

Sitzungsberichte

der

mathematisch-physikalischen Klasse

der

K. B. Akademie der Wissenschaften

zu München

1913. Heft II

Mai- bis Julisitzung

München 1913

Verlag der Königlich Bayerischen Akademie der Wissenschaften
in Kommission des G. Franz'schen Verlags (J. Roth)

Ein-, zwei- und dreiwertige Linien des Argons in den Kanalstrahlen.

Von **J. Stark** und **H. Kirschbaum**.

Mit 1 Tafel.

Vorgelegt von A. Sommerfeld in der Sitzung am 3. Mai 1913.

§ 1. **Einleitung.** — Helium¹⁾ bildet in den Kanalstrahlen ein- und zweiwertige positive Atomionen; jede der zwei Ionenarten besitzt ein ihr eigentümliches Spektrum. Es erschien wichtig zu prüfen, ob auch andere Edelgase dieses Verhalten in den Kanalstrahlen zeigen; insbesondere erhob sich die Frage, ob ein Element der Edelgasreihe, das ein größeres Atomgewicht als Helium besitzt, nicht bloß ein und zwei Elektronen sondern vielleicht drei durch Ionisierung zu verlieren vermag und demgemäß ein-, zwei- und dreiwertige Linien besitzt.

Für eine Untersuchung mit solchen Zielen empfahl sich von vornherein Argon. Dieses Element erscheint nämlich deswegen in spektralanalytischer Hinsicht merkwürdig, weil es, wie zuerst W. Crookes²⁾ fand, zwei verschiedene Linienspektren besitzt. Bei kleiner Dichte bringt nämlich der Glimmstrom durch Argon in seiner positiven Säule ein Linienspektrum zur Emission, dessen Gesamtfarbe rot ist; bei großer Stromdichte dagegen, wie sie durch Vorschaltung einer kurzen Funkenstrecke vor die Argonröhre und Parallelschaltung einer Kapazität in der dadurch bedingten oszillatorischen Entladung

¹⁾ J. Stark, A. Fischer und H. Kirschbaum, Ann. d. Phys. 40, 499, 1913.

²⁾ W. Crookes, Zeitschr. f. phys. Chem. 16, 369, 1895.

erhalten wird, erscheint in der positiven Säule ein anderes Linienspektrum, dessen Gesamtfarbe blau ist. Es lassen sich die Versuchsbedingungen ziemlich leicht so wählen, daß im roten Spektrum selbst die stärksten Linien des blauen Spektrums nur eben angedeutet sind und daß umgekehrt selbst die stärksten Linien des roten Spektrums im blauen kaum merkbar werden.

Die Darstellung des Argons nahmen wir nach dem einfachen Verfahren vor, das der eine von uns an anderer Stelle¹⁾ beschrieben hat. Wir untersuchten die Kanalstrahlenbilder der Argonlinien erstens für den Fall, daß Argonstrahlen in Argon verliefen, zweitens für den Fall, daß sie überwiegend in Helium verliefen. Das erste erreichten wir, indem wir zur Füllung der Kanalstrahlenröhre reines Argon verwandten, das zweite, indem wir Helium²⁾ in der Röhre eine relativ sehr kleine Menge Argon beimischten. Die Untersuchung der Ar-Strahlen in He hatte den Zweck, klar gezeichnete Kanalstrahlenbilder der Argonlinien zu liefern, da sie, wie wir an anderer Stelle³⁾ darlegten, unter diesen Bedingungen nur wenig durch die Zerstreuung der Kanalstrahlen verwischt werden.

Die Einrichtung und der Betrieb der Kanalstrahlenröhre waren dieselben, wie wir sie in unserer Untersuchung über das Helium ausführlich beschrieben haben. Auch verwandten wir denselben Spektrographen wie früher; es war lediglich das als Kameraobjektiv verwendete Zeiß-Tessar von 21 cm Brennweite durch ein Tessar von 30 cm Brennweite und gleichem Öffnungsverhältnis ersetzt.

Bei der vorliegenden Untersuchung kam es uns natürlich nicht auf eine genaue Bestimmung der Wellenlänge der Argonlinien, sondern nur auf die Untersuchung ihrer Kanalstrahlen-

¹⁾ J. Stark, Phys. Zeitschr. 14, 497, 1903.

²⁾ Das von uns verwandte Helium hatte in dankenswerter Weise Herr Dr. A. Fischer (Aachen) nach dem an anderem Orte beschriebenen Verfahren (J. Stark, A. Fischer und H. Kirschbaum, a. a. O., S. 514) dargestellt.

³⁾ J. Stark und H. Kirschbaum, Phys. Zeitschr. 14, 433, 1913.

bilder an. Wir benützten aus diesem Grunde im folgenden die von J. M. Eder und E. Valenta¹⁾ angegebenen Wellenlängen. Nur in folgenden wichtigen Punkten mußten wir in dem von uns genauer untersuchten Bezirk ihre Angaben verbessern. Diese Autoren verzeichnen bei λ 4266 Å nur eine einzige Wellenlänge (λ 4266,44 Å) und führen sie sowohl im roten wie im blauen Spektrum. Nach unseren Aufnahmen liegen hier zwei Linien, die eine λ 4266,65 Å gehört zum blauen, die andere λ 4266,40 Å zum roten Spektrum. Ferner erscheint in unserem blauen Spektrum bei λ 4182,50 Å eine Linie, im roten Spektrum bei λ 4182,03 Å, während Eder und Valenta bei λ 4182,03 Å nur eine rote Linie verzeichnen. Während wir auf Grund unserer Kanalstrahlen-Spektrogramme als erwiesen betrachten dürfen, daß bei λ 4266 Å eine „rote“ und eine „blaue“ Linie dicht beisammen liegen, ist es möglich, daß die von uns bei λ 4182,50 Å beobachtete Linie nicht dem Spektrum des Argons angehört.

Wie es uns auf eine Neubestimmung von Wellenlängen außer in vorstehenden Punkten nicht ankam, so haben wir auch darauf verzichtet, alle auf unseren Spektrogrammen auftretenden Linien, deren Kanalstrahlenbild bewegte Intensität aufweist, hier zu verzeichnen. Es sind dies ungefähr 140 Linien. Wir haben uns vielmehr auf eine sorgfältige Auswahl von solchen Linien beschränkt, über deren Kanalstrahlenbilder wir zuverlässige Aussagen machen können. Für die Photometrierung schieden darum alle oberhalb λ 4310 Å liegenden Linien aus, da in diesem spektralen Gebiet die Dispersion unseres Spektrographen für Argon nicht ausreichend ist. Auch sei bemerkt, daß alle hier mitgeteilten Linienbilder von denselben zwei Spektrogrammen abgenommen sind, nämlich für

¹⁾ J. M. Eder und E. Valenta, Denkschr. Wien. Akad. 64, 1896; Beiträge z. Photochemie, Wien 1904, I, 220. Die Angaben von H. Kayser (Berl. Ber. 1896, 551) verdienen nicht das gleiche Vertrauen, da dieser Autor, wie Rydberg (Astrophys. Journ. 6, 338, 1897) gezeigt hat, Geister und Quecksilberlinien in sein Verzeichnis von Argonlinien aufgenommen hat.

die Ar-Strahlen in Ar vom Spektrogramm [246] (Expositionszeit 2,5 Stunden) und für die Ar-Strahlen in He vom Spektrogramm [248] (Expositionszeit 4,75 Stunden).

Endlich ist hier noch darauf hinzuweisen, daß E. Dorn¹⁾ bereits nachstehende, vorläufige Mitteilung über die bewegte Intensität von Argonlinien (Dopplereffekt in Kanalstrahlen) veröffentlichte. „Bei Argon fand ich den Dopplereffekt für etwa 20 Linien sicher, für 10 weitere als wahrscheinlich. Merkwürdig ist, daß keine dieser Linien im „roten“ Argonspektrum eine erhebliche Lichtstärke besitzt, z. B. zeigt 4266,4 den Dopplereffekt nicht, obwohl die Intensität auch im „blauen“ Spektrum ziemlich bedeutend ist.“

§ 2. Die einwertigen Linien des Argons. — In Fig. 1 und Fig. 2 sind die Kanalstrahlenbilder zweier Vertreter der „roten“ Argonlinien dargestellt, nämlich der Linien λ 4259,50 Å und λ 4158,65 Å. Fassen wir zunächst die Linienbilder der Ar-Kanalstrahlen in He ins Auge, die nicht durch die Zerstreuung gestört sind. Es fällt an ihnen auf, daß die ruhenden Intensitäten im Verhältnis zu den bewegten Intensitäten sehr groß sind. Die bewegte Intensität zeigt bei beiden Linien in einem ersten Geschwindigkeitsintervall ein deutliches Maximum, dagegen ist sie in einem zweiten Intervall so gering, daß man an dessen Vorhandensein zweifeln könnte.

Diese Züge der zwei Kanalstrahlenbilder erklären sich zwanglos durch die Annahme, daß die Träger der zwei „roten“ Linien positiv einwertige Atomionen sind. Die bewegte Intensität im ersten Intervall ist solchen Argonionen zuzuordnen, welche einwertig den Kathodenfall durchlaufen und auch hinter der Kathode die „roten“ Linien in einwertigem Zustand emittiert haben. Die geringe bewegte Intensität im zweiten Intervall wurde von solchen Atomionen emittiert, welche zweiwertig den Kathodenfall durchlaufen und darum eine zweiwertige Geschwindigkeit angenommen haben, dann aber hinter der Kathode durch Elektronisierung einwertig wurden und wenigstens zu

¹⁾ E. Dorn, Phys. Zeitschr. 8, 589, 1907.

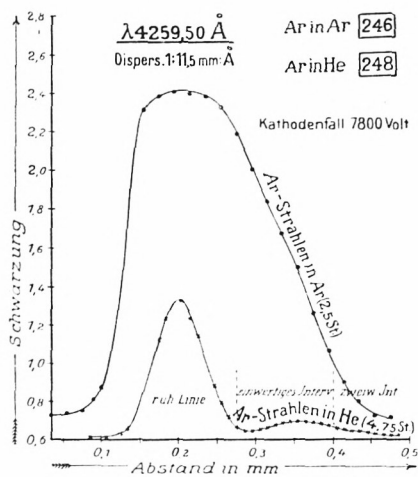


Fig. 1.

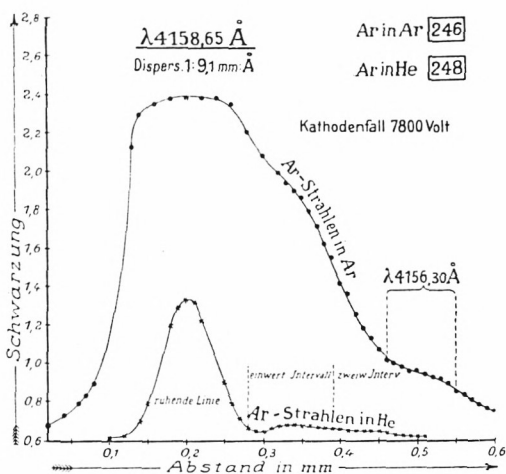


Fig. 2.

einem kleinen Teil in diesem Ladungszustand verblieben, als sie bei einem schwachen Zusammenstoß mit einem He-Atom einwertige Linien emittierten.

Die bewegte Intensität ist im ersten Intervall und aus demselben Grunde noch mehr in dem zweiten Intervall deswegen so klein, weil die meisten aus dem Kathodenfall kommenden, ursprünglich einwertigen Ionen hinter der Kathode durch Stoßionisierung in zweiwertige Ionen übergehen und dann als solche nicht mehr einwertige Linien emittieren können und weil die ursprünglich zweiwertigen Ionen, welche durch Elektronisierung einwertig geworden sind, bei einem Zusammenstoß zum größten Teil wieder zweiwertig durch Stoßionisierung werden, da infolge der größeren Geschwindigkeit die Chance für die Stoßionisierung größer ist. Aus dem gleichen Grunde könnte eine einwertige Linie im dreiwertigen Geschwindigkeitsintervall keine merkbare Intensität gewinnen, da die ursprünglich dreiwertigen Ionen, die durch zweifache Elektronisierung einwertig geworden sind, bei einem Zusammenstoß dank ihrer großen Geschwindigkeit sofort wieder zweiwertig oder sogar dreiwertig durch Ionisierung werden.

Die ruhende Intensität der einwertigen Argonlinien zeigt unter den gewählten Versuchsbedingungen deswegen einen relativ großen Betrag, weil die zahlreichen langsamen He-Strahlen, welche im Helium den Ar-Strahlen beigemischt sind, überwiegend einwertige Ar-Ionen durch Stoßionisierung schaffen, wenn sie auf die neutralen in geringer Zahl dem He beigemischten Ar-Atome stoßen.

Nunmehr können wir zu dem Vergleich der Bilder der zwei betrachteten einwertigen Linien für die Ar-Strahlen in Ar und die Ar-Strahlen in He übergehen. Man bemerkt zunächst, daß die bewegte Intensität der Ar-Strahlen, wenn sie in Ar verlaufen, nicht für so große Geschwindigkeiten vorkommt, als wenn sie in He verlaufen; ferner ist in jenem Falle das Maximum der bewegten Intensität so dicht an die ruhenden Linien herangerückt, daß das Intensitätsminimum zwischen ihnen verschwunden ist, während es im Falle der Ar-Strahlen in He

deutlich ausgebildet ist. Doch bringen diese zwei Züge in den Kanalstrahlenbildern nichts Neues; sie erklären sich aus der Zerstreuung der Kanalstrahlen, wie wir an anderer Stelle¹⁾ ausführlich dargelegt haben.

Indes ein anderer Zug ist neu; er wird zwar an anderer Stelle von dem einen von uns (Stark) ausführlich besprochen werden, doch muß der Vollständigkeit halber bereits hier kurz darauf hingewiesen werden. Beim Vergleich des Bildes der Ar-Strahlen in Ar mit demjenigen dieser Strahlen in He fällt nämlich auf, daß die bewegte Intensität in jenem Falle zwar bei kleineren Geschwindigkeiten auftritt, aber verglichen mit der ruhenden Intensität sehr viel größer ist als in diesem Falle. Und beim Vergleich einer einwertigen mit einer zweiwertigen Linie, etwa von Fig. 1 mit Fig. 3 und 4, ergibt sich, daß die Ar-Strahlen in Ar einer einwertigen Linie fast ebensoviel bewegte Intensität wie einer zweiwertigen Linie verleihen, während die Ar-Strahlen in He weitaus die zweiwertigen Linien in der Erregung bewegter Intensität bevorzugen. Dieses Verhältnis erklärt sich in folgender Weise. Beim Verlauf in Ar werden Ar-Strahlen durch die Zusammenstöße mit den relativ schweren Ar-Atomen stark gebremst, sowohl die Strahlen mit drei- und zweiwertiger wie diejenigen mit einwertiger Geschwindigkeit. Die verlangsamten zwei- und dreiwertigen Strahlen gehen durch Elektronisierung in großer Zahl in einwertige Ionen über und können dann in diesem Zustand in einwertigen Linien bewegte Intensität emittieren, da sie bei Zusammenstößen dank der Kleinheit ihrer Geschwindigkeit nicht wieder durch Ionisierung zum größten Teil zweiwertig werden.

Wir haben hier zwar nur für zwei Linien des roten Spektrums die Kanalstrahlenbilder mitgeteilt. Trotzdem aber oberhalb $\lambda\ 4310\ \text{\AA}$ für die zwei- und dreiwertigen Ar-Linien die Dispersion unseres Spektrographen für eine genaue Analyse nicht ausreichend war, können wir für alle im Gebiet $\lambda\ 4000$ bis $5000\ \text{\AA}$ liegenden intensiven Linien des roten Ar-Spektrums

¹⁾ J. Stark und H. Kirschbaum, Phys. Zeitschr. 14, 433, 1913.

mit Bestimmtheit erklären, daß sie hinsichtlich des Verhältnisses von ruhender und bewegter Intensität für die Ar-Strahlen in Ar und in He dasselbe Verhalten zeigen und sich in dieser Hinsicht so deutlich von den „blauen“ Linien abheben, daß über ihre Zusammengehörigkeit kein Zweifel bestehen kann. Es erscheint somit die Folgerung gesichert, daß alle Linien des roten Ar-Spektrums positiv einwertige Atomionen als Träger haben.

§ 3. **Zwei- und dreiwertige Linien des Argons.** — Ehe wir zur Zuordnung der „blauen“ Argonlinien zu Atomionen von bestimmter Wertigkeit übergehen, sei kurz auch bei ihnen auf die Beeinflussung der Verteilungskurve der bewegten Intensität durch die Zerstreuung der Kanalstrahlen hingewiesen. Der Vergleich der zwei Kurven in Fig. 3 und 4 läßt diese Beeinflussung in die Augen springen und der Vergleich der Kurven für Ar-Strahlen in Ar in diesen Figuren mit den gleichnamigen Kurven in den Figuren 1 und 2 läßt erkennen, daß eine unterscheidende Charakteristik der „roten“ und „blauen“ Argonlinien in den Kanalstrahlen in Argon ein ziemlich unsicheres Unternehmen wäre. Hiefür kommen vielmehr nur die Verteilungskurven der bewegten Intensität für die Ar-Strahlen in He in Betracht; auf sie allein bezieht sich die nachstehende Besprechung.

Die fünf Linien, deren Kanalstrahlenbilder in den Figuren 3—7 dargestellt sind, gehören sämtlich dem „blauen“ Ar-Spektrum an. Sie stimmen in den wesentlichen Zügen alle miteinander überein. Ihre ruhende Intensität ist im Vergleich mit ihrer bewegten Intensität sehr klein, diese ist von jener deutlich durch ein Minimum getrennt. Die Verteilungskurve der bewegten Intensität zeigt bei allen vier Linien, wenn auch nicht gleich gut ausgebildet, zwei Wendepunkte, durch sie werden drei Intervalle der Geschwindigkeit unterschieden.

Ein Vergleich der Bilder dieser fünf „blauen“ Linien mit denjenigen der zwei „roten“ Linien in den Figuren 1 und 2 kann keinen Zweifel daran übrig lassen, daß die blauen Linien positive Atomionen von anderer Wertigkeit als die roten zu Trägern haben. Würden die Verteilungskurven der „blauen“

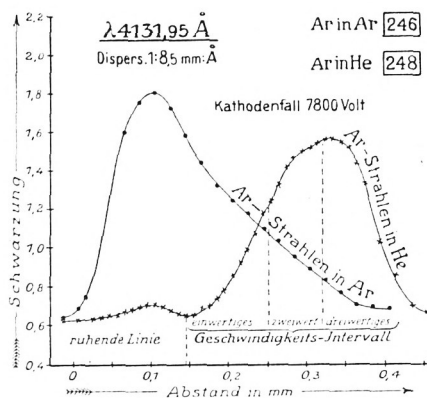


Fig. 3.

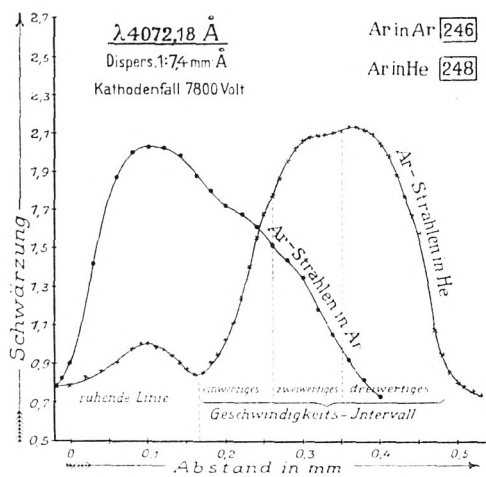


Fig. 4.

Linien nur die zwei ersten Geschwindigkeitsintervalle aufweisen, wie es bei Helium der Fall ist, so wäre ohne weitere Diskussion nach Analogie zu schließen, daß das Argon in den Kanalstrahlen nur ein- und zweiwertige positive Atomionen bildet und daß diese die blauen, jene die roten Ar-Linien zur Emission an sich bringen. So aber ist das Auftreten eines dritten Geschwindigkeitsintervalles neu und verlangt eine eingehende Besprechung.

Zunächst läßt sich aus dem Vorkommen von drei Geschwindigkeitsintervallen bei den fünf Ar-Linien schließen, daß Argon vor der Kathode des Glimmstromes ein-, zwei- und dreiwertige positive Atomionen bildet und daß somit durch das elektrische Feld vor der Kathode positive Ar-Ionen in drei Ladungsstufen beschleunigt und somit in drei Geschwindigkeitsintervallen hinter die Kathode geliefert werden. Ist dies der Fall, dann dürfen wir erwarten, daß außer zwei- auch noch dreiwertige Ar-Linien hinter der Kathode bewegt zur Emission gebracht werden. Es müssen sich also dann auf den Kanalstrahlen-Spektrogrammen neben den einwertigen Ar-Linien zwei weitere Gruppen von Ar-Linien feststellen lassen, deren Bilder in ähnlicher Weise von denjenigen der roten Linien verschieden sind, die aber auch wieder charakteristische Unterschiede voneinander aufweisen. Aber die sichere Prüfung dieser Folgerung kann ein Zufall unmöglich machen. Es könnte nämlich die vermutete dritte Gruppe von Linien zufällig in dem Leistungsbereich des verwendeten Spektrographen durch keine intensive Linie vertreten sein.

Der Zufall hat es gefügt, daß in dem Leistungsbereich wenigstens eine intensive Linie vorkommt, deren Kanalstrahlenbild die für eine dreiwertige Ar-Linie zu erwartenden Züge zeigt. Es ist die Linie λ 4104,10 Å. Die Verteilungskurve ihrer bewegten Intensität ist in Fig. 8 dargestellt. Auf den ersten Blick freilich scheint sie durchaus mit derjenigen der zweiwertigen Linien übereinzustimmen. Indes hat man zu beachten, daß die Schwärzungen in Fig. 8 noch im Gebiet der Unterbelichtung oder dicht dabei liegen. Und hier entsprechen

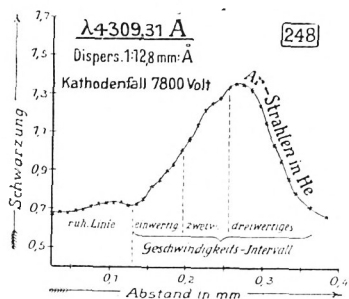


Fig. 5.

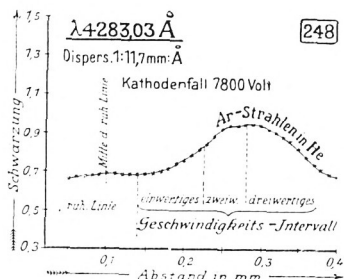


Fig. 6.

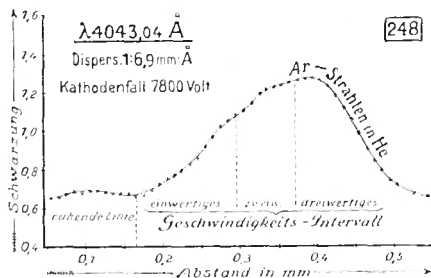


Fig. 7.

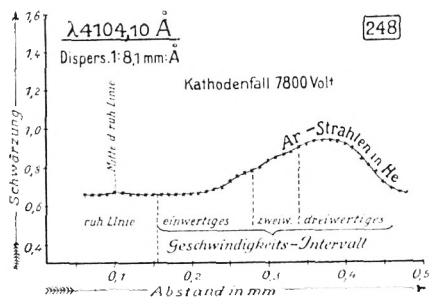


Fig. 8.

kleinen Schwärzungsdifferenzen sehr viel größere Intensitätsverhältnisse als im Gebiete der Normalbelichtung, wie sie für die Verteilungskurven in den Figuren 3, 4, 5 und 7 vorliegt. Beachtet man dies, so ergibt sich für die Linie λ 4104,10 Å, daß bei ihr die bewegte Intensität im dritten Intervall diejenige im zweiten Intervall beträchtlich überwiegt, während sie bei den Linien der Figuren 3, 4, 5 und 7 im dritten Intervall nur wenig größer als im zweiten ist. Und noch viel größer ist für λ 4104,10 Å das Verhältnis der bewegten Intensitäten im dritten und im ersten Intervall als für jene Linien. Daß dieser auf die Schwärzungsdifferenzen bezogene Vergleich der Intensitätsverhältnisse für die zwei Linienarten in der Tat zutreffend ist, zeigt der Vergleich des Bildes der Linie λ 4104,10 Å mit demjenigen der Linie λ 4283,03 Å in Fig. 6. Diese Linie gehört nämlich zu der Gruppe der anderen Linien; nur liegen bei ihr wie bei λ 4104,10 Å die Schwärzungen ebenfalls im Gebiet der Unterbelichtung oder an dessen Grenze.

Die vorstehenden Unterschiede der Kanalstrahlenbilder der Linien λ 4309 — 4283 — 4131 — 4072 — 4043 Å einerseits und der Linie λ 4104 Å andererseits erklärt sich zwanglos in folgender Weise. Jene Linien haben das zweiwertige Atomion als Träger, die Linie λ 4104 Å dagegen das positiv dreiwertige Ar-Atomion. Zwischen den ein-, zwei- und dreiwertigen Atomionen des Argons stellt sich in den Kanalstrahlen ein Gleichgewicht her, wie es für den Fall der Aluminium-Kanalstrahlen¹⁾ bereits ausführlich besprochen worden ist. Es gehen nämlich einerseits ursprünglich ein- und zweiwertige Atomionen durch Stoßionisierung in dreiwertige Ionen über und liefern im ein- und zweiwertigen Geschwindigkeitsintervall bewegte Intensität; andererseits verwandeln sich ursprünglich dreiwertige Atomionen durch Elektonisierung in zweiwertige, ebenso ursprünglich einwertige durch Ionisierung in zweiwertige, so daß eine zweiwertige Linie auch im ersten und dritten Geschwindigkeitsintervall bewegte Intensität gewinnen kann. Die bewegte

¹⁾ J. Stark, R. Künzer und G. Wendt, Ber. Berl. Akad. 1913. 430.

Intensität im ersten Intervall ist für die zweiwertigen Linien im Verhältnis zu derjenigen im dritten Intervall deswegen größer als für die dreiwertige Linie, weil die Chance dafür größer ist, daß ein ursprünglich einwertiges Ion durch Ionisierung zweiwertig wird, als dafür, daß es dreiwertig wird. Die bewegte Intensität im dreiwertigen Intervall ist bei der dreiwertigen Linie im Verhältnis zu derjenigen im zweiwertigen Intervall deswegen größer als bei einer zweiwertigen Linie, weil die ursprünglich dreiwertigen Ionen, die durch Elektronisierung zweiwertig geworden sind, dank ihrer großen Geschwindigkeit bei einem Stoß leichter wieder in dreiwertige sich verwandeln als ursprünglich zweiwertige Ionen von der kleineren zweiwertigen Geschwindigkeit.

Zu diesem eben zergliederten Unterschied zwischen den Kanalstrahlenbildern der zwei- und dreiwertigen Argonlinien tritt noch ein anderer Unterschied, der es ermöglicht, noch weitere, weniger intensive dreiwertige Linien außer $\lambda\ 4104,10\ \text{\AA}$ auf unseren Spektrogrammen aufzusuchen. Beim Vergleich des von der positiven Säule gewonnenen blauen Spektrums mit dem Spektrum der Ar-Kanalstrahlen in He ergibt sich folgendes. Die dreiwertige Linie $\lambda\ 4104,10\ \text{\AA}$ zeigt im Spektrum der positiven Säule eine sehr große ruhende Intensität, dagegen gar keine ruhende Intensität im Kanalstrahlenspektrum; im Vergleich hiermit zeigen zweiwertige Linien, die im Säulespektrum weniger intensiv sind als $\lambda\ 4104\ \text{\AA}$, im Kanalstrahlenspektrum eine schwache ruhende Intensität. Die bewegte Intensität von $\lambda\ 4104\ \text{\AA}$ ist viel kleiner als diejenige von zweiwertigen Linien, welche im Säulespektrum ungefähr dieselbe oder sogar eine etwas kleinere ruhende Intensität als $\lambda\ 4104\ \text{\AA}$ aufweisen. Beim Durchsuchen unserer Spektrogramme haben wir nun eine Reihe weiterer dreiwertiger Linien in dem Gebiet $\lambda\ 4300 - 4000\ \text{\AA}$ an diesem Intensitäts-Verhalten erkannt. Sie besitzen im Kanalstrahlenspektrum alle keine merkbare ruhende Intensität und keine oder nur eine eben angedeutete bewegte Intensität. In Tabelle I sind zweiwertige, in Tabelle II dreiwertige Linien aus dem bezeichneten spektralen Gebiet zusammengestellt nebst rohen Intensitätsangaben.

Tabelle I.
Zweiwertige Linien.

Wellen- länge Å	Intensität		
	Säule- spektrum	Kanalstrahlen	
		ruh.	bew.
4309,31	5	1	6
4300,82	4	1	6
4283,03	6	1	4
4277,65	10	4	10
4266,65	9	2	8
4237,34	4	1	5
4228,57	7	2	9
4202,11	2	0	2
4131,95	6	1	8
4072,18	10	3	10
4043,04	5	1	8

Tabelle II.
Dreiwertige Linien.

Wellen- länge Å	Intensität		
	Säule- spektrum	Kanalstrahlen	
		ruh.	bew.
4222,76	4	0	1
4218,79	4	0	1
4156,30	3	0	0
4104,10	9	0	4
4076,85	3	0	0

Die Intensitätsverhältnisse der drei Linienarten des Argons im Falle der Ar-Kanalstrahlen in He lassen sich ungezwungen in folgender Weise deuten. Die ruhende Intensität der Ar-Linien wird unter den von uns gewählten Bedingungen hauptsächlich von den an Anzahl überwiegenden, relativ langsamen He-Kanalstrahlen hervorgebracht. Diese schaffen durch ihren Stoß auf neutrale Ar-Atome überwiegend einwertige Ar-Ionen, in geringerer Zahl zweiwertige und darum in noch geringerer Zahl dreiwertige Ar-Ionen; parallel dem Maß dieser Ionisierung geht die Erregung der ruhenden Intensität. Auf der anderen Seite sind, was die bewegte Intensität der Ar-Strahlen selbst betrifft, die zweiwertigen Ar-Ionen und ihrer Linien vor den ein- und dreiwertigen Ionen sehr bevorzugt. Die ursprünglich und nachträglich einwertigen Ionen gehen nämlich bei einem Stoß, der an ihnen Licht erregen könnte, leicht in zweiwertige Ionen über; die ursprünglich dreiwertigen Ionen dagegen verwandeln sich durch Elektronisierung zu einem sehr großen Teil in zweiwertige Ionen und geben dann den zweiwertigen Linien im dritten Geschwindigkeitsintervall bewegte Intensität.

Um Mißverständnisse zu vermeiden, möchten wir im Anschluß an das Vorhergehende ausdrücklich folgende Bemerkung machen. Wenn wir oben alle ein-, zwei- und dreiwertigen Linien des Argons in je eine Gruppe zusammengefaßt haben, so soll damit nicht gesagt sein, daß alle Linien einer jeden Gruppe genau dasselbe Verhalten zeigen wie etwa die Linien einer Serie. Gewiß zeigen die Linien einer Gruppe untereinander wieder Unterschiede in verschiedener Hinsicht und mögen sich in Untergruppen, z. B. in Serien, ordnen lassen; diese Unterschiede treten indes gegenüber denjenigen zurück, welche durch die verschiedene Wertigkeit der drei Gruppen bedingt werden.

Endlich möchten wir noch einmal betonen, daß auf unseren Spektrogrammen außer den oben angeführten Linien noch zahlreiche weitere zweiwertige und auch noch einige dreiwertige Linien vorkommen und zwar überwiegen die zweiwertigen an Zahl und Intensität die dreiwertigen Linien auf unseren Spektrogrammen. Wir sehen indes von der Mitteilung ihrer Wellenlängen und der Beschreibung ihrer Kanalstrahlenbilder ab. Einerseits befinden sie sich nämlich in einem Gebiet unzureichender Dispersion unseres Spektrographen, andererseits brächte ihre Diskussion hinsichtlich des Unterschiedes von Ar-Linien verschiedener Wertigkeit kaum etwas Neues. Um die zahlreichen Linien des Argons nach ihrer Wertigkeit von Rot bis Ultraviolett zu sortieren, ist es notwendig, unsere Beobachtungen mit einem lichtstarken Konkavgitter zu wiederholen.

§ 4. **Vergleichende Charakteristik der drei Argonspektren.** — Den nachstehenden Ausführungen sei folgende Bemerkung vorausgeschickt. J. M. Eder und E. Valenta haben, wie bereits erwähnt wurde, eine sehr schöne und wertvolle, eingehende Untersuchung über die Argonspektren ausgeführt. Wenn wir in der vorliegenden Mitteilung ihre verdienstvolle Arbeit in einigen Punkten verbessern oder ergänzen, so möchten wir deren Einschätzung damit in keiner Weise beeinträchtigen; sie wird dadurch vielmehr an Wert gewinnen.

Nach den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit haben die Linien des roten Argonspektrums positiv einwertige Ar-Atomionen als Träger; man kann darum dieses Spektrum auch „einwertig“ nennen. Auf der anderen Seite setzt sich gemäß vorliegender Arbeit das blaue Spektrum des Argons aus zwei verschiedenen Ar-Spektren, nämlich den Linien der zwei- und den Linien der dreiwertigen positiven Ar-Atomionen zusammen; man kann diese zwei Spektren sachgemäß „zweiwertiges“ und „dreiwertiges“ Spektrum nennen.

Eder und Valenta haben neben dem roten und blauen Ar-Spektrum noch die Bezeichnung „weißes“ Spektrum auf dasjenige Ar-Spektrum angewandt, welches bei sehr großer Stromdichte von der positiven Säule emittiert wird und dessen Gesamtfarbe dem Auge weiß erscheint. Wie wir das rote und das blaue Ar-Spektrum an der positiven Säule in der Kapillare einer Geißlerröhre erzeugten, so haben wir uns auch das weiße Spektrum Eder und Valentas an derselben Geißlerröhre gemacht. Das rote Spektrum erhielten wir, indem wir ein kleines Induktorium oder eine 0,4 Milliampère liefernde Influenzmaschine ohne parallele Kapazität an die Röhre legten. Wurde vor die Röhre eine Funkenstrecke an die nicht zusammenstoßenden Pole der Röhre und der Funkenstrecke eine Kapazität und an deren Pole die Influenzmaschine gelegt, wurde mit anderen Worten die Argonröhre in einen Schwingungskreis eingeschaltet, so erschien bei kurzer Funkenstrecke die positive Lichtsäule in Argon schön blau, bei langer Funkenstrecke blendend weiß. Zur Beurteilung dieser Verhältnisse hat man sich an folgende Verhältnisse zu erinnern. Liegt eine Geißlerröhre in einem Feddersen-Hertzschen Schwingungskreis und geht eine elektrische Schwingung in ihr hin und her, so ist ja in ihr der relativ schwache Glimmstrom durch einen Lichtbogen¹⁾ von mehr als 100 Ampère momentaner Stromstärke ersetzt; das negative Glimmlicht des Glimmstromes an der Kathode und mit ihr dessen Kathodenfall ist

¹⁾ Vgl. J. Stark, Ann. d. Phys. 12, 712, 1903.

verschwunden und die positive Säule reicht fast bis unmittelbar an die Kathode heran. Wird ausgehend von kleinen Werten die Funkenstrecke verlängert, so steigt mit der Funken-spannung die momentane Stromstärke der elektrischen Schwin-gung zunächst an, um bei sehr langer Funkenstrecke infolge der zunehmenden Dämpfung in dieser wieder abzunehmen. Gemäß unseren Beobachtungen erscheint also das rote Ar-Spektrum in der positiven Säule bei kleiner Stromdichte, das blaue Spektrum bei einer sehr viel größeren Stromdichte und das weiße bei einer noch erheblich größeren Stromdichte.

Wenn wir somit die Beobachtung eines „weißen“ Ar-Spek-trums durch Eder und Valenta bestätigen können, so möchten wir doch die Einführung dieser Bezeichnung neben derjenigen des roten und blauen Spektrums nicht für ganz zweckmäßig halten. Wie nämlich Eder und Valenta selbst finden und wir bestätigen können, kommen fast alle Linien des „weißen“ Spektrums im „blauen“ vor, wenn ihr Aussehen und ihre Intensitätsverhältnisse in beiden Spektren auch beträchtlich von-einander verschieden sind.

Es seien nun zunächst die Bedingungen dargelegt, unter welchen das ein-, zwei- und dreiwertige Ar-Spektrum in der positiven Lichtsäule erscheinen. Das rote oder einwertige Ar-Spektrum erscheint nach den übereinstimmenden Angaben aller darüber vorliegenden Untersuchungen bei kleiner Stärke (genauer Dichte) des Glimmstromes in Argon von mehr als etwa 1 mm Druck: kommen bei niedrigem Druck und gegebener Spannung des Induktoriums infolge größerer Strom-dichte neben den roten auch bereits die intensiveren blauen Argonlinien heraus, so treten sie wieder zurück, wie Eder und Valenta fanden, wenn der Druck des Argons auf etwa 30 mm erhöht wird. Es nimmt dann nämlich der Spannungsabfall in der positiven Säule zu und darum sinkt in dieser bei Kon-stanz der elektromotorischen Kraft die Stromdichte; gleichzeitig werden auch die größten Kathodenstrahl-Geschwindigkeiten in der positiven Säule infolge vermehrter Absorption kleiner. Daß das Auftreten des roten Argonspektrums an kleine Geschwin-

digkeiten der Kathodenstrahlen in der positiven Säule, durch deren Stoß sie erregt werden, geknüpft ist, wird durch unser Resultat sofort verständlich, daß die Träger der roten Argonlinien positiv einwertige Atomionen sind. Bei kleiner Geschwindigkeit vermögen eben die Kathodenstrahlen durch ihren Stoß nur ein Elektron von einem Ar-Atom unter gleichzeitiger Lichterregung abzutrennen.

Das blaue Argonspektrum vermag man bei jedem Druck, auch bei einem solchen, welcher bei kleiner Stromstärke das rote Spektrum liefert, dadurch herauszuholen, daß man entweder die Dichte des Glimmstromes in der positiven Säule vergrößert oder noch besser dadurch, daß man den Glimmstrom durch den stromdichten Lichtbogen einer elektrischen Schwingung ersetzt, wie es eingehend von J. Trowbridge und Th. W. Richards¹⁾ gezeigt wurde. Infolge der gesteigerten spezifischen elektrischen Leistung in der positiven Säule wächst dann in dieser die Temperatur sehr an und mit ihr die mittlere Geschwindigkeit der freien Elektronen (Kathodenstrahlen), durch deren Stoß auch die blauen Ar-Linien zur Emission gebracht werden. Auch diese Tatsache findet durch unser Resultat über die Wertigkeit der Ar-Linien eine ungezwungene Deutung. Bei großer Geschwindigkeit werden nämlich schnelle negative Elektronen in der positiven Säule durch ihren Stoß von dem einzelnen Ar-Atom oder von dem einwertigen Ar-Ion nicht bloß ein Elektron, sondern ein weiteres oder drittes unter Lichterregung abschlagen, oder mit anderen Worten bei hoher Temperatur überwiegen in der positiven Säule in Argon die zwei- und dreiwertigen Ionen weitaus die einwertigen.

Erinnert man sich hierbei an das spektrale Verhalten anderer Elemente und vergleicht mit den vorstehenden Darlegungen die Ausführungen²⁾ des einen von uns über das Verhalten der Bogen- und Funkenlinien, so erkennt man sofort, daß man nach Analogie die roten Ar-Linien auch Bogen-, die blauen Ar-Linien als Funkenlinien bezeichnen könnte. Zu den

¹⁾ J. Trowbridge u. Th. W. Richards, Phil. Mag. 43, 135, 1897.

²⁾ J. Stark, Phys. Zeitschr. 14, 102, 1913.

Funkenlinien des Argons wären dann sowohl seine zwei- wie dreiwertigen Linien zu rechnen.

Wer bis zu diesem Punkte den vorstehenden Ausführungen gefolgt ist, der wird nun die Frage aufwerfen, ob denn die zwei- und dreiwertigen Ar-Linien, wie sie vor den einwertigen durch die hohe Temperatur in der positiven Lichtsäule bevorzugt werden, auch voneinander wieder sich unterscheiden, ob nämlich bei großer Steigerung der Temperatur über ihren Wert für den Beginn des Erscheinens des blauen Spektrums die dreiwertigen Ar-Linien vor den zweiwertigen hinsichtlich ihrer Intensität und ihres Aussehens sich auszeichnen. Eine Antwort auf diese Frage kann man durch einen Vergleich des blauen und des weißen Spektrums gewinnen, oder noch besser durch Vergleich des weißen Spektrums mit dem Mischspektrum, in welchem neben den roten Ar-Linien bereits die blauen erscheinen. Wir können uns hierbei auf die ausführlichen Angaben von Eder und Valenta beziehen, mit denen in dieser Hinsicht unsere eigenen Beobachtungen in der Hauptsache übereinstimmen. In Tabelle III und IV ist ein Teil der hier in Betracht kommenden Angaben von Eder und Valenta für den von uns genauer untersuchten Spektralbezirk zusammengestellt.

Gemäß den zwei vorstehenden Tabellen werden sowohl die zwei- wie die dreiwertigen Linien beim Übergang vom Mischspektrum zum „weißen“ Spektrum intensiver; indes läßt sich auf Grund der rohen Intensitätsangaben ohne Berücksichtigung der Linienbreite nicht entscheiden, ob die einen Linien die anderen an Zunahme der Intensität hierbei übertreffen. Ein anderer Unterschied stellt sich dagegen unzweifelhaft im Aussehen der zwei Linienarten her. Mit Ausnahme der zwei intensiven Linien λ 4277,65 und 4131,95 Å bleiben die zweiwertigen Linien beim Übergang zum weißen Spektrum ziemlich scharf, alle dreiwertigen Linien dagegen werden stark verbreitert, ein Verhältnis, das auch bei den zwei- und den dreiwertigen Linien des Aluminiums beobachtet¹⁾ wurde.

¹⁾ J. Stark, R. Künzer und G. Wendt, a. a. O.

Tabelle III.
Zweiwertige Linien.

Wellenlänge Å	Intensität und Aussehen	
	Misch- spektrum	weißes Spektrum
4283,02	3	4, scharf
4309,31	0	3, ziemlich scharf
4300,82	0	3, ziemlich scharf
4277,65	2	5, sehr stark verbreitert, λ 4278,02
4202,11	1	3, ziemlich scharf
4131,95	4	4, stark und Rot verbreitert, λ 4132,81
4082,59	2	2, ziemlich scharf
4043,04	3	fehlt in Tabelle, nach Tafel: 5, ziemlich scharf ¹⁾
4013,97		8, ziemlich scharf

Wenn der oben aufgestellte Satz richtig ist, daß langsame Kathodenstrahlen überwiegend einwertige, schnelle Kathodenstrahlen dagegen überwiegend zwei- und dreiwertige Ar-Linien durch ihren Stoß zur Emission bringen, dann müssen in der negativen Glimmschicht, dem Orte, schneller und langsamer Kathodenstrahlen, gleichzeitig neben den roten Ar-Linien intensiv auch die blauen erscheinen, wenn bei kleiner Stromdichte in der positiven Säule die roten Linien vorherrschen; es sind dann die Ar-Spektren in der negativen Glimmschicht vor der Kathode und in der positiven Säule vor der Anode, die Polspektren, voneinander verschieden. Die über diesen Punkt in der Literatur vorliegenden Angaben sind nun widersprechend; wir beschränken uns auf diejenigen von Eder und Valenta und ergänzen sie durch unsere eigenen Beobachtungen.

Diese Autoren haben ihre Ar-Röhren mit einem Induktorium betrieben. Sie finden weder für das blaue noch für das rote Ar-Spektrum in der positiven Säule einen Unterschied zwischen den zwei Polspektren. Dies ist indes leicht aufzuklären. Beim Auftreten des blauen Spektrums in der positiven Säule

¹⁾ Auch nach unseren Beobachtungen.

Tabelle IV.
Dreiwertige Linien.

Wellenlänge Å	Intensität und Aussehen	
	Misch- spektrum	weißes Spektrum
4434,10	1	2, sehr stark verbreitert, λ 4434,62
4222,76	2	3, sehr stark verbreitert, λ 4223,83
4218,79	2	3, sehr stark verbreitert, λ 4219,84
4156,30	1	3, sehr stark verbreitert, λ 4157,30
4104,10	4	6, sehr stark verbreitert, λ 4104,93
4076,85	2	3, sehr stark verbreitert, λ 4077,70

liegt, wie es bei unseren Beobachtungen der Fall war, nicht der Glimmstrom, sondern zumeist die oszillatorische Lichtbogenentladung vor; in dieser ist aber der Unterschied der Strömung vor der Anode und vor der Kathode verschwunden, insofern vor beiden die positive Säule liegt. Und wenn Eder und Valenta beim Auftreten des roten Spektrums in der positiven Säule — in diesem Falle lag zweifellos der Glimmstrom vor — keinen Unterschied der Polspektra beobachteten, so hat dies sehr wahrscheinlich seinen Grund darin, daß sie mit dem Induktorium arbeiteten; bei dem niedrigen Druck (2 mm) in Geißlerröhren geht nämlich sowohl der Schließungs- wie der Öffnungsstrom durch diese, wenn jener auch etwas schwächer als dieser ist. Bei Betrieb unserer Röhren mit Gleichstrom konnten wir jedenfalls feststellen, daß die negative Glimmschicht vor der Kathode weißlichblau, die positive Säule vor der Anode rötlich leuchtete, wenn ein schwacher Glimmstrom durch die Röhren ging. Die negative Glimmschicht liefert nach unseren Beobachtungen das blaue Spektrum überwiegend neben den roten. Eder und Valenta haben dies übrigens, ohne die Umstände scharf zu charakterisieren, selbst gefunden. Sie schreiben nämlich: „Das Glimmlicht¹⁾ des ersten Argonsspek-

¹⁾ Gemeint ist die negative Glimmschicht des Glimmstroms, der in der positiven Säule das rote Ar-Spektrum zur Emission bringt. Stark.

trums bei 2 mm Druck enthält alle Hauptlinien und alle Mittellinien des Spektrums der blau leuchtenden Kapillare (des zweiten Argonspektrums). Während im Glimmlichte charakteristische Linien des ersten Argonspektrums (in der Kapillare) völlig fehlen, wie zum Beispiel die Linien $\lambda = 4702, 4596, 4522$, oder stark geschwächt erscheinen, wie 4251, 3834, bleiben andere Linien des ersten Argonspektrums im Glimmlichte gleichzeitig hell und deutlich vorhanden, zum Beispiel 4335, 4332, 4272, 4266, 4259, 4251, 4200, 4198, 4190, 4182, 4164, 4158, 4044, 3949, 3947 (diese kommen im Glimmlicht, sowie roten Kapillarlicht des ersten Argonspektrums vor)¹⁾. Weil aber dazu mit unerwarteter Helligkeit manche Linien des blauen Argonkapillarlichtes kommen, wie zum Beispiel 4545, 4277, 4131, 4104, 3946, 3944, 3850, 3561, 3559, 3545, so ändert sich das Aussehen mancher Liniengruppen des genannten Glimmlichtspektrums sehr, so daß es ganz merklich von jenem der rotleuchtenden Kapillare verschieden ist und sich mehr dem Spektrum der blauleuchtenden Kapillare nähert.“

Nachdem so festgestellt ist, daß die schnellen Kathodenstrahlen der negativen Glimmschicht das blaue Ar-Spektrum zur Emission bringen, ist ohne weiteres verständlich, daß ein schwacher Glimmstrom in der Kapillare einer Geißlerröhre bei niedrigem Druck nicht mehr das rote Spektrum, sondern mehr und mehr das blaue Spektrum hervorbringt. Infolge des Einflusses der Rohrwände steigt nämlich in der positiven Säule des Glimmstroms bei niedrigem Druck das Spannungsgefälle, wie bekannt ist, beträchtlich an und bringt hier rasche Kathodenstrahlen hervor.

Endlich sei noch erwähnt, daß die Gesamtfarbe des Lichtes der Kanalstrahlen im Argon ein rötliches Blau ist. Ar-Strahlen in Ar bringen eben, wie oben spektralanalytisch festgestellt wurde, gleichzeitig das rote und blaue Spektrum intensiv zur Emission.

¹⁾ Kurz gesagt: Zurücktreten des roten Spektrums in der negativen Glimmschicht. Stark.

Resultate.

1. Die Linien des roten Ar-Spektrums haben positiv einwertige Ar-Atomionen als Träger. Die Linien des blauen Ar-Spektrums im Sichtbaren haben zum größeren Teil positiv zweiwertige, zum kleineren Teil positiv dreiwertige Ar-Atomionen als Träger.

2. Bei der Emission von bewegter Intensität stellt sich in den Ar-Kanalstrahlen, sowohl wenn sie in Ar als auch wenn sie in He verlaufen, ein bewegliches Gleichgewicht zwischen den drei Ionenarten des Argons her.

3. Langsame Kathodenstrahlen bringen durch ihren Stoß überwiegend einwertige, schnelle Kathodenstrahlen zwei- und dreiwertige Ar-Linien zur Emission.

Aachen, Phys. Instit. d. Techn. Hochschule, 20. April 1913.

Erläuterungen zur nebenstehenden Tafel.

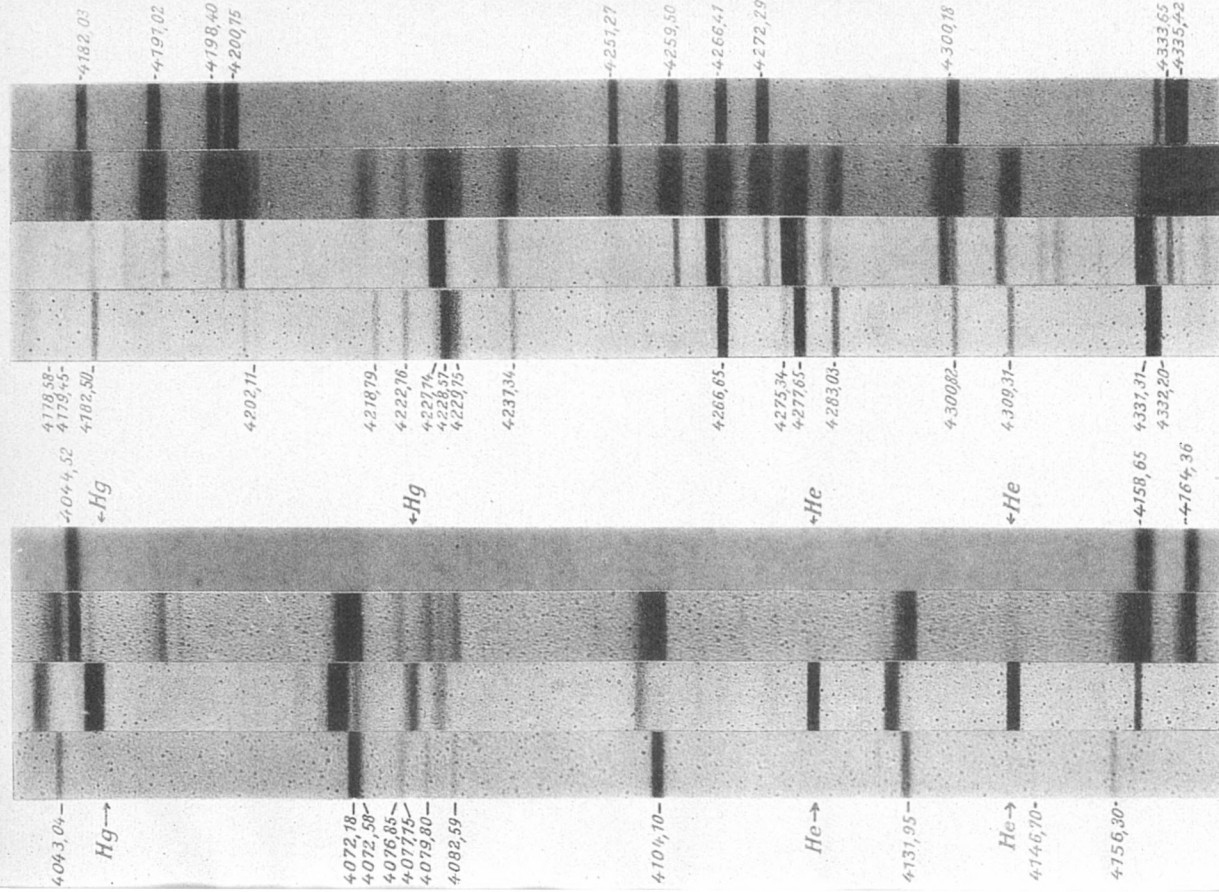
1. Ein Vergleich des roten Ar-Spektrums (Ia und Ib) mit dem blauen Spektrum (IVa und IVb) läßt erkennen, wie die Linien der einen Art im anderen Spektrum ganz fehlen oder nur sehr schwach sind.

2. Der Vergleich der Spektrogramme IVa und IVb (blaues Spektrum) mit den Spektrogrammen IIIa und IIIb (Ar-Strahlen in He) läßt insbesondere bei den Linien λ 4309,31 — 4277,65 — 4266,65 — 4228,57 — 4131,95 — 4072,18 — 4043,04 Å erkennen, daß den ruhenden Linien in der positiven Säule (IVa und IVb) sehr schwache ruhende Linien in den Kanalstrahlen entsprechen, und daß links neben diesen durch ein Intensitätsminimum von ihnen getrennt der breite intensive Streifen liegt, welcher die bewegte Intensität darstellt. Die angeführten Linien sind sämtlich zweiwertig.

3. Der Vergleich des Aussehens dieser Linien im Spektrogramm III mit demjenigen im Spektrogramm II (Ar-Strahlen in Ar) läßt den geschilderten Einfluß der Zerstreuung erkennen.

4. Der Vergleich des Bildes der dreiwertigen Linie λ 4104,10 Å in IVb mit demjenigen in IIIb gibt im Zusammenhalt mit der zweiwertigen Linie λ 4131,95 Å eine Anschauung von dem charakterisierten Unterschied zwischen den zwei- und dreiwertigen Linien. Die dreiwertigen Linien sind in der Tafel durch einen Strich unter ihrer Wellenlänge gekennzeichnet.

5. Der Vergleich der einwertigen Linien λ 4272,29 — 4259,50 — 4200,75 — 4198,40 — 4191,02 — 4158,65 — 4044,52 Å im Spektrogramm der positiven Säule (Ia und Ib) mit ihren Bildern in dem Spektrogramm der Ar-Strahlen in He (IIIa und IIIb) im Zusammenhalt denjenigen zwei- und dreiwertiger Linien macht ihren großen Unterschied von diesen klar. Der Vergleich mit ihren Bildern in IIa und IIb (Ar-Strahlen in Ar) läßt ersehen, daß sie durch die Wirkung der Zerstreuung der Kanalstrahlen eine beträchtliche bewegte Intensität gewinnen.



Ia. Rotes Spektrum

IIa. Ar-Strahlen in Ar

IIIa. Ar-Strahlen in He

IVa. Blaues Spektrum

Ib. Rotes Spektrum

IIb. Ar-Strahlen in Ar

IIIb. Ar-Strahlen in He

IVb. Blaues Spektrum