

Werk

Titel: Träger und Ursprung des Linien- und Bandenspektrums der Elemente nach den Untersu...

Untertitel: [Sammelreferat] (Fortsetzung)

Autor: Iklé, Max

Ort: Braunschweig

Jahr: 1907

PURL: https://resolver.sub.uni-goettingen.de/purl?385489110_0022 | LOG_0085

Kontakt/Contact

[Digizeitschriften e.V.](#)
SUB Göttingen
Platz der Göttinger Sieben 1
37073 Göttingen

✉ info@digizeitschriften.de

Naturwissenschaftliche Rundschau.

Wöchentliche Berichte

über die

Fortschritte auf dem Gesamtgebiete der Naturwissenschaften.

XXII. Jahrg.

28. Februar 1907.

Nr. 9.

Träger und Ursprung des Linien- und Bandenspektrums der Elemente nach den Untersuchungen von J. Stark.

(Fortsetzung.)

Weiter oben war bereits betont worden, daß in einem elektrisch leuchtenden Gase neutrale Atome und positive Atomionen neben einander bestehen. Ist nun der Träger der Wasserstoffserie ein neutrales Wasserstoffatom oder ein positiv geladenes Wasserstoffatomion? Nach Messungen von W. Wien¹⁾ sind die Kanalstrahlen selbst in Wasserstoff positive Wasserstoffionen von großer Geschwindigkeit. Sieht man also in den Kanalstrahlionen die Träger der Emission der Linienserie, so ist ohne weiteres das Auftreten des Dopplereffektes an der Linienserie erklärt. Will man aber den Träger der Emission der Linienserie im neutralen Atom sehen, so bliebe zu erklären, woher dieses die große Geschwindigkeit erhält, die sich aus dem Dopplereffekt ergibt. Man könnte annehmen: Die Kanalstrahlionen haben zwar große Geschwindigkeit, emittieren aber keine Spektrallinien, sondern übertragen beim Stoßen auf neutrale Atome Geschwindigkeit an diese und regen sie gleichzeitig zur Emission der Linienserie an. Da aber diese Erklärung schwer in Einklang zu bringen ist mit mehreren Tatsachen, die sich bei der Annahme, daß das geladene Kanalstrahlion der Träger der Linienserie sei, als notwendige Folgerungen ergeben, so ist die Wahrscheinlichkeit groß, daß der Träger der Linienserie des Wasserstoffs das positiv geladene Wasserstoffion ist.

In einer Tabelle hat Herr Stark für eine Reihe von Wasserstofflinien nach verschiedenen Spektrogrammen zusammengestellt: die Werte für den beobachteten Kathodenfall in Volt, für die unter der Annahme $\epsilon/\mu = 9,5 \cdot 10^3$ magn. Einh. berechneten Werte von $\frac{1}{2} \mu v^2$ in Volt und die aus den beobachteten Werten für ΔV und $\Delta \lambda_m$ berechneten Werte für ϵ/μ . Die so gefundenen Werte für ϵ/μ geben nur eine untere Grenze. Daß $\Delta \lambda_m$ zu klein gefunden wird, ist bereits gezeigt worden. ΔV ist aber jedenfalls zu groß. Der dafür eingesetzte Wert ist nämlich der größte Wert der Spannungsdifferenz, welche die Kanalstrahlionen durchlaufen haben können. Erstens ist es möglich, daß die Kanalstrahlionen vor der Kathode nicht die ganze Spannungsdifferenz ΔV durchlaufen; zweitens

ist, wie noch nachgewiesen wird, Tatsache, daß die Kanalstrahlen hinter der Kathode durch Strahlung kinetische Energie verlieren, daß also bei weiterem Vordringen hinter der Kathode ihre Geschwindigkeit immer kleiner wird. ϵ/μ wird also jedenfalls zu klein gefunden werden. Nach den gefundenen Werten ist demnach die spezifische Ladung des Trägers der Wasserstoffserie größer als $6,6 \cdot 10^3$. W. Wien hat als größten Wert für ϵ/μ in Wasserstoff $9,5 \cdot 10^3$ gefunden. Diese Zahl entspricht einem einwertigen positiven Wasserstoffion. Ein zweiwertiges würde die spezifische Ladung $19 \cdot 10^3$ haben. Daß $6,6 \cdot 10^3$ die untere Grenze für $19 \cdot 10^3$ sei, ist wenig wahrscheinlich. Wahrscheinlich ist vielmehr, daß der wirkliche Wert der spezifischen Ladung des Serienträgers $9,5 \cdot 10^3$ beträgt, daß also dieser das einwertige positive Wasserstoffion ist. Es erscheint danach berechtigt, die Werte für $\frac{1}{2} \mu v^2$ auf Grund des Wertes $\epsilon/\mu = 9,5 \cdot 10^3$ zu berechnen. Dann lehrt die Tabelle, daß die wirkliche kinetische Energie der Kanalstrahlen hinter der Kathode zwar um so größer ist, je größer der beobachtete Kathodenfall, daß sie aber immer um 30–60% kleiner ist als dieser.

Die Wasserstoffserie $H_\alpha, H_\beta \dots$ ist eine erste Nebenserie von Duplets nach der Bezeichnungsweise von Kayser und Runge. Die Schwingungsdifferenz der Komponenten eines Seriengliedes beträgt 0,33 auf 1 cm Weg im Vakuum. Nach dem Vorausgehenden ist der Träger dieser ersten Nebenserie von Duplets ein einwertiges positives Wasserstoffion.

Die Untersuchungen von J. Stark und K. Siegl über die Kanalstrahlen in Kalium- und Natriumdampf machen es sehr wahrscheinlich, daß der Träger der Hauptserie von Duplets des Kaliums ein einwertiges Kaliumion ist.

Die gemeinsamen Untersuchungen von Stark, Hermann und Kinoshita zeigen, daß die Quecksilberlinie 2536 Å.-E. einwertiges Quecksilberion zum Träger hat. Aus diesen Untersuchungen geht ferner hervor, daß aus der Homologie dieser Linie zu gewissen Linien im Zink- und Kaliumspektrum auf eine Verkoppelung dieser Quecksilberlinie mit Dupletserien geschlossen werden darf.

Die drei Fälle, in denen Dupletserien einwertige positive Ionen zu Trägern haben, lassen wegen der weitgehenden Homologie der Linienspektren vermuten, daß allgemein der Träger von Dupletserien ein einwertiges positives Atomion ist. Zu den Dupletserien

¹⁾ W. Wien, Ann. d. Phys. (4) 5, 421, 1901; 8, 257, 1902; 9, 660, 1902; 13, 669, 1904.

seien gerechnet: die Hauptserie, die sog. erste und die zweite Nebenserie von Duplets und die von Rydberg sekundäre Serie genannte Linienserie, welche die Serie der ersten Komponenten der ersten Nebenserie auf der brechbareren Seite begleitet. Wir vermuten, daß alle diese Serien dasselbe einwertige positive Atomion als Träger haben; ja es ist möglich, daß dieses neben den obigen bekannten Linienserien noch andere Linien emittiert, deren Zugehörigkeit zu Dupletserien noch nicht bekannt ist.

Wenn verschiedene Serien ebenso wie die verschiedenen Glieder einer Serie denselben Träger haben, so wird auch zwischen den verschiedenen Serien desselben Trägers ein gesetzmäßiger Zusammenhang bestehen. In der Tat haben nach Rydberg¹⁾ die erste und zweite Nebenserie von Duplets gleiche Schwingungsdifferenz der Komponenten ihrer Glieder und ein gemeinsames Ende. Die zweite Nebenserie ist mit der Hauptserie durch die Bedingung verbunden, daß ihr erstes Glied ($m = 1$) gemäß der Gleichung

$$\frac{n}{N_0} = \frac{1}{(1 + \mu)^2} - \frac{1}{(m + \sigma)^2}$$

identisch ist mit dem ersten Gliede der Hauptserie; auch zeigen die Komponenten eines Gliedes dieser Nebenserie denselben Zeemaneffekt wie die der Hauptserie, nur in umgekehrter Reihenfolge.

Aus der eben angezogenen Arbeit von Stark, Hermann und Kinoshita über den Dopplereffekt im Spektrum des Quecksilbers geht weiter hervor, daß die zwei Nebenserien von Triplets des Quecksilbers ein zweiwertiges Quecksilberion zum Träger haben. Dieses emittiert wahrscheinlich auch noch andere Linien, welche infolge ihrer Koexistenz im gleichen Träger mit den Tripletserien durch Bedingungen unverkoppelt sind. Die zwei Tripletnebenserien haben das gleiche Ende im Spektrum und gleiche Schwingungsdifferenzen zwischen den Komponenten ihrer Glieder.

Beim Quecksilber treten neben Linien, die ein- oder zweiwertige Träger haben, auch Linien auf, deren Träger dreiwertig ist. Sie gehören wahrscheinlich zu einem Gliede mit mindestens sieben Komponenten. Es ist wahrscheinlich, daß auch dreiwertige Ionen Serien emittieren, und daß diese mehr als drei Komponenten haben.

Einwertige Ionen emittieren Serienglieder von zwei Komponenten, zweiwertige Ionen emittieren Serienglieder von Triplets; höherwertige Ionen werden Serienglieder emittieren, die um so mehr Komponenten besitzen, je größer die Valenzzahl des Ions ist.

Serien von Gliedern mit mehr als drei Komponenten sind noch nicht aufgefunden. Kayser und Runge²⁾ haben indessen festgestellt, daß sich im Wismutpektrum Quadruplets, im Antimonspektrum Sextuplets mit konstanter Differenz der Schwingungszahlen ihrer Komponenten wiederholen. C. P. Snyder³⁾

¹⁾ J. R. Rydberg, Svenska Vet.-Ak. Handlingar 23, Nr. 11.

²⁾ W. Kayser u. C. Runge, Ber. d. Berl. Akad. 1894.

³⁾ C. P. Snyder, Astrophys. Journal 14, 179, 1901.

hat gefunden, daß sich im Rhodiumspektrum eine Gruppe von 19 Linien 54 mal wiederholt. Sb und Bi treten in der Chemie drei- und fünfwertig, Rhodium zwei-, drei- und vierwertig auf.

Je größer die Valenzzahl eines Atomions ist, desto reicher an Komponenten sind also seine Serienglieder, und desto linienreicher ist daher sein Spektrum. Wenn man erwarten darf, daß die Valenzzahlen, nach denen die Elemente in der Chemie reagieren, auch bei ihren spektralanalytischen Ionen wiederkehren, so darf man auch erwarten, daß das Linienspektrum eines Elements um so reicher sein wird, je größer die chemische Valenzzahl des Elements ist, und je mehr an Wertigkeit verschiedene Ionen es zu bilden vermag. Dies scheint in der Tat zuzutreffen.

Vermag ein Element bei der Temperatur des Lichtbogens oder des Funkens gleichzeitig mehrere verschiedenartige Ionen zu bilden, so ist das resultierende Spektrum eine Superposition der Spektren der verschiedenen Ionenarten. Das Verhältnis der Intensitäten der verschiedenen Spektren hängt ab von dem Dissoziationsgrade der einzelnen Wertigkeiten und von der Temperatur bei konstantem Dissoziationsgrade.

Nachdem Herr Stark durch die vorstehenden Untersuchungen festgestellt hat, daß die Träger der Linienspektren positive Atomionen sind, zieht er hieraus eine Folgerung über die Verbreiterung der Spektrallinien durch Erhöhung der Dichte.

Durch Vermehrung der Dichte des leuchtenden Dampfes kann man nämlich Spektrallinien ohne Temperaturerhöhung verbreitern. Hierbei bewirkt nicht der Dopplereffekt die Verbreiterung, sondern wahrscheinlich eine Kraft, die das emittierende Atomion deformiert und dadurch die Perioden der ausgesandten Spektrallinien ändert.

W. Voigt¹⁾ hat theoretisch gezeigt, daß die elektrische Kraft durch Deformation eines emittierenden Teilchens die Wellenlänge seiner Spektrallinien ändert. Nach H. A. Lorentz²⁾ tritt eine Störung der Emission und damit eine Verbreiterung der Spektrallinien ein, lange bevor die emittierenden Teilchen die ihnen von der kinetischen Gastheorie zugewiesene freie Weglänge durchlaufen haben. Die emittierenden Teilchen unterliegen also bereits störenden Kräften, wenn ihre Abstände von anderen Teilchen noch viel größer sind als der Durchmesser der von der kinetischen Gastheorie geforderten Wirkungssphären.

Die Emission der positiven Atomionen erfolgt in dem elektrischen Felde der positiven Ladung. Dieses hat in beträchtlichem Abstände von dem Ion noch einen großen Wert. Die Wirkungssphäre des Atomions ist also größer als die des neutralen Atoms; es werden also zwischen einem positiven Atomion und einem anderen Teilchen deformierende Kräfte schon in größerem Abstände wirksam als zwischen zwei neutralen Teilchen.

Herr Stark und seine Mitarbeiter haben weiter

¹⁾ W. Voigt, Ann. d. Phys. (4) 4, 197, 1901.

²⁾ H. A. Lorentz, Proceed. Acad. Amsterdam 1905, S. 591.

den Dopplereffekt zum Nachweis der Reflexion und Zerstreuung der Kanalstrahlen angewendet.

Eine Verbreiterung der Linien durch Reflexion von Wasserstoffstrahlen an Glas und durch Zerstreuung in Gasen haben W. Hermann und S. Kinoshita beobachtet¹⁾. In dem Falle, daß die Kanalstrahlen auf den Beobachter zuliefen, ergab sich bei Wasserstofffüllung ein Spiegelbild des Dopplereffekts von der Ruhelinie nach Rot hin. Dieses Spiegelbild zeigt verkürzten Maßstab: zunächst folgt der Ruhelinie wieder ein Intensitätsminimum, das aber nicht ganz so breit ist und nicht so tief sinkt, dann folgt ein Streifen, der gegenüber dem der anderen Seite nur geringe sichtbare Breite und Intensität besitzt. Der nach Rot zu auftretende Effekt rührt zweifellos von der Reflexion der Kanalstrahlen am Ende der Röhre her. Die Reflexion an Molekülen innerhalb des Gasraumes kann nur geringen Anteil daran haben.

Das von Wasserstoffstrahlen in Wasserstoff erzeugte Linienbild zeigt deutliche Intensitätsminima und -maxima. War die Röhre mit Stickstoff gefüllt, so verflachen diese Kontraste, und bei Kohlensäurefüllung sind sie nicht mehr erkennbar. Außerdem nimmt in gleicher Reihenfolge der größte Betrag der Abweichung ab, die der Dopplereffekt gegenüber der Ruhelinie besitzt. Diese Erscheinung erklärt sich aus der Zerstreuung der Kanalstrahlen im Gasinnern. Der Einfluß dieser Zerstreuung muß mit der Dichte des Gases zunehmen, wie dies auch die Beobachtungen ergeben.

Wie schon erwähnt, emittiert der von den Kanalstrahlen durchlaufene Gasraum neben dem Linien- auch das Bandenspektrum. Die beiden Spektren haben nicht denselben Träger. Herr Stark stellt folgende Hypothese über den Ursprung des Bandenspektrums auf: Der Träger des Bandenspektrums eines Elements ist das in der Rückbildung zum neutralen Atom begriffene System positives Restatom — negatives Elektron. Die nach außen wirksame elektrische Ladung dieses Systems ist Null. Die Energie, welche im Bandenspektrum ausgestrahlt wird, stammt von der potentiellen Energie, welche bei der Reaktion zwischen positivem Restatom und negativem Elektron frei wird. Das System: positives Restatom — negatives Elektron durchläuft bei seiner Rückbildung zum neutralen Atom zeitlich nach einander verschiedene Phasen; diesen verschiedenen Phasen der Reaktion entsprechen verschiedene Teile des Bandenspektrums. Sämtliche mögliche Phasen durchläuft die Reaktion und die sie begleitende Emission des Bandenspektrums dann, wenn ein freies Atomion mit einem freien Elektron zur Wiedervereinigung zusammentritt. Nur die letzten Phasen werden dann durchlaufen, wenn die Trennung zwischen dem positiven Restatom und einem negativen Elektron nicht vollständig war, sondern nur bis zu einer mittleren Phase führte, mit welcher nach Aufhören der dissoziierenden Einwirkung von außen die Wiedervereinigung beginnt.

¹⁾ W. Hermann u. S. Kinoshita, Spektroskopische Beobachtungen über die Reflexion und Zerstreuung von Kanalstrahlen. Phys. Zeitschr. 7, 564—567, 1906.

Daß die Träger des Bandenspektrums bei Stickstoff und Wasserstoff keine elektrische Ladung besitzen, folgt aus nachstehender Beobachtung. In der ersten Kathodenschicht des Glimmstromes kommt, wie die spektrographische und spektroskopische Beobachtung lehrt, neben dem Linienspektrum das Bandenspektrum zur Emission. Hätten nun die Träger des Bandenspektrums positive Ladung, so würden sie von dem starken elektrischen Felde in der ersten Kathodenschicht nach der Kathode zu beschleunigt werden; sie müßten zum Teil durch die Kanäle der Kathode als Kanalstrahlen treten, und die von ihnen emittierten Bandenlinien müßten darum hinter der Kathode eine Verschiebung gemäß dem Dopplereffekt zeigen. Die Bandenlinien zeigen aber hinter der Kathode den Dopplereffekt nicht, sind also ruhenden Trägern zuzueignen, deren Emission erst hinter der Kathode durch die Kanalstrahlen (positiven Atomionen) angeregt wird. Eine positive Ladung können also die Träger des Bandenspektrums in der ersten Kathodenschicht nicht besitzen. Sie besitzen aber auch keine negative Ladung. Sonst müßten nämlich die Träger des Bandenspektrums aus der ersten Kathodenschicht heraus von der Kathode fort in den Dunkelraum getrieben werden. Es dürfte also einerseits der Dunkelraum nicht so lichtarm erscheinen, andererseits müßte an den Bandenlinien vor der Kathode eine Verschiebung gemäß dem Dopplerprinzip auftreten. Beides ist nicht der Fall.

Auf Grund der Verschiedenheit ihrer Entstehung zeigen Linien- und Bandenspektrum desselben Elements fundamentale Unterschiede. Die Emission einer Linie des Linienspektrums — einer Serienlinie — wird durch die Translation ihres zugehörigen Atomions angeregt; ihre Intensität wächst rasch mit dem Quadrat der Translationsgeschwindigkeit; die in ihr ausgestrahlte Energie kommt von der kinetischen Energie des bewegten Atomions; mit dieser kann also die Strahlungsintensität einer Serienlinie des einzelnen Trägers beliebig variiert werden.

Die Energie einer Bandenlinie ist ein Teil der potentiellen Energie, die beim Übergange zwischen zwei Phasen der Reaktion zwischen positivem Restatom und negativem Elektron frei wird. Wie diese hat auch sie einen bestimmten Wert. Die Intensität einer Bandenlinie, gerechnet für den einzelnen Träger, ist darum keiner Variation fähig.

Dieser Unterschied zeigt sich in der Art der Verbreiterung der beiden Liniengattungen. Steigerung des Druckes und der Temperatur verbreitert im allgemeinen Serien- wie Bandenlinien. Hierbei nimmt die Intensität in der Verbreiterung bei der Serienlinie weniger schnell zu als die Intensität der unveränderten Wellenlänge; in dieser ist also ein Intensitätsmaximum vorhanden. Bei der Bandenlinie ist indessen die Zunahme der Intensität in der Verbreiterung nicht mit einer Zunahme der Intensität in der unveränderten Wellenlänge verbunden, der Intensitätsunterschied zwischen ihnen ist geringer als bei den Serienlinien.