahlenangaben und sogar einer Skala, auch nicht einmal angenäherte Wellenlängenwerthe der wenigen angegebenen Linien entnommen werden können. Die unten folgenden Messungen und die auf Grundlage derselben entworfene Zeichnung werden diese Lücke wenigstens zum grössten Theil ausfüllen.

Das von mir benutzte Spectroskop ist von dem gewöhnlichen Steinheil'schen Modelle und lässt bei Anwendung eines kräftigen Rutherford'schen Prismas im Spectrum eine ganz erhebliche Menge Details erkennen. Die Dispersion, welche etwas mehr beträgt als diejenige zweier gewöhnlichen Flintglasprismen von 60° brechendem Winkel, hätte, bei den mir zu Gebote stehenden Mitteln, das Leuchten des Gases zu bewirken, für die hellere rothgelbe Partie des Spectrums wohl noch etwas gesteigert werden können; indessen wäre dadurch wenig gewonnen, da die übrigen Spectraltheile, wegen Lichtschwäche eine grössere Dispersion nicht vertragen. Die bei den ersten Beobachtungsreihen angewandte Vergrösserung 9,3 wurde bei den übrigen auf 17,0 gesteigert, da die Helligkeit des Spectrums sich genügend erwies, um diese Steigerung zu erlauben.

Die Wellenlängen der Linien wurden durch mikrometrische Verbindung derselben mit passend gelegenen, aus Thalén's Tafeln ausgewählten Metalllinien bestimmt. Diese Linien wurden dabei stets so gewählt, dass die Interpolationsfehler die Zuverlässigkeit der abzuleitenden Wellenlängen möglichst wenig beeinträchtigten. Wünschenswerther wäre es nun allerdings gewesen, wenn die Linien des Gases direct auf diejenigen des Sonnenspectrums hätten bezogen werden können; — bei einem so lichtarmen Spectrum wie dem vorliegenden

1) Monthly Notices Vol. XXXII p. 63.

2) Pogg. Ann. Bd. CXLVI p. 569.

stösst aber diese Methode auf erhebliche Schwierigkeiten und bringt, meiner Meinung nach, unter Umständen sogar grössere Fehler hinein, als diejenigen, welche die Anwendung der Metallspectra als vermittelndes Glied befürchten lässt.

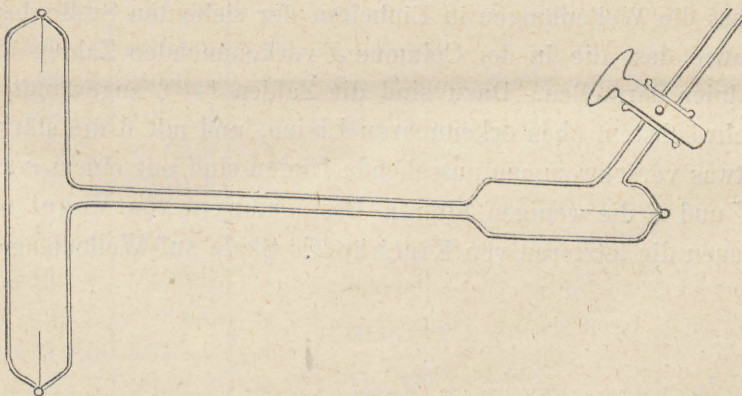
Eine Geissler'sche Röhre, unmittelbar vor dem Spalt des Spectroskops aufgestellt, wirkt bekanntlich wie eine Cylinderlinse, und jede kleine Verschiebung derselben spiegelt sich in einer grösseren oder kleineren scheinbaren Ortsveränderung der Linien des Spectrums ab. Dieser Umstand würde im gegenwärtigen Falle, wo zum Zweck der Beobachtung des Vergleichsspectrums die Spectralröhre bei der Seite geschoben werden muss, zu den allerstörendsten Unregelmässigkeiten in den Messungen Anlass gegeben haben, und ich habe deshalb, um diesen Uebelstand zu vermeiden, mich eines achromatischen Objectivs von kurzer Brennweite bedient, um auf dem Spalt ein scharfes Bild der Röhre resp. des Funkens der Vergleichsmetalle zu entwerfen. In dieser Weise bleibt bei feststehender Projectionslinse das Spectrum vollständig unverrückt im Gesichtsfelde und die erwähnte Fehlerquelle ist beseitigt.

Als Electricitätsquelle hat stets eine grosse Ruhmkorff'sche Rolle von Keyser und Schmidt in Berlin gedient, und zwar unter Anwendung einer Batterie von sechs grossen Bunsen'schen Elementen. Gewöhnlich wurde nur der einfache Inductionsstrom benutzt, aber Fälle sind vorgekommen, namentlich bei weiteren Röhren, wo die Einschaltung einer kleinen Funkenstrecke in Verbindung mit einer Leydner Flasche die Deutlichkeit des Spectrums erheblich vermehrte. Diese Funkenstrecke muss dann aber so klein gewählt werden, dass die charakteristischen Linien nicht verschwommen erscheinen, weil in diesem Falle das zweite Spectrum an Glanz verliert, statt zu gewinnen.

Für die Messungen wurden im Ganzen vier verschiedene Röhren benutzt. Die *erste* war eine kleine, etwa 3 Zoll lange, mit Wasserdampf gefüllte Röhre der üblichen Form, deren Capillare bei etwa 30 Mm. Länge einen inneren Durchmesser von etwa 0,5 Mm. besass. Dieselbe war bis auf einige wenige Zehntel Mm. ausgepumpt. Das Rohr № 2 war eine fertig gekaufte Wasserstoffröhre. Die *dritte* Röhre hatte die bekannte, von Wüllner eingeführte Form, jedoch mit der Modification, dass an derselben eine, etwa einen Zoll im Durchmesser haltende, mit Phosphorsäure-

Anhydrid gefüllte Kugel angeschliffen war. Die *vierte* Röhre schliesslich wurde, um longitudinal vor dem Spalt aufgestellt werden zu können, an ihrem einen Ende und senkrecht zu dem etwa 55 Mm. langen Capillarstück mit einem weiten Cylinder versehen, wie aus der beistehenden Fig. 2 ersichtlich ist. Die innere Weite

Fig. 2



der Capillaren dieser beiden Röhren betrug resp. etwa 1 Mm. und 2,5 Mm. und der Druck des Gases in beiden Fällen 2 bis 3 Mm.

Es braucht wohl kaum besonders bemerkt zu werden, dass bei der Herstellung des zu benutzenden Gases, sowie bei der Füllung der Röhren, jede die Reinheit desselben bedingende Vorsichtsmassregel streng beobachtet worden ist. Das aus Zink und Schwefelsäurehydrat sich entwickelnde Gas wurde demnach in bekannter Weise von beigemengten Verunreinigungen sorgfältig befreit und von dem Entwicklungsapparat direct in die vorher mehrmals erhitzte und ausgepumpte Röhre eingeführt. Erst nachdem in dieser Weise die Röhren mehrfach mit Wasserstoff ausgespült waren, wurden dieselben bei dem obengenannten Druck geschlossen und zur Beobachtung benutzt.

In den folgenden Tafeln sind die Resultate sämtlicher an dem Spectrum angestellten Messungen angegeben. Dieselben enthalten die Wellenlängen aller bei den angewandten Mitteln überhaupt sichtbaren Linien, von denen eine grosse Anzahl, namentlich im grünen und blauen Theile des Spectrums so ausserordentlich schwach sind, dass sie in der That beinahe an der Grenze der Sichtbarkeit stehen. Es könnte nun allerdings als überflüssig erachtet werden, mehr als die definitiven Mittel hier anzuführen, ich habe aber aus zwei Gründen die Aufführung der einzelnen Messungsreihen als zweckmässig angesehen, *erstens* weil dadurch am besten die erreichte Genauigkeit sich beurtheilen lässt, und *zweitens* weil daraus die völlige Identität der Spectralerscheinungen des in verschiedener Weise entstandenen Gases hervorgeht. Für die in der Tafel *A* enthaltene gelbrothe Partie, welche den charakteristischen Theil des Spectrums bildet, sind nämlich die vier Messungsreihen resp. unter Anwendung der vier oben erwähnten Röhren erhalten worden, während die für das übrige Spectrum in der Tafel *B* gegebenen Bestimmungen mit Hülfe der Röhren № 2 und 4 gemacht worden sind. Die Anwendung der stärkeren Vergrösserung bei den Reihen III und IV der Tafel *A* erklärt, wesshalb in diesen Reihen einzelne feine Linie vorkommen, die in den Reihen I und II fehlen. Die Werthe der Tafel *B* sind sämtlich unter Benutzung der stärkeren Vergrösserung erhalten worden.

Was die Einrichtung der Tafeln im Uebrigen betrifft, so ist nur nöthig zu bemerken, dass die Wellenlängen in Einheiten der siebenten Stelle des Millimeters ausgedrückt sind, sowie dass die in der Columnen *J* vorkommenden Zahlen die geschätzten Intensitäten der Linien darstellen. Dazu sind die Zahlen 1—6 angewandt worden, indem mit 1 die allerschwächsten, eben erkennbaren Linien, und mit 6 die stärksten bezeichnet sind. Einzelne, etwas verschwommen aussehende Linien sind mit einem *v* angezeigt. Schliesslich sind unter *V* und *S* die wenigen älteren Bestimmungen von Vogel und Seabroke aufgeführt, von denen die letzteren von Kirchhoff's Skala auf Wellenlängen reducirt sind.

Tafel A.

Von $\lambda = 640$ bis $\lambda = 563$.

Reihe I.	Reihe II.	Reihe III.	Reihe IV.	Mittel.	J	Bemerkungen.	Aeltere Best.	
							V	S
—	—	—	6408,0	6408,0	1	} Sehr schwer zu sehen; λ in Folge dessen wenig sicher.		
—	—	—	6383,5	6383,5	1			
—	—	—	66,8	6366,8	1			
6328,0	6327,8	—	30,4	6328,7	2			
02,3	00,2	—	02,4	6301,6	1—2			
—	—	—	6286,5	6286,5	1			
6274,7	6273,3	—	74,0	6274,0	2			
—	—	—	62,8	6262,8	1			
—	—	—	46,1	6246,1	1			
34,8	34,0	—	36,3	6235,0	4			
22,9	22,9	—	23,4	6223,1	4			
6199,0	6199,4	6197,4	6199,9	6198,9	5	v.		
77,4	80,2	83,6	84,5	6181,4	2			
—	—	72,6	75,6	6174,1	3			
60,1	60,2	59,5	62,6	6160,6	3	Vielleicht O. ?		
32,9	34,7	34,0	34,8	6134,1	5—6	} Zwischen diesen Linien liegt eine feine Linie.		} 6129
19,3	20,1	18,6	20,8	6119,7	4—5			
01,3	01,7	6097,3	6099,6	6100,1		Grenze einer hellen Zone, auf welcher die drei folgenden Linien liegen.		
—	—	—	90,5	6090,5	2			
6085,3	6086,4	79,8	82,4	6083,5	3			
74,7	73,1	—	69,1	6072,3	4			
—	—	66,5	63,9	6065,2	2			
—	—	55,7	55,0	6055,3	3	} Hintergrund schwach beleuchtet.		
—	—	40,0	42,8	6041,4	1			
36,9	32,7	30,6	29,7	6032,4	6	v.		} 6026
26,6	22,7	18,0	17,1	6021,6	6	v.		
5997,4	06,6	03,4	5999,8	6001,8	2			
—	—	5991,2	86,2	5988,7	3			
80,3	78,8	{	82,1	78,8	2	Mitte: 5978,1.		
65,8	64,0		74,0	71,9	4			
—	—	68,0	65,7	5965,9	1			
51,8	53,7	58,9	56,3	5957,6	3			
39,7	42,3	48,5	46,5	5950,1	2			
26,0	36,5	38,4	37,1	5939,4	4			
5887,6	20,5	31,4	29,6	5932,5	4	Mitte 5925,1		
5887,1	17,1	15,6	15,6	5917,7	3	Dpl. Componenten: 5889,7 5884,9		5879?
5887,7	5887,3	5887,3	5887,3	5887,4	4			

Reihe I.	Reihe II.	Reihe III.	Reihe IV.	Mittel.	J	Bemerkungen.	Ältere Best.	
							V	S
—	—	76,2	78,0	5877,1	1			
70,0	66,4	68,9	70,3	5868,9	3			
62,7	—	59,4	61,5	5861,2	2			
50,4	47,9	49,0	48,8	5849,0	3			
35,1	32,7	35,2	35,8	5834,7	5			5828,3
—	—	—	29,9	5829,9	1			
—	—	22,5	22,8	5822,6				
11,7	10,3	11,0	12,4	5811,3	6	Feines Liniengitter zu beiden Seiten mehrere schwache Linien V.	5813	5811,2
—	—	03,1	04,1	5803,6	2			
—	5790,9	5791,4	5793,8	5792,0	2	Dpl.		
5785,2	—	83,2	86,1	5784,8	3			
—	—	—	77,6	5777,6	1	In den Reihen I u. II gesehen.		
73,0	71,0	69,0	74,6	5771,9	2			
—	—	65,5	66,5	5766,0	3			
57,8	57,3	58,0	58,0	5757,8	4	Dpl.		
41,9	40,5	36,3	44,0	5740,7		In diesem Raume 5 gleiche scharfe Linien.		
28,0	22,4	28,7	25,0	5726,0	4			5730,6
16,9	14,1	14,0	15,0	5715,0	2			
03,7	00,2	03,5	02,6	5702,5	3			
—	—	—	5696,0	5696,0	2			
5685,7	5684,8	5688,2	87,7	5688,0	3	Mitte: 5684,6.		
—	—	81,9	80,5	5681,2	3			
70,6	69,9	72,0	—	5670,9	1			
—	—	59,4	—	5659,4	2			
58,1	56,1	55,1	—	5656,4	2			
—	—	43,0	—	5643,0	1			
32,4	—	33,5	—	5633,0	2			

Tafel B.Von $\lambda = 563$ bis $\lambda = 441$.

Reihe I.	Reihe II.	Mittel.	J	Bemerkungen.	Ältere Bestimmungen.	
					V	S
5633,5	5635,8	5634,6	2—3	Dieselbe Linie wie 5633,0 der Tafel A.		
—	27,9	5627,9	2			
13,3	—	5613,3	2			
00,3	01,9	5601,1	2			

Reihe I.	Reihe II.	Mittel	J	Bemerkungen.	Aeltere Bestimmungen.	
					V	S
—	5598,6	5598,6	2	Die bei Vogel folgende Linie 5555 nicht gesehen.	5596	
—	84,5	5584,5	2			
5536,1	37,1	5536,6	2—3			
18,4	—	5518,4	1			
05,7	05,8	5505,7	1			
5497,7	—	5497,7	1	Diese Linien liegen auf einem etwas helleren Hintergrunde als das übrige Spectrum.	5422	
84,7	82,8	5483,7	1			
—	63,3	5463,3	1			
37,5	36,4	5437,0	1—2			
27,5	26,2	5426,8	2			
20,7	19,0	5419,8	3	Auf hellerem Hintergrunde.		
12,2	08,9	5410,5	1			
5399,9	5398,8	5399,3	2			
87,9	86,3	5387,1	2—3			
75,8	71,4	5373,6	1			
—	64,6	5364,6	1	v nach Violett.		
53,8	55,2	5354,5	1—2			
—	43,8	5343,8	2			
34,3	36,3	5335,3	2			
18,8	20,3	5319,5	1—2			
04,0	04,8	5304,4	2—3			
5293,0	5293,6	5293,3	1—2			
84,4	85,5	5285,0	1			
74,6	74,5	5274,5	1—2			
66,2	66,3	5266,2	2—3			
58,7	58,3	5258,5	2			} 5261,3
46,8	47,2	5247,0	1—2			
31,4	30,4	5230,9	2			
24,7	22,9	5223,8	1			
—	14,8	5214,8	2			
—	05,6	5205,6	1		5189	5192,5
5197,8	5197,9	5197,8	3			
—	91,1	5191,1	1			
82,0	81,9	5182,0	1			
70,3	—	5170,3	—			
56,8	57,3	5157,0	1			
44,7	44,8	5144,7	1			
—	28,5	5128,5	1			
10,5	14,3	5112,4	1			
5083,6	5084,3	5084,0	2—3			
70,2	70,3	5070,2	1			

Reihe I.	Reihe II.	Mittel.	J	Bemerkungen.	Aeltere Bestimmungen.	
					V	S
—	65,0	5065,0	1			
55,9	57,0	5056,4	2			
49,0	50,1	5049,5	1			
41,3	40,3	5040,8	1			
31,4	31,7	5031,5	1			
16,6	17,2	5016,9	3			
4980,5	4983,8	4982,1	1	Entspricht wahrscheinlich der Linie 5008 bei V.	5008	5012,5
73,8	75,2	4974,5	1			
67,3	69,0	4968,1	1	Auffallend, dass Seabroke diese Linie gesehen hat.		4968,5
—	58,1	4958,1	2			
47,2	—	4947,2	1			
34,2	35,5	4934,8	3			
28,2	29,9	4929,0	2—3		4929	4931,5
20,1	21,0	4920,5	1			
07,1	10,3	4908,7	1			
—	4897,8	4897,8	1			
—	85,4	4885,4	1			
4873,4	74,0	4873,7	2			4872,0
64,3	65,2	4864,7	1			
49,5	50,2	4849,8	1			
43,4	43,5	4843,5	1			
37,6	37,7	4837,7	1			
32,6	32,1	4832,3	1			
24,7	25,2	4825,0	1			
4797,8	4798,8	4798,3	1—2			
—	86,5	4786,5	2			
81,8	82,4	4782,1	1—2			
42,8	44,0	4743,4	1			
—	36,8	4736,8	1—2			
—	30,7	4730,7	1			
23,0	24,6	4723,8	2			4725,7
19,8	19,0	4719,4	1—2			
—	14,5	4714,5	1—2			
11,6	10,3	4711,0	1			
4683,9	4686,1	4685,0	2			
—	79,0	4679,0	1			
71,9	72,2	4672,0	1—2			
62,7	62,8	4662,7	1			
54,0	54,7	4654,3	1—2			
—	35,5	4635,5	4	In Reihe II die Compo- nenten scharf getrennt.	4632	4626,6
34,4	33,0	4633,0	4			

Reihe I.	Reihe II.	Mittel.	J	Bemerkungen.	Aeltere Bestimmungen.	
					V	S
27,7	28,6	4628,1	1—2			
18,7	18,8	4618,7	2—3			
07,0	07,2	4607,1	1—2			
4599,3	4597,8	4598,5	1			
80,0	81,3	4580,6	4	v. zu beiden Seiten.	4581	4576,1
73,3	73,2	4573,2	2			
67,4	68,3	4567,8	2			
62,7	63,1	4562,9	1			
57,5	58,3	4557,9	1			
50,7	50,6	4550,6	2	v.		
—	43,5	4543,5	1			
38,6	38,9	4538,7	1			
31,8	33,5	4532,6	1			
22,8	—	4522,8	1	v.		
06,3	—	4506,3	1		4506	
4498,3	—	4498,3	2			4498,5
91,9	—	4491,9	1	v. Ziemlich breit.		
59,7	—	4459,7	1	v. breit. Mitte.		4454,7
47,7	—	4447,7	1	Schwaches Max.		
22,4	—	4422,4	1	Schwaches Max.		
13,5	—	4413,5	1—2	v. Mitte.		4414,2

Wie man sieht, ist die Uebereinstimmung der Werthe der einzelnen Reihen unter einander eine im Allgemeinen sehr befriedigende, nur in der gelbrothen Partie kommen gelegentlich einige bedeutendere Abweichungen vor, jedoch nicht grösser, als es in Anbetracht der geringeren Dispersion dieses Spectraltheils erklärlich sein dürfte. Im Allgemeinen wird man somit die Genauigkeit der definitiven Wellenlängen als vollkommen befriedigend bezeichnen, und für die Mehrzahl derselben den wahrscheinlichen Fehler auf höchstens eine Ångström'sche Einheit veranschlagen können. Dass unter den Mitteln auch diejenigen Wellenlängen aufgenommen sind, welche nur in einer Beobachtungsreihe vorkommen, hat darin seinen Grund, dass dieselben dennoch als Mittel angesehen werden können, da sie wie alle übrigen Bestimmungen auf mindestens *drei* Einzelbeobachtungen beruhen.

Da die Identität der Spectralerscheinungen des aus verschiedenen Quellen stammenden Wasserstoffs durch die Zahlen der obigen Tafeln wohl vollkommen ausser Zweifel gesetzt sein dürfte, so scheint es mir durchaus unmöglich, das Spectrum irgend einem andern fremden Körper zuzuschreiben. Zum Ueberfluss wird dies noch dadurch bestätigt, dass eine fünfte Röhre, die ich mit electrolytisch hergestelltem Wasserstoff unter sorgfältiger Berücksichtigung aller Vorsichtsmassregeln füllte, identisch dasselbe Spectrum zeigte.

Der einzige Umstand, der gegen das hier Gesagte von Denjenigen, welche in dem vorliegenden Spectrum dennoch ein Acetylspectrum sehen wollen, angeführt werden könnte, ist die immer vorhandene Möglichkeit einer Verunreinigung des Gases durch von den Hähnen der Luftpumpe stammende Kohlenverbindungen. Darauf lässt sich aber erwidern, *erstens* dass wenn dies der Fall wäre, auch das Kohlenoxydspectrum sich zeigen müsste, weil dies Spectrum bei hohen Verdünnungen in Spectralröhren bekanntlich beinahe ebenso allgegenwärtig ist, wie dasjenige des Natriums in den Flammen. In allen von mir hergestellten Röhren war aber von demselben keine Spur zu sehen. *Zweitens* ist zu bemerken, dass wenn unser Spectrum dem aus solchen Verunreinigungen herrührenden Acetylen gehörte, man dasselbe, mehr oder weniger vollständig, in *jeder* Röhre erwarten muss, welche mit derselben Luftpumpe hergestellt ist. Dies ist aber wiederum nicht der Fall, denn als die Röhre № 3 mit trockener Luft gefüllt und bis auf etwa 1 Mm. ausgepumpt wurde, beobachtete ich ein *vollkommen reines*, sehr schön entwickeltes Bandenspectrum des Stickstoffs, während das Einlassen feuchter Luft nach Beseitigung des Phosphorsäure-Anhydrids das obige Spectrum sofort hervorrief. Es ist demnach unmöglich, dasselbe auf etwaige von der Luftpumpe stammende kohlehaltige Gase zurückzuführen.

Nach alledem glaube ich mit Zuversicht die Ansicht aussprechen zu können, dass *das hier beschriebene Spectrum jedenfalls dem Wasserstoffe und nicht dem Acetylen gehört.*

Betrachtet man die Reihen III und IV der Tafel *A*, sowie die Tafel *B* näher, so findet man, dass in beiden Fällen die Anzahl der beobachteten, d. h. sichtbaren Linien sehr nahe dieselbe ist; mit anderen Worten, dass die Vergrößerung der strahlenden Schicht um beiläufig das 50-fache keine nennenswerthe Veränderung des Spectrums herbeigeführt hat. Dies scheint mit dem oben pag. 9—10 beschriebenen Versuche in geradem Widerspruche zu stehen, indem bei longitudinaler Aufstellung des dort genannten Rohrs das Spectrum vollkommen deutlich hervortrat, während sonst davon nur Spuren zu bemerken waren. Der Widerspruch löst sich aber sofort, wenn man beachtet, dass im letzteren Falle die Temperatur eine erheblich niedrigere war. Geht man nämlich von der bekannten Zöllner'schen Formel

$$E = \{1 - (1 - A_\lambda)^\delta\} \varepsilon$$

aus, welche die Intensität des von einer leuchtenden Gasschicht von der Dicke δ ausgestrahlten Lichtes von der Wellenlänge λ giebt, so überzeugt man sich leicht, dass diese Intensität um so weniger durch eine Vergrößerung von δ beeinflusst wird, je höher die Temperatur ist. Aus den beiden Ausdrücken:

$$\frac{\partial E}{\partial \delta} = -\varepsilon \cdot \log(1 - A_\lambda) \cdot (1 - A_\lambda)^\delta$$

$$\frac{\partial^2 E}{\partial \delta \partial A_\lambda} = \varepsilon \cdot (1 - A_\lambda)^{\delta-1} \{1 + \delta \log(1 - A_\lambda)\}$$

folgt nämlich, dass $\frac{\partial E}{\partial \delta}$ mit A_λ *wächst*, so lange $A_\lambda < 1 - e^{-\frac{1}{\delta}}$, dagegen *abnimmt* mit wachsendem A_λ , wenn $A_\lambda > 1 - e^{-\frac{1}{\delta}}$. Da nun für eine gegebene Wellenlänge, A_λ nur eine

Function der Temperatur ist, die, von welcher Form sie auch sein mag, jedenfalls *die* Eigenschaft besitzen muss, mit der Temperatur innerhalb der durch ihre Natur bedingten Grenzen zu wachsen, so ersieht man, dass so lange die Temperatur noch so niedrig ist, dass A_λ den Werth $1 - e^{-\frac{1}{\delta}}$ nicht erreicht hat, eine Vergrößerung der Dicke der strahlenden Schicht und eine Steigerung der Temperatur beide eine Vergrößerung von E bewirken, während für solche Temperaturwerthe, für welche A_λ den bezeichneten Werth überschritten hat, eine weitere Temperatursteigerung dem Einflusse der Vergrößerung von δ entgegen wirkt. Bei hohen Temperaturen muss demnach ein Spectrum erheblich weniger durch Veränderung der Dicke der strahlenden Schicht modificirt werden, als bei niedriger Temperatur, gerade wie die obigen Versuche zeigen.

Man kann aber vielleicht noch weiter gehen und in diesen Versuchen sogar eine experimentelle Bestätigung der erwähnten Eigenschaft der Function A erblicken. Ich würde dazu um so mehr geneigt sein, als es mir überhaupt unbegreiflich erscheint, wie eine stetige Steigerung der Temperatur eine andere Wirkung haben könne, wenigstens so lange keine Dissociationen und darauf beruhende Veränderungen der atomistischen Anordnung des strahlenden Systems eingetreten sind. Wird dies zugegeben, so befindet man sich, wenn für einen Körper mit Steigerung der Temperatur ein Spectrum verschwindet und ein neues entsteht, der Nothwendigkeit gegenüber, für diese Erscheinung gerade eine solche Dissociation als Grund anzunehmen, und muss folglich das erste Spectrum einer complicirteren Anordnung der Molecüle, oder, wenn man so will, einer Verbindung des Körpers mit sich selbst zuschreiben. Da nun für den Wasserstoff nach den Versuchen von E. Wiedemann¹⁾ eine stetige Erhöhung der Temperatur zunächst ein allmähliches Zurücktreten, dann aber bei Erreichung einer gewissen Grenze ein beinahe plötzliches Verschwinden des im Obigen beschriebenen Spectrums bewirkt, so führen uns diese Betrachtungen auf die von Ångström als zweite Alternative ausgesprochene Ansicht zurück, nach welcher dasselbe einer Verbindung des Wasserstoffs mit sich selbst gehört. Der von Wiedemann für die zur Ueberführung des Spectrums in das aus den drei charakteristischen Linien bestehende abzugebende Energiemenge gefundene Wärmewerth würde demnach nichts Anderes sein, als das thermische Aequivalent der entsprechenden Dissociationsarbeit.

Wenn die oben auseinandergesetzten Anschauungen über die Spectralverhältnisse des Wasserstoffs als der Wirklichkeit entsprechend angesehen werden, so erklärt es sich auch vollkommen ungezwungen, wesshalb in den Spectra der Sonne und der Mehrzahl der Sterne nur die charakteristischen Linien des Gases als Absorptions- resp. Emissionslinien erscheinen, während vom zweiten Spectrum keine Spur zu entdecken ist. Es hat dies einfach in der auf diesen Himmelskörpern herrschenden enormen Temperatur seinen Grund. Bei solchen Sternen aber, welche wie z. B. α Orionis, α Herculis etc., nach ihren complicirteren Spectra zu

1) Wiedemann's Ann. Bd. X p. 202.

urtheilen, sich in einem mehr vorgerückten Zustande der Abkühlung befinden, würde das Erscheinen des zweiten Wasserstoffspectrums unter diesen Voraussetzungen nichts Unerwartetes bieten, namentlich da den Beobachtungen zufolge das charakteristische Spectrum bei diesen Sternen entweder gar nicht oder nur als Spur vorhanden ist. Indessen wird die Verificirung dieser Vermuthung auf dem Wege der Beobachtung wegen Lichtmangel wohl für immer zu den Unmöglichkeiten gerechnet werden müssen und dasselbe gilt à fortiori auch für die Nebelflecke, bei denen aus anderen Gründen das Auftreten des zweiten Wasserstoffspectrums neben der charakteristischen Linie H_{β} mit einem gewissen Grade von Wahrscheinlichkeit sonst erwartet werden könnte.

