

**Die physikalischen Erscheinungen der
Bogenentladung in ihrer Bedeutung für die
spektralanalytischen Untersuchungsmethoden**

von

Dr. phil. WALTER ROLLWAGEN

HABILITATIONSSCHRIFT.
EINGEREICHT ZUR ERLANGUNG
DER WÜRDE EINES

Dr. phil. habil.

an der

NATURWISSENSCHAFTLICHEN FAKULTÄT DER
LUDWIG-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT
MÜNCHEN

**Die physikalischen Erscheinungen der
Bogenentladung in ihrer Bedeutung für die
spektralanalytischen Untersuchungsmethoden**

von

Dr. phil. WALTER ROLLWAGEN

HABILITATIONSSCHRIFT.
EINGEREICHT ZUR ERLANGUNG
DER WÜRDE EINES

Dr. phil. habil.

an der

NATURWISSENSCHAFTLICHEN FAKULTÄT DER
LUDWIG-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT
MÜNCHEN

ISBN 978-3-662-42230-4 ISBN 978-3-662-42499-5 (eBook)
DOI 10.1007/978-3-662-42499-5

Die physikalischen Erscheinungen der Bogenentladung in ihrer Bedeutung für die spektralanalytischen Untersuchungsmethoden.

Von

Dr. Walter Rollwagen.

Mit 10 Textabbildungen.

(Eingegangen am 3. April 1939.)

Seit einiger Zeit befaßt sich eine große Zahl von spektralanalytischen Arbeiten mit der Entwicklung der Bogenentladung als Hilfsmittel quantitativer Analysen. Es erscheint mir lohnend, die physikalischen Kenntnisse über die Bogenentladung neu und besonders im Hinblick auf die Bedeutung dieser Erkenntnisse für die Spektralanalyse darzustellen.

Der entscheidende Vorgang der Bogenentladung spielt sich an der Kathode ab. Es müssen an der negativen Elektrode so viele Ladungsträger — Elektronen — emittiert werden, daß die Entladung stabil brennen kann. Die Auslösung der Elektronen ist entweder die Folge der hohen Temperatur der Kathode, oder die Folge hoher Felder vor der Kathode. Im ersten Fall sprechen wir von thermischen Bogen, im zweiten Fall von Feldbogen. Es ist z. B. erwiesen, daß für Cu-Kathoden die thermische Emission nicht in Frage kommen kann, da die Elektrode vor Erreichen der hierzu notwendigen Temperatur wegdampft. Es spielen also für die Entscheidung, welche Bogenart sich einstellt, die Wärmeleitung des Kathodenmaterials, die Strahlungsverluste, der Siedepunkt der Kathode usw. eine ausschlaggebende Rolle. Für den thermischen Bogen sorgen die Ionen durch den Aufprall auf die Kathode für die notwendige hohe Temperatur. Ihre kinetische Energie gewinnen die Ionen im Kathodenfall. Es läßt sich eine sicher in den Hauptzügen zutreffende Energiebilanz aufstellen über die der Kathode zugeführte Energie (kinetische und potentielle Energie der auftreffenden Ionen) und die abgegebene Energie (Elektronenverdampfung, Strahlungsverluste). Diese Betrachtungen zwingen zu der Annahme, daß unmittelbar an der Kathode der Gesamtstrom zum Teil von Ionen getragen werden muß. Die aus der Kathode ausgelösten Elektronen durchfallen den Kathodenfall und gewinnen dort soviel Energie, daß sie damit Gasatome ionisieren können. Die Ausdehnung des Kathodenfalls ist von der Größenordnung einer freien Weglänge, das bedeutet bei der Annahme von Atmosphärendruck $\sim 10^{-4}$ cm. Ein zutreffendes Bild für quantitative Überlegungen ergibt die Annahme, daß innerhalb des Kathodenfalls keine Zusammenstöße erfolgen, daß sich also eine Elektronenquelle (an der Kathode) und eine Ionenquelle — im Abstand einer freien Weglänge von der Kathode — gegenüberstehen. Schon eine kleine Strecke nach Durchfallen des Kathodenfalls haben die Elektronen durch Stoß so viele neue Ladungsträger gebildet, d. h. die Primärelektronen haben sich schon so vermehrt, daß nun fast die gesamte Stromleitung bis zur Anode von Elektronen übernommen wird. In der Säule der Entladung, also im Gebiet vor der Anode, muß die gesamte Ladung pro Volumenelement ungefähr 0 sein, d. h. die Zahl von Ionen und Elek-

tronen muß gleich sein. Es wäre sonst nicht möglich, daß in der Säule ein konstanter Spannungsgradient beobachtet wird. Dieser Befund sagt aus, daß sich im Gebiet der positiven Säule keine wirksamen Raumladungen ausbilden.

Wir wollen das Gebiet zwischen Kathodenfallgrenze und Beginn der positiven Säule kurz das Übergangsgebiet nennen. Elektrisch ist die positive Säule für die Stabilität der Entladung nur insoweit von Bedeutung, als daß durch die Prozesse, die sich in ihrem Bereich abspielen, die entscheidenden Vorgänge vor der Kathode nicht gestört werden dürfen, d. h. alle Trägerverluste durch Rekombination und Abdiffusion müssen von der Säule selbst gedeckt werden. Allgemeiner gesagt heißt das: Die Säule muß sich im Feldverlauf so einstellen, daß alle Energieverluste durch elektrische Energiezufuhr gedeckt werden. Diese elektrische Energiezufuhr äußert sich in der Einstellung des Gradienten der positiven Säule. An Energieverlusten kommt in Frage, wie schon oben erwähnt, Rekombination, d. h. Vernichtung der Ladungsträger durch Neutralisation, Verluste durch Wärmestrahlung, Wärmeleitung und Konvektion. Wir wollen bei diesen Erscheinungen etwas verweilen.

Die bei Atmosphärendruck sehr hohe Zahl von Zusammenstößen ergibt einen sehr schnellen Ausgleich der Energie von Elektronen, Ionen und Atomen. Dies führt zu dem für das Folgende ganz wesentlichen Ergebnis, daß die Säule sich im Temperaturngleichgewicht befindet, d. h. $T_{at} \approx T_{el} \approx T_{ang. Atom} \approx T_{Ion}$. Die Temperatur beschreibt also integrierend alles Geschehen in der Säule.

An einem allgemeinen Fall beschrieben heißt das: Wird durch irgendeinen Vorgang der Energieverlust, z. B. durch Erhöhung der Wärmeleitung, vergrößert, so muß sich automatisch die Temperatur in der Säulenachse erhöhen. Wäre das nicht der Fall, so würde die Zahl der gebildeten Träger abnehmen und damit die Zahl der Trägerverluste nicht mehr decken. Elektrisch äußert sich diese Temperaturerhöhung in einer Vergrößerung der Feldstärke in der positiven Säule. Ein typisches Beispiel für diesen Fall ist die Verwendung von H_2 als Trägergas einer Bogenentladung. In H_2 haben wir wegen der großen Wärmeleitfähigkeit dieses Gases viel höhere Säulentemperatur als z. B. in Luft. Was hat nun die Temperatur auf die Strahlung für einen Einfluß? Temperatur ist physikalisch ein Maß für die kinetische Energie der Gasatome. Erhöhung der Temperatur bedeutet also Erhöhung dieser Energie, d. h. aber, es können höher angeregte Zustände der Atome bei einem Zusammenstoß gebildet werden; es kann z. B. zu merklicher Bildung von Ionen kommen, die bei niedriger Temperatur kaum entstehen, weil die Energieübertragung beim Einzelstoß nicht zur Leistung der Ionisierungsarbeit ausreicht.

Durch Untersuchungen von *Eggert* und *Saha* ist es möglich, für jede Temperatur und jedes Element den Ionisationsgrad anzugeben und weiter noch durch Verwendung der *Boltzmann*-Gleichung, wie sich nun Atome und Ionen auf die einzelnen Energiezustände verteilen. Die hier zugrunde liegende Anschauung ist die, daß wir ein neutrales Atom auffassen können als die Verbindung eines Elektrons mit einem Ion, die Dissoziationsarbeit entspricht der Ionisierungsarbeit. Quantenstatistische Überlegungen führen zu der Berechnung des Massengleichgewichtes Ion Elektron/neutrales Atom.

In allen für Spektralanalyse wichtigen Fällen befinden sich mehrere Atomarten gleichzeitig im Dampf. Messungen verschiedener Autoren zeigen, daß

der Ionisierungsgrad in der Bogenentladung größenordnungsmäßig unabhängig von der Art des Atoms ist, welches die Entladung trägt und daß er ungefähr 10^{-2} bis 10^{-3} beträgt. Diese Größe läßt uns sofort für jede Temperatur die Größe des Elektronenpartialdruckes p_e angeben. p_e soll für die folgende Betrachtung als konstant angenommen werden. Das Diagramm (Abb. 1) gibt unter dieser Annahme Aufschluß über den Grad der Ionisierung für verschiedene Elemente als Funktion der Temperatur. Die Kurven

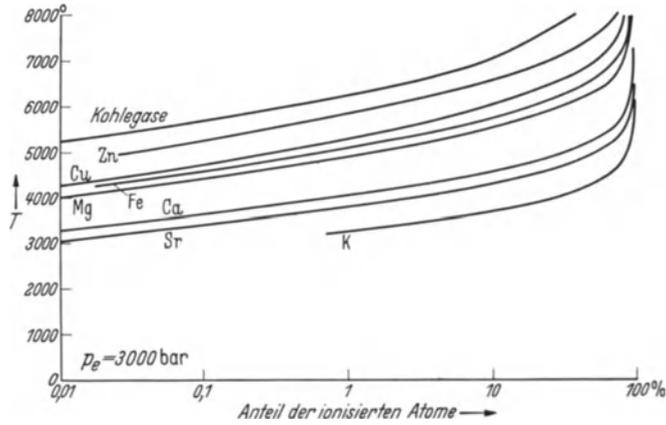


Abb. 1.

sind nach Angaben von *Unsöld* berechnet. Der Elektronendruck ist zu 3000 bar angenommen, ein Wert, der sicher in der richtigen Größenordnung liegt. Es zeigt sich sofort, daß der Ionisationsgrad um so höher ist, je niedriger die Ionisierungsspannung des Elementes liegt. Das gilt aber nicht ohne weiteres. Liegt nämlich für ein Element eine große Zahl möglicher Anregungsstufen sehr nahe beieinander, so muß dies berücksichtigt werden. Das ist durch Berechnung der Zustandssummen bei den angeführten Elementen geschehen. Die Wirkung sieht man bei Vergleich von Cu und Fe. Fe ist leichter ionisierbar wegen seiner vielen möglichen Anregungsstufen als Cu, obwohl die Ionisierungsspannung für Fe etwas höher liegt. $V(\text{Fe}) = 7,83$; $V(\text{Cu}) = 7,68$. Es sei hier auf einen weiteren Einfluß für die Entladung hingewiesen, der für die praktische Verwendung dieses Ergebnisses ausschlaggebend sein kann. Die größere Liniendichte im gesamten Spektralgebiet bedeutet ja größere Energieverluste der Säule durch Strahlungsverluste. Dies muß aber nach den obigen Ausführungen

Trägergas	Temperatur
K	2900 — 3200
Sr	3400 — 3700
Ca	3700 — 4000
Fe	4600 — 5100
Cu	4800 — 5300
Zn	5300 — 5900
C-Gase	5700 — 6200

eine Temperaturerhöhung zur Folge haben. Von der „wirksamen Ionisierungsspannung“, die wir also rein formal einführen können, um den tatsächlichen Ionisierungsgrad richtig auf Grund der *Saha*-Gleichung anzugeben, können wir uns nur durch Messungen unterrichten.

Wir entnehmen dem Diagramm weiter, welche Säulentemperatur sich einstellen muß, je nachdem in welchem Dampf der Bogen brennt. Daß wir damit nur die richtige Größenordnung treffen können, zeigt die soeben für Fe durchgeführte Betrachtung. Wir wissen, daß die Gesamtionisierung 10^{-2} bis 10^{-3} sein

muß. Es stellt sich also diese Temperatur ein, bei der für den Hauptträger der Entladung dieser Ionisierungsgrad erreicht ist. Die Werte sind in vorstehender Tabelle aufgeführt.

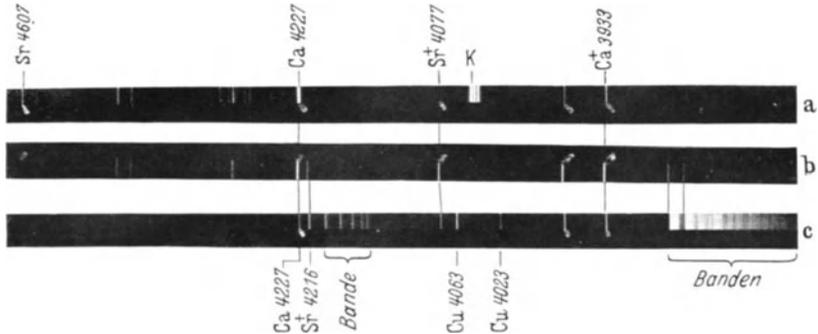


Abb. 2.

Eine wichtige praktische Folgerung kann gleich aus diesem Ergebnis gezogen werden. Brennen wir unseren Bogen z. B. hauptsächlich in Kaliumdampf — das ist zu erreichen, wenn die Kohlen einige Stunden in gesättigter Kaliumsalzlösung imprägniert und anschließend in einem Ofen bei 90°C getrocknet wurden, so wird sich eine Temperatur von etwa 3000° K einstellen. Für diese Temperatur ist die Anregung der Kohlebanden wesentlich geringer. Die hier gezeigten Aufnahmen (Abb. 2) lassen das deutlich erkennen. Die drei Spektren sind Dauerbogaufnahmen, Brennstrom 6 Amp., Elektrodenabstand 3 mm, Belichtungszeit 1 Sek. Bei *a* brennt die Entladung hauptsächlich im Kaliumdampf, bei *b* im Natrium-, bei *c* im Kupferdampf. Die Ionisierungsspannungen dieser Elemente sind K : 4,32 Volt, Na: 5,12 Volt, Cu: 7,68 Volt. Die mittlere Ionisierungsspannung der Kohlegase darf man zu 9,5 Volt annehmen. Je mehr sich also V_i des Salzes dem Wert 9,5 Volt nähert, desto intensiver werden die Kohlebanden wieder angeregt.

Wir lesen aus den drei Spektren, denen genau gleiche Salzmengen Calcium zu Strontium gleich 10 : 1 zugesetzt sind, wesentliche Verschiebungen der Intensitätsverhältnisse ab. 4227 ist verglichen mit 3933 im Spektrum *a* am stärksten (niedrigste Temperatur), das gleiche gilt für 4607 verglichen mit 4077. Die für diese Aufnahmen benutzten Reproduktionsplatten sind im Spektralgebiet von 4607 schon sehr unempfindlich. Es ist aber der Gang der Intensitätsverhältnisse in dem besprochenen Sinn ohne weiteres zu erkennen.

Wieweit die Strahlung in Anodennähe, also im Gebiet der positiven Säule, durch thermische Vorgänge bedingt ist, zeigt eine unter vereinfachten Annahmen

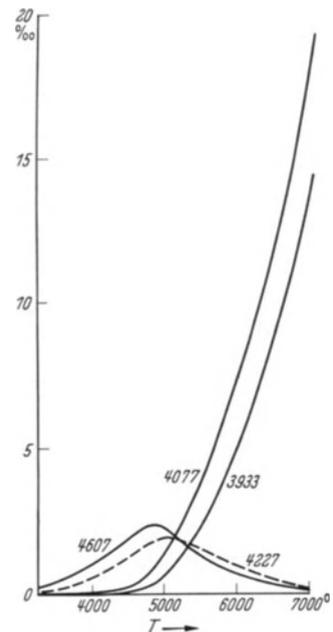


Abb. 3. Ordinate: Besetzungszahlen des Zustandes der zur Emission der bezeichneten Linien führt.

durchgeführte Rechnung und deren experimentelle Prüfung. Wir fragen uns, wie viele Atome eines Ca-Sr-Gemisches (1 : 1) befinden sich in den Zuständen, die der Ausgangspunkt für die Emission der Linien 4607, 4077, 4227, 3933 sind und prüfen die Abhängigkeit der Besetzung dieses Zustandes von der Temperatur. Der Ionisierungsgrad für die beiden Elemente ergibt sich aus Abb. 1. Es muß weiter auf Grund der *Boltzmann*-Gleichung berechnet werden, wie viele der Atome sich in dem interessierenden angeregten Zustand befinden. Das Ergebnis dieser Berechnung zeigt Abb. 3. Unter der Annahme, daß die Linienintensität der Besetzung des Ausgangszustandes proportional ist, können wir das Ergebnis so formulieren: Es gibt für jede Linie eine bestimmte Temperatur, bei der maximale Intensität dieser Linie auftritt. Bei noch höherer Temperatur wird durch merkliche Bildung von ionisierten Atomen die Zahl der vorhandenen neutralen Teilchen so vermindert, daß die Besetzungszahl des angeregten Atomzustandes wieder abnimmt. Für die Funkenlinien ist in unserem Beispiel dies

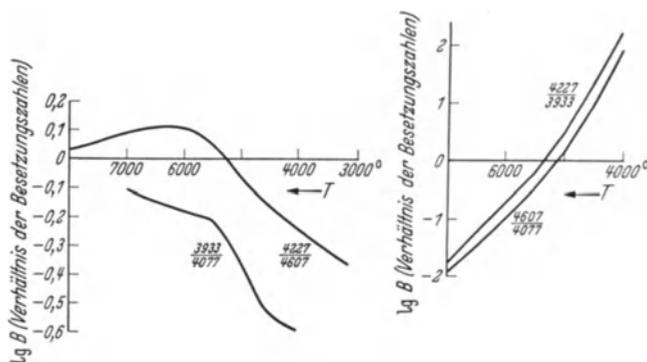


Abb. 4.

noch nicht erreicht, weil die zweite Ionisierungsspannung für Ca und Sr sehr hoch ist, also bei den hier betrachteten Temperaturen der Anteil von zweifach ionisierten Atomen noch nicht ins Gewicht fällt.

Wir haben nun zu bedenken, daß wir von der Bogenachse zum Bogenrand ein Temperaturgefälle haben, daß also die Zonen günstigster Anregung für jede Linie an genau durch die Temperatur definierten Stellen des Bogens liegen. Bildet man den Bogen mit Hilfe eines Umkehrprismas quer auf den Spalt des Spektrographen ab, so ändert sich längs der Linien die Temperatur, von der Mitte her abnehmend. Es ist nicht zu erwarten, daß durch Photometrieren des Linienverlaufes eine unmittelbare Prüfung der berechneten Verhältnisse möglich ist, weil dazu die Raumverteilung der Strahlung und die Änderung der Dichte mit der Temperatur berücksichtigt werden müßte. Aber bei Vergleich der Intensitäten zweier Linien, genau an der entsprechenden Stelle gemessen, ist der gleiche Verlauf zu erwarten wie er aus Abb. 3 berechnet werden kann, sofern eben thermische Verhältnisse die Strahlung bestimmen.

Den theoretisch zu erwartenden Verlauf für die verschiedenen Linienpaare gibt Abb. 4. Abb. 5 zeigt die entsprechenden experimentell gefundenen Werte. Der gleichsinnige Gang entsprechender Kurven ist ohne weiteres zu erkennen. Mehr als eine qualitative Übereinstimmung ist nicht zu erwarten. Es kann aber

soviel gesagt werden, daß dieses Ergebnis eine Bestätigung der Annahme thermischer Anregung ist.

Der Intensitätsverlauf der Linien selbst (Abb. 6) ist nahe der Bogenmitte durch Bandenemission gestört. Am Rand sieht man deutlich, daß die Zone optimaler

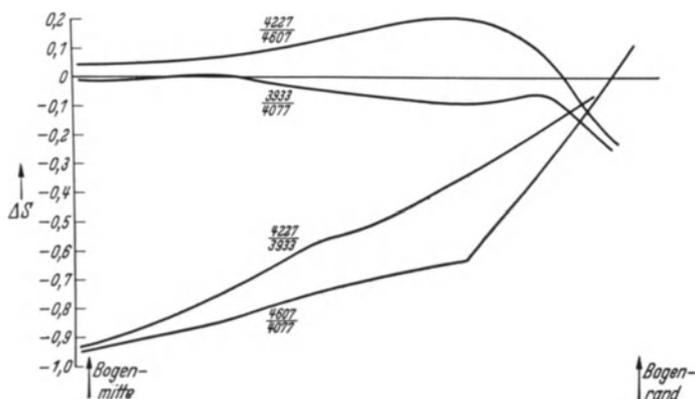


Abb. 5. Ordinate: Schwärzungsdifferenz; entspricht der Größe $\log B$ in Abb. 4.

Anregung für Strontium weiter außen liegt wie für Calcium, bei Betrachtung der Bogenlinien, die Funkenlinien ergeben gleichmäßigen Schwärzungsabfall zum Rande hin. Abb. 7 zeigt das für diese Messungen benutzte Spektrum.

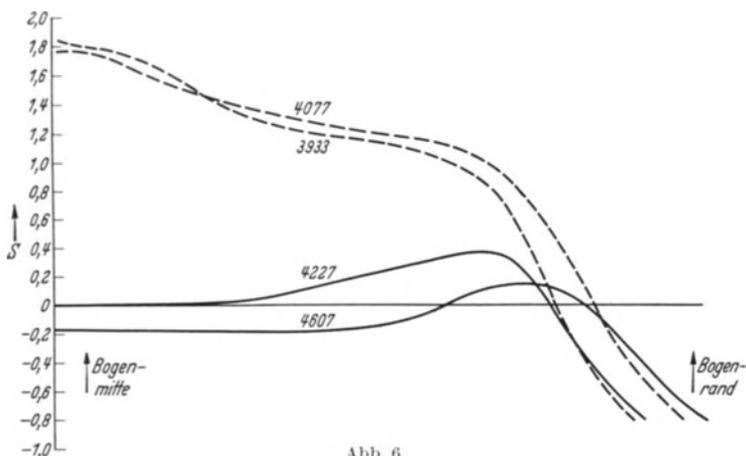


Abb. 6.

Dieser Befund wurde mehrmals überprüft, auch für Sr-Ca auf Cu-Elektroden und immer bestätigt gefunden.

Es ist also gar nicht verwunderlich, daß größere Beimengungen eines Analysenelementes zu einem anderen ganz wesentliche Intensitätsunterschiede von Linien verursachen können, denn es wird die Temperatur geändert, es ändert sich aber auch die Lichtverteilung einer Linie im Entladungsraum.

Preuß hat in einer sehr wertvollen und lesenswerten Arbeit von diesen Erscheinungen folgerichtigen Gebrauch gemacht; er führt das Verhältnis je einer Bogen- und Funkenlinie von Fe oder Ti als Thermometer ein und nennt dieses Verhältnis den Anregungswert der Entladung.

Wie wichtig die Konstanthaltung dieses Wertes ist, braucht für Arbeiten im Bogen wohl keines besonderen Hinweises mehr. Man kann bei Nichteinhalten dieser Bedingung gar nicht erwarten, gleiche Verhältnisse zu bekommen. Es ist uns aber durch Beimischung z. B. eines Alkalis in die Hand gegeben, auf gleiche Temperatur von Vergleichsprobe und Analysenprobe einzustellen, wenn es sich nicht um zu große Unterschiede handelt.

Ich möchte noch über den Einfluß einer dritten Komponente auf das Linienverhältnis von zwei Linien anderer Elemente berichten unter der Voraussetzung, daß sich an der Entladungstemperatur nichts geändert hat. Es möge reine Kohle Verwendung finden mit ganz geringen Beimengungen der Analysesubstanz. Dann ist die Temperatur der Entladung durch die Anregungswerte der Kohlen-gase bestimmt. Der Elektronenpartialdruck bleibt konstant, ob nun zwei oder drei Komponenten einer Analysenprobe an der Entladung beteiligt sind. Die Beimengung der dritten Komponente muß aber das Intensitätsverhältnis von 2 Linien der beiden anderen Komponenten beeinflussen, denn der herrschenden

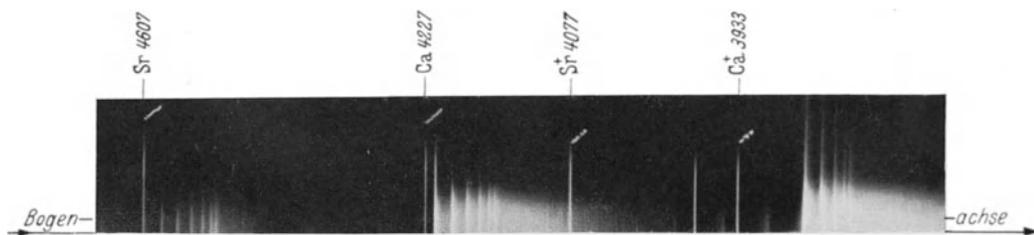


Abb. 7.

Temperatur entsprechend wird die dritte Komponente ionisiert, verursacht also die Bildung von Elektronen. Zum Ausgleich muß von den beiden ersten Komponenten die Zahl der neutralen Atome im entsprechenden Verhältnis zunehmen, um für die Entladung den konstanten Elektronendruck aufrechtzuerhalten, der eindeutig eine Funktion der Entladungstemperatur ist und damit unverändert bleibt. Dies gilt, wie ausdrücklich betont sei, für kleine Beimengungen, würde also wichtig sein für die Ausarbeitung von Methoden der Lösungsanalyse, wenn die Lösung in kleinen Mengen auf die Kohle getropft wird.

Die Vorgänge in der positiven Säule des Bogens sind wesentlich mitbestimmend für die Leuchterscheinungen des gesamten Bogens. Es sollen nun die entsprechenden Betrachtungen für die Kathode und das Übergangsgebiet hier Platz finden.

Die Bedeutung der Vorgänge an der Kathode ist zu Beginn dieses Aufsatzes schon hervorgehoben. Es müssen sich zum Teil ganz andere Prozesse abspielen, als das an der Anode der Fall ist. Die Arbeiten von *Breckpot* zeigen, daß der Einfluß von Zinn auf das Verhältnis Blei zu Antimon in Anodennähe sehr stark ist, in Kathodennähe aber ganz wegfällt. Erscheinungen, die im Kathodenfall oder unmittelbar an dessen Grenze vor sich gehen, werden wir bei der gewohnten Art von Bogenanalysen kaum beobachten können; es muß sich also um Vorgänge im Übergangsgebiet handeln. Es dürfte ziemlich feststehen, daß der Kathodenfall ungefähr gleich der Ionisierungsspannung — vielleicht auch gleich der zweiten Ionisierungsspannung — des Kathodenmaterials ist, d. h. daß die Elektronen am Ende des Kathodenfalls die V_K entsprechende Voltgeschwindigkeit

haben. Wir können dieser Geschwindigkeit auch eine Temperatur zuordnen nach der Beziehung $T = 7733 V$. Die höchsten Gastemperaturen, die wir in der Säule zu erwarten haben, liegen bei 7000° , entsprechend einer Voltgeschwindigkeit von $0,9 \text{ eV}$. Es ist kein Element mit einer Ionisierungsspannung von ungefähr dieser Größe bekannt, also auch kein Kathodenfall dieser Größe zu erwarten. Für Na ist ein V_k von ungefähr 4 Volt gemessen, für Cu liegen die V_k -Werte zwischen 8 und 10 Volt, d. h. den Elektronen muß an der Kathodenfallgrenze eine Temperatur von 32000 bzw. 62000° — 77000° zugeordnet werden. Es darf als gesicherte Ansicht gelten, daß die Leuchtvorgänge im ganzen Bogen in überwiegender Mehrheit durch Elektronenstoß ausgelöst werden. Da die Elektronentemperatur in der Säule ungefähr gleich der Gastemperatur ist, entspricht dieses Leuchten dem Temperaturgleichgewicht. Vor der Kathode liegen die Verhältnisse ganz anders. Die Gastemperatur liegt hier weit unter der Elektronentemperatur, es müssen entsprechend der hohen Elektronentemperatur auch viele höher angeregte Linien im Übergangsbereich auftreten. In vielen Veröffentlichungen ist darauf hingewiesen, daß in Kathodennähe die Funkenlinien besonders stark auftreten. *Mannkopf* hat durch besonders sorgfältige Einstellung auf unmittelbare Kathodennähe auch höhere Funkenlinien, die dem zweifach ionisierten Atom zuzuordnen sind, gefunden. Eine Arbeit von *Witte* gibt den bündigen Beweis, daß diese Vorgänge im wesentlichen die Tatsachen richtig beschreiben. *Witte* beobachtet das Abklingen der Linienintensitäten nach Abschalten des Bogens und findet, daß im Kathodengebiet die Linien in weniger als 3mal 10^{-5} auf sehr kleine Intensitäten absinken, in der Säule dagegen sind die Zeiten viel größer und entsprechen der Abkühlgeschwindigkeit des Bogengases. Damit ist experimentell der Anteil von Feld- und Temperaturanregung getrennt. In der Arbeit werden für Kadmium- und Zinklinien Zahlen für diese Verhältnisse mitgeteilt.

Auch die Art des Materialabbaues dürfte für Kathode und Anode verschieden sein. Während wir an der Anode rein thermische Betrachtungen in Rechnung zu setzen haben, entsprechen die Vorgänge an der Kathode zum Teil mehr einer Zerstäubung. Es sind von verschiedenen Forschern Erscheinungen beobachtet, die sich nur so erklären lassen, daß aus der Kathode Dampfstrahlen mit sehr großer Geschwindigkeit hervorbrechen. Es liegt die Annahme nahe, daß diese Dampfstrahlen zum großen Teil ionisiert sind. Eine Stütze dieser zu Anfang aufgestellten Behauptung sind Messungen von *Breckpot* an Cu. Das einmal als Anode gegen Kohle verdampfte Material zeigt in starkem Maße mit längerem Brennen eine ständige Abnahme der Bleiintensität entsprechend einer fraktionierten Destillation, also eine rein thermische Erscheinung. Im Gegensatz dazu ist die Intensität Blei zu Kupfer für Kupfer als Kathode über lange Zeiten konstant.

Für unsere Betrachtungen ist ferner von Bedeutung, daß an der Kathode Stabilisierungsvorgänge eine Rolle spielen können. Wenn die Messungen auch für die meisten Kathodenmaterialien nicht mit sehr befriedigender Genauigkeit durchführbar sind, scheint doch daraus entnommen werden zu können, daß mit wachsendem Strom die Brennfleckgröße proportional zunimmt, d. h. daß die Stromdichte des Brennflecks konstant bleibt, ein Vorgang, wie wir ihn ganz entsprechend bei der Glimmentladung im Gebiet des normalen Kathodenfalls kennen. Da das Feld des Kathodenfalls ein Raumladungsfeld ist, muß diese

Erscheinung stabilisierend auf die gegenüberliegende Schicht der Gasionen wirken. Es ist anzunehmen, daß die Konzentration der Ionen an der Grenze des Kathodenfalls von zufälligen Schwankungen im Materialabbau an den Elektroden wenig beeinflußt wird.

Bevor wir Folgerungen aus diesen Erscheinungen für die Spektralanalyse ziehen, bleibt uns noch eine Erscheinung zu besprechen: Die in der Entladung gebildeten Ionen unterliegen der Wirkung des elektrischen Feldes, müssen also in Richtung zur Kathode wandern. Die sehr empfindliche Glimmschichtmethode von *Mannkopff* macht hiervon Gebrauch. Je höher der Ionisierungsgrad einer Dampfkomponente ist, desto stärker die Anreicherung vor der Kathode, desto stärker aber auch die Atomkonzentration. Diese Erscheinung gibt die Möglichkeit, die wirksame Ionisierungsspannung eines Gases aus dem Maß der Anreicherung zu messen. Voraussetzung ist nur, daß das zu untersuchende Element in Spuren in der Kohle enthalten ist, damit die Entladung eindeutig den Kohlegasen zugeordnet werden kann und nicht durch die vielleicht viel leichter ionisierbare Komponente der Beimengung wesentlich verändert ist.

Unsere bisherigen Ergebnisse sind in aller Kürze zusammengefaßt folgende:

Die Bogenentladung zeigt in der positiven Säule und im Kathodenfallgebiet ganz verschiedenes Verhalten. Während in der Säule die Temperaturanregung ausschlaggebend ist, spielt im Kathodengebiet Feldanregung eine große Rolle.

Welche praktischen Schlüsse lassen sich aus diesen Erkenntnissen ziehen?

Es sollen die einzelnen Erscheinungen in der dem Spektralanalytiker gewohnten Form beschrieben werden. Kurze Wiederholungen lassen sich dabei nicht ganz vermeiden und sind im Interesse eines geschlossenen Überblicks wohl gerechtfertigt.

1. Einfluß der Elektrodenform.

Je größer die Elektroden sind, desto stärker ist ihre Kühlwirkung, da die Wärmeableitung groß wird. V_k ist vom Wärmeverlust abhängig und wächst mit wachsendem Verlust an der Kathode (durch Strahlung, Wärmeleitung und Konvektion). Der verstärkte Wärmeentzug macht sich auch in der Säule bemerkbar, er kann nur durch eine Erhöhung der Gastemperatur wettgemacht werden. Die Form der Elektrodenoberfläche ist wichtig für die Verteilung des Metaldampfes im Bogen und für die Temperaturverteilung über den ganzen Bogen. Bei zugespitzten Elektroden entweichen die Dampfwolken schnell aus der Entladungsbahn. Umgekehrt ist aber der Verlust durch Wärmeableitung geringer. In welcher Richtung sich diese Effekte auf die Strahlung auswirken, kann nur das Experiment entscheiden. Ebene Elektrodenflächen kühlen stärker, halten aber die Dampfwolken besser zusammen. Die Temperaturverteilung im Bogen ist durch die Begrenzungsfläche der Elektroden mitbedingt. Die Isothermen im Bogen werden sich bei Wechsel der Elektrodenform verlagern und damit ändert sich, da jede Zone im Temperaturgleichgewicht ist, die Verteilung der Linienintensitäten von Ort zu Ort im Bogen. Durch die besprochene Beeinflussung der Dampfverteilung im Bogen ist auch eine Änderung der Selbstabsorption für verschiedene Linien zu erwarten. Weiter ist die Größe der Elektroden für die Dampfmenge verantwortlich, die für die Entladung zur Verfügung steht, doch sei deren Einfluß einer eigenen Betrachtung vorbehalten.

2. *Einfluß des Elektrodenabstandes.*

Je kleiner der Elektrodenabstand, desto mehr überwiegen die Erscheinungen an der Kathode, die Entladung verschiebt sich immer mehr in Richtung höher angeregter Zustände. Im Grenzfall würde dies zu einer Entladung führen, für die überhaupt kein Strahlungsgebiet mehr im Temperaturgleichgewicht ist. Es macht sich mit verkleinertem Elektrodenabstand die gegenseitige Zustrahlung der Elektroden immer mehr bemerkbar.

3. *Einfluß der Kathodenoberfläche.*

Wegen der beherrschenden Bedeutung des Brennflecks für den Bogenmechanismus muß die Beschaffenheit der Kathodenoberfläche von großem Einfluß sein. Die Größe des Kathodenflecks ist wesentlich von der Austrittsarbeit der Kathodenoberfläche abhängig. Lotz findet für Eisenbogen in Wasserstoff mit 30 Amp. Brennstrom einen Kathodenfall von 50 V. CaO setzt ihn auf 35 V herab, SrO auf 25 V, BaO auf 5 V. Für Alkalien ist ein Einfluß nicht sicher nachweisbar. Die Geschwindigkeit der Elektronen an der Kathodenfallgrenze ist durch die Größe des Kathodenfalls bestimmt. Die Stoßausbeute ist stark geschwindigkeitsabhängig und von Element zu Element verschieden. Auch für das gleiche Element ist die Ausbeute von den gewählten Linien abhängig. Die Anregungskurven, die diese Abhängigkeit beschreiben, zeigen für Triplettlinien kurz hinter der Anregungsspannung ein Maximum, für Singulettlinien erst bei höheren Voltwerten, bei Dublettlinien liegt der Wert dazwischen.

Es kann ein Einfluß einer dritten Komponente auf die Eichkurve im Kathodengebiet durch diese Erscheinung bedingt sein. Hierher gehört auch die Frage nach der Verwendung verschiedener Gase. Der Einfluß von Wasserstoff auf die Säule ist schon besprochen. Es soll hier aber ergänzend darauf hingewiesen werden, daß die Wärmeleitfähigkeit temperaturabhängig ist und bei einer bestimmten Temperatur ein Maximum hat. Es fehlt für H_2 für niedere Temperatur die Vergrößerung der Wärmeleitfähigkeit durch Dissoziation, umgekehrt fehlt bei höheren Temperaturen die H-Bildung aus den Atomen. Ich bin mir bewußt, daß im Augenblick diese Feinheiten für die Spektralanalyse noch keine Rolle spielen, bin aber ebenso überzeugt, daß ein systematisches Weiterarbeiten an der Bogenentladung sie zu einer sehr wertvollen quantitativen Methode werden läßt. Für die Kathode ist vielleicht der Umstand wichtig, daß H_2 keine doppelt geladenen Ionen bilden kann. Es spricht manches dafür, daß die zweifach geladenen Ionen einem kräftigen Materialabbau sehr förderlich sind. Die spektralanalytische Praxis bestätigt dies auch in der viel geringeren Intensität der in H_2 aufgenommenen Spektren.

Bei Verwendung von Edelgasen fehlt die chemische Einwirkung auf die Kathode. Versuche, hauptsächlich von amerikanischer Seite, zeigen, daß bei peinlichst gereinigten Elektroden die Bogenentladung in Edelgasen nur bei extremen Strombelastungen von einigen 100 Amp. aufrechterhalten werden kann. In vielen Fällen stellt sich eine stromstarke Glimmentladung ein, die für spektralanalytische Zwecke unbrauchbar ist, da diese Entladungsform fast ausschließlich von dem Gas zwischen den Elektroden und nicht vom Metaldampf der Elektroden selbst getragen wird. Für die Entstehung von Feldbogen ist die Oxydation der Oberfläche unter Umständen von entscheidender Bedeutung.

Diese schlecht leitende Schicht an der Oberfläche dient 1. als Wärmestau, 2. zur Erhöhung der Emissionsfähigkeit, 3. zur Stauung positiver Ionen, damit zur Erhöhung der Feldstärke. Es ist nicht von der Hand zu weisen, daß die sog. Spritzentladung für den Kathodenmechanismus eine Rolle spielt.

4. *Einfluß einer neuen Komponente auf das Linienverhältnis der vorhandenen Komponenten.*

a) Der Einfluß in der Säule ist bedingt durch die Gesetze der Temperatur-
anregung und an dieser Stelle ausführlich besprochen. Weitere Einflüsse können
entstehen

b) durch chemische Reaktionen an den Elektrodenoberflächen.

c) Durch zusätzliche Molekülbildung, die zu erhöhter Bandenemission führt,
damit die Strahlungsverluste erhöht und durch eine Erhöhung der Säulen-
temperatur ausgeglichen werden muß. (Z. B. Zusatz von organischem Material,
Emission der Kohlebanden.)

d) Durch Änderung der Wärmedaten der Elektroden.

5. *Einfluß der Dampfmenge und Intensitätsverteilung der Linien im Bogen.*

Die Dampfmenge im Entladungsraum ist durch die Größe und den Abstand
der Elektroden, weiterhin durch die Stromstärke bestimmt. Bei konstanter An-
ordnung ist sie also nur vom Strom abhängig. Mit steigendem Strom ändern
sich hauptsächlich die Vorgänge in der Säule. Durch den erhöhten Energie-
transport steigt die Temperatur, die höher angeregten Linien nehmen an Inten-
sität zu. Die Zusammensetzung des Dampfes kann bei gleichen Elektroden in
Anodennähe und Kathodennähe verschieden sein, weil für die Anode fraktio-
nierte Destillation eine Rolle spielt. Bei Verwendung von Kohleelektroden mit
Bohrung, also Dochtkohlen, ist es wichtig zu beachten, daß für kleine Ströme
und kleine Bogenlängen der Dochtquerschnitt nur zum Teil vom Brennfleck
bedeckt ist. Der Bogen brennt hauptsächlich im Dampf der Kohlefüllung. Mit
wachsender Strombelastung reicht der Dochtquerschnitt nicht mehr aus. Die
Entladung setzt auch an der reinen Kohleelektrode an, damit wird das Bogengas
wesentlich andere Zusammensetzung bekommen und die Entladung ändert sich
damit grundlegend.

Die Frage nach der Intensitätsverteilung schließt mehrere Erscheinungen
in sich.

1. Die Temperaturverteilung im Bogen.

2. Die Verteilung des Metaldampfes im Bogen.

Die Elektroden befinden sich auf wesentlich niedrigerer Temperatur als das
Bogengas. Ausbrechende Dampf Wolken, die im Temperaturgleichgewicht mit
der Elektrode sind, wirken bei intensiven Ausbrüchen als Kühlung. Im gleichen
Sinne wirkt die erhöhte Energieabgabe durch Strahlung der angeregten Dampf-
atome oder Moleküle. Umgekehrt wird die notwendige mittlere Ionisierungs-
arbeit mit wachsendem Metaldampfdruck verkleinert, weil die Möglichkeit zur
Bildung von Stufenprozessen wächst. Es läßt sich hier keine quantitative Ab-
schätzung durchführen, welche Prozesse überwiegen. Die Temperaturvertei-
lung im Bogen kann qualitativ beschrieben werden. Die höchsten Tempera-
turen sind in der Bogenachse zu finden. Für sie gelten die rechnerischen

Abschätzungen im ersten Teil (Abb. 1). Nach dem Rande zu fällt die Temperatur rasch auf Zimmertemperatur ab, nach den Elektroden zu auf deren Temperatur. Das bedeutet, daß die Konzentration der niederen Energiezustände dem Rande zu wächst, daß außerdem die Dichte der Atome am Rand entsprechend der niederen Temperatur größer ist. Wir haben also mit einer kräftigen Selbstumkehr der in der Bogenachse angeregten niederen Anregungsstufen zu rechnen. Eine Nichtbeachtung der Absorption führt also bei der Temperaturbestimmung in der Achse zu zu hohen Werten, da die Funkenlinien von dem kühlen Dampf der Bogenbegrenzung nicht absorbiert werden. Die Überlegungen des Temperaturgleichgewichts sind bis jetzt nur für die Bogenachse besprochen worden, weil sich hier der Zusammenhang mit der Ionisierungsspannung des Gases quantitativ beschreiben läßt. Es ist aber zu bedenken, daß für jede Temperatur im Bogen ein Gleichgewicht der Strahlungsvorgänge zu erwarten ist, so daß also von Stelle zu Stelle im Bogen das Verhältnis verschieden hoch angeregter Stufen sich ändert. Wir haben Zonen gleicher Anregung. Nach außen verschieben diese Zonen sich immer mehr in Richtung verstärkter Anregung niederer Energiestufen. *Lucas* untersuchte das Verhältnis der Intensitäten von Na- und K-Linien in Abhängigkeit vom Ort der Emission und findet für jede Stelle einen anderen Wert. Für quantitative Analysen wird deshalb die Forderung aufgestellt, daß die Strahlung von gleichen Bogenzonen herangezogen werden muß. Wir haben diese Verhältnisse für Ca und Sr studiert.

Besonders zu beachten ist die Anreicherung leicht ionisierbarer Elemente in Kathodennähe. Diese Ionenwanderung kann durch Verwendung von alkali-dampfgesättigten Bogenentladungen unterbunden werden und dürfte sich daher für quantitative Arbeiten empfehlen, außer wenn diese Anreicherung aus Intensitätsgründen geradezu erwünscht ist.

Die Intensität einer Linie hängt in der Säule nur von der Temperatur ab. Überlegen wir den Verlauf, bei niedrigen Temperaturen beginnend, so muß die Intensität zunächst zunehmen, weil entsprechend der *Boltzmann*-Verteilung der stoßenden Atome und Elektronen immer mehr Stoßpartner die zur Anregung des betrachteten Zustandes notwendige Energie besitzen. Von einer bestimmten Temperatur an muß sich aber die Abnahme der zur Strahlung zur Verfügung stehenden Atome bemerkbar machen, weil die Temperatur schon zu merklicher Ionenbildung ausreicht. Zu jeder Spektrallinie läßt sich also eine Temperatur bestimmen, die dem Maximum der Ausstrahlung dieser Linie entspricht. Ganz das Entsprechende gilt auch für Funkenlinien, die bei einer bestimmten Temperatur durch Bildung zweifach ionisierter Atome beeinflusst werden.

Das Zusammenwirken all dieser Erscheinungen ist heute noch nicht quantitativ erfaßbar und doch ist ihre Kenntnis sehr nützlich um Schwierigkeiten spektralanalytischer Entwicklungsarbeiten überwinden zu können. Es erscheint nach dem hier Gesagten als selbstverständliche Forderung, daß die einzelnen Teile des Bogens getrennt untersucht werden müssen. Dies kann durch Abbildung der Entladung auf den Spalt geschehen. Denn es ist schon ein wesentlicher Vorteil, zu wissen, ob der gerade studierte Einfluß nur im Übergangsbereich, oder in der Säule auftritt, oder im ganzen Bogen. Der „Anregungswert“ ist ein zuverlässiger Führer für relative Temperaturbestimmungen, sofern nicht Absorptionseffekte störend mitwirken. Welche Elemente als Thermometer benutzt werden, ist nicht von prinzipieller Bedeutung. Es sei aber darauf hingewiesen,

daß man sich tunlichst auf solche Elemente beschränken möge, für die spektroskopische Daten ausreichend zur Verfügung stehen. Eisen und Titan sind wegen der im Ofen durchgeführten *Kingschen* Messungen besonders günstig. Mit dem Anregungswert mißt man nur die Elektronentemperatur. Die Gastemperatur ergibt sich aus Intensitätsmessungen an Banden. Da in der Säule Gas und Elektronentemperatur fast übereinstimmen, läßt sich entscheiden, wieweit die Gastemperatur im Bogen als konstant angesehen werden darf und in welchem Maß die Elektronentemperatur davon an einzelnen Stellen der Entladung abweicht.

Experimentelle Prüfung von Vorgängen auf der Elektrodenoberfläche für Lösungsanalysen auf Kohle und die Bedeutung des Abreißbogens.

Es wird im folgenden versucht, den Einfluß der Elektrodenoberfläche auf die Ausführung einer quantitativen Analyse zu überprüfen. Anschließend an eine praktisch vorliegende Aufgabe wurde das System vorgenommen, welches eine

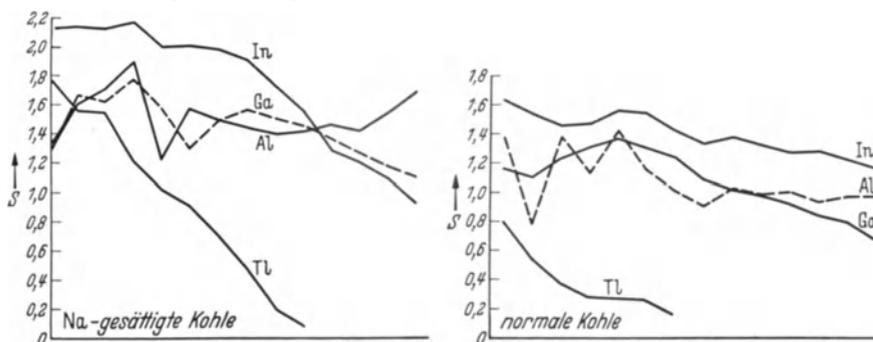


Abb. 8. Verlauf der Schwärzung für je 14 Belichtungen. Belichtungszeit je 1". Gesamte Brenndauer des Bogens $\sim 30''$.

quantitative Bestimmung von Thallium ermöglicht. Für das Vergleichselement sollen in elektrischer Hinsicht möglichst gleiche Bedingungen vorliegen, also nur kleine Unterschiede in der Ionisierungsspannung, gleicher Spektraltyp und Benützung der gleichen Quantensprünge entsprechenden Linien. Weiter sollen die Linien in einem günstigen Spektralbereich liegen und nicht zu weit voneinander entfernt sein. In Frage kommen zum Vergleich nur die Elemente Al, Ga, In, die mit ihren Linien 3082, 2874, 3039 die oben gestellten Bedingungen einigermaßen erfüllen. Sie sind zu vergleichen mit der Tl-Linie 2768. Es wurden darum Lösungen, die diese vier Komponenten enthalten, angesetzt und im Dauerbogen untersucht. Der Verlauf der Intensitäten (Abb. 8) zeigt einen sehr raschen Abfall für Tl, und ungefähr gleiche, aber viel weniger ausgeprägte Änderung der Intensität für Al, Ga, In. Unter entsprechenden Bedingungen aufgenommene Spektren im Dauerbogen mit natriumgetränkter Elektrode zeigen einen etwas anderen Sachverhalt insofern, als man hier die Ordnung des periodischen Systems in der Stärke des Intensitätsabfalls wiederholt findet. Praktisch konstant bleibt Al, wachsenden Abfall beobachtet man in der Reihenfolge Ga, In, Tl. Für eine quantitative Analyse ist bei diesem Verhalten nichts zu erhoffen. Dabei können wir mit Sicherheit annehmen, daß nicht irgendwelche Strahlungsvorgänge im Bogen daran Schuld sind, sondern allein das Verhalten an der Elektrode. Das Material war immer auf die Kathode aufgebracht und die Elektrode

durch ein *Lenard*-Flämmchen so stark erwärmt, daß die aufgetropfte Menge sich auf der Oberfläche sofort festsetzt. Es ist sehr naheliegend, das verschiedene Verhalten der Elemente auf verschiedene chemische Wechselwirkung mit der Kohle bei der hohen Temperatur des Bogens zurückzuführen und auf die thermisch verschiedenen Daten der geprüften Elemente. Es müßte also dann ein wesentlicher Unterschied auftreten, wenn man dafür sorgt, daß die Elektrode sich kaum erhitzen kann.

Die Versuchsreihe wurde deshalb mit dem Abreißbogen wiederholt.

Bei Verwendung von Kohlelektroden zeigt sich ein einigermaßen paralleler Verlauf der Linienintensitäten; die Schwärzungsdifferenzen, die sich daraus

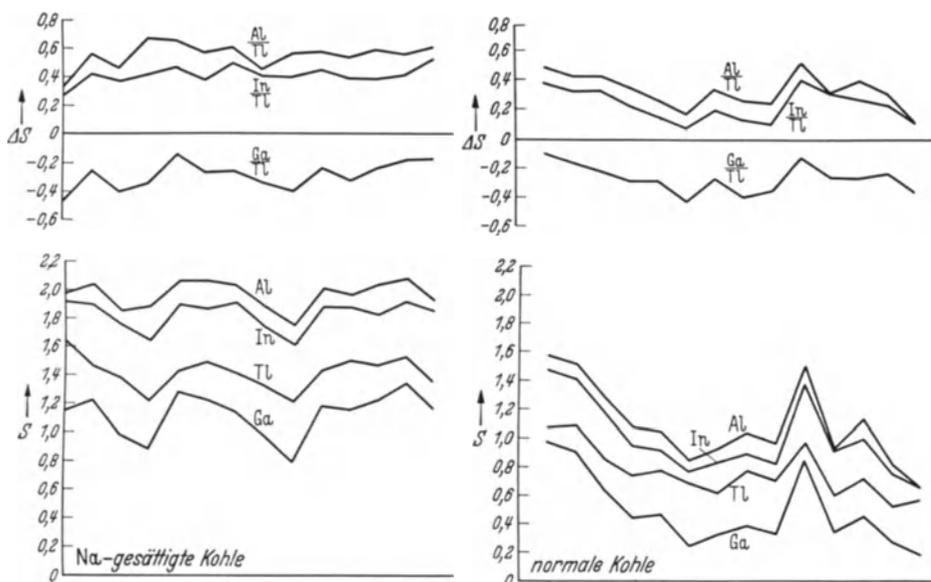


Abb. 9.

ergeben, lassen keinen Gang erkennen (Abb. 9), aber die Schwankungen sind ziemlich groß. Einen weiteren Fortschritt bringt die Verwendung einer natriumgetränkten Elektrode. Die genau gleich gemachten Aufnahmen zeigen für das Verhältnis $In : Tl$ recht befriedigende Konstanz. Für die chemisch weniger verwandten Elemente Ga und Tl ist die Konstanz weniger gut, aber unter Heranziehung aller darüber angestellten Versuche besser als im Bogen mit reinen Kohlelektroden. Dazu kommt weiter, daß die Konzentrationsabhängigkeit der Schwärzungsdifferenzen für Salzelektrode etwas größer ist. Bei einer Änderung $In : Tl$ gleich $1 : 1$ auf $1 : 10$ ergibt sich für Natriumkohle ein Schwärzungsunterschied $0,4^*$, für reine Kohle $0,24$.

Es bietet also der mit Unterbrechung arbeitende Bogen wesentliche Vorteile. Hier liegt auch der Grund, warum die Ergebnisse mit Funkenanregung sehr befriedigend sind, weil auch dabei die Elektrodentemperaturen niedrig bleiben. Es zeigt sich in diesem Zusammenhang immer wieder als besonders wünschenswert, recht reine Metallelektroden als Trägerelektroden verwenden zu können.

* Das ergibt bei Bestimmung des Mittelwertes aus 13 Einzelwerten einen Fehler der Schwärzungsmessung = $\pm 10\%$ und der Konzentrationsmessung = $\pm 20\%$.

Ich habe für das Verhältnis $Tl : Ga$ im Cu-Dauerbogen über eine Brenndauer von 20 Sek. keine Andeutung eines Ganges gefunden.

Auch für qualitative Analysen bietet der Abreißbogen wesentliche Vorteile, sofern es sich um eine einmalige Analyse eines unbekanntes Materials handelt, das nur in sehr kleiner Menge vorliegt. Man kann dann aus Unkenntnis, auf welches Element es besonders ankommt, nicht die für den Dauerbogen günstigsten Bedingungen wählen. Der Abreißbogen durchläuft aber viele Zustände, so daß für verschiedene Elementgruppen in verschiedenen Phasen der Entladung die jeweils günstigsten Anregungsbedingungen einmal erreicht werden. Damit wird eine einseitige Bevorzugung bestimmter Elemente unterbunden.

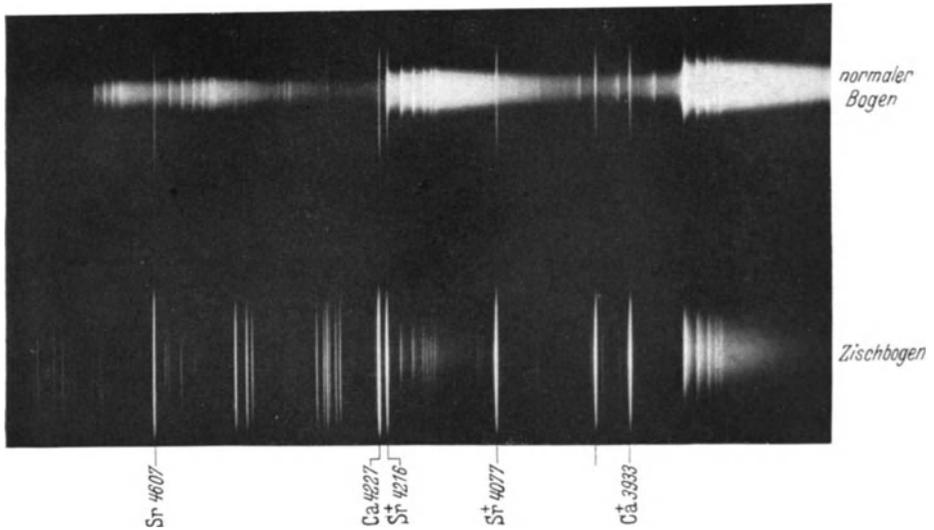


Abb. 10.

Im Verlauf meiner Messungen habe ich erste Anhaltspunkte dafür gefunden, daß die Nachweisempfindlichkeit sich noch steigern läßt, wenn man ganz kurzzeitig brennende Bögen mit einer Brennlänge von $\frac{1}{2}$ —1 mm verwendet. Die Empfindlichkeitssteigerung erklärt sich daraus, daß bei dem kleinen Elektrodenabstand und den sehr kurzen Brennzeiten viel weniger Material durch Wegdampfen vergeudet wird. Auch in quantitativer Hinsicht sind, wie ich selbst geprüft habe, keine besonderen Überraschungen zu erwarten. Man muß nur bedenken, daß Erscheinungen, die für thermische Anregung typisch sind, kaum mehr eine Rolle spielen.

Zum Abschluß sei noch auf eine besondere Art von Bogen hingewiesen, die meist ungewollt nur für ganz kurze Zeit sich einstellt, aber doch eine quantitative Analyse sehr stören kann, den Zischbogen. Die Aufnahme (Abb. 10) zeigt zum Vergleich ein Salzgemisch $Ca : Sr = 1 : 1$ im Kohlebogen, einmal bei ruhig brennendem Bogen von 4 Amp., das andere Mal den zufällig entstandenen Zischbogen, bei dem der Brennstrom sprunghaft auf 5 Amp. gestiegen ist. Die Belichtungszeiten sind für beide Spektren $\frac{1}{5}$ Sek. Es zeigt sich, daß die Zischbogenentladung fast ausschließlich im Salz Dampf brennt, die Kohlebanden sind stark zurückgedrängt.

Der Bericht sollte zeigen, wie mannigfaltig die verschiedensten Erscheinungen der Physik ineinandergreifen, wie viele Möglichkeiten bestehen, eine quantitative Analyse zu beeinflussen, er sollte weiter zeigen, daß es unbedingt notwendig ist, die Fortschritte der Atomphysik und Gasentladungsphysik kritisch zu verfolgen und in ihrer Bedeutung für die spektralanalytische Methodik zu erkennen.

Die weitere Erforschung der spektralanalytischen Methoden wird sicher mit ordnender Hand in die heute bestehende große Anzahl von Anregungsarten eingreifen. Es sind deutliche Anzeichen dafür vorhanden. Wir wissen z. B., daß es zur Anregung hoher Energiestufen hoher Temperaturen bedarf. Die Gastemperatur wird nicht wesentlich zu steigern sein, also muß das über die Elektronentemperatur geschehen. Die Anregung energiereicher Zustände im Bogen ist also in Kathodennähe zu erwarten. Auch der Funke wird günstig sein, weil die Elektronentemperaturen wesentlich höher liegen, nur muß für ausreichende Metall- dampfmengen in der Entladung gesorgt werden. Eine Erhöhung der Elektronentemperatur ergibt der Glimmbogen und der Flammenbogen, der bei hoher Belastung auch genügend Elektrodenmaterial verdampfen läßt. Für den Schwefelnachweis, dessen Grundlinien bei 2000 AE liegen, also sehr hohen Anregungsstufen entsprechen, ist die hoch kondensierte Entladung sehr brauchbar, wie Arbeiten von *Harrison* zeigen. Der Glimmbogen müßte hier gleichfalls zum Erfolg führen. Diese Überlegungen gelten auch für den Nachweis von Chlor, Fluor, Jod usw. Es muß nur für eine geeignete Registrierung der im weiten Ultraviolett gelegenen empfindlichsten Linien Sorge getragen werden.

Zusammenfassung.

Es werden die physikalischen Vorgänge in der Bogenentladung besprochen; dabei wird gezeigt, wie verschieden die Erscheinungen der Säule und des Kathodengebietes auf das Leuchten der Entladung wirken. In der Säule herrscht annähernd thermisches Gleichgewicht. Die auf Grund dessen möglichen Aussagen und Berechnungen sind unter vereinfachten Annahmen durchgeführt; der Ionisationsgrad für verschiedene Elemente als Funktion der Temperatur wird in einem Diagramm dargestellt. Für die Sr- und Ca-Grundlinien des Bogen- und Funkenspektrums wird das Intensitätsverhältnis dieser Linien als Funktion der Temperatur berechnet und mit dem experimentellen Befund verglichen. Die Größe der Ionisierungsspannung des Elementes, welches hauptsächlich die Entladung trägt, ist für das Intensitätsverhältnis der Linien *aller* anwesenden Komponenten ausschlaggebend. Die dafür gezeigten Beispiele deuten darauf hin, daß die Verwendung von alkalisalzgetränkten Kohleelektroden größere Beachtung verdient. Die in der spektrographischen Aufnahmetechnik veränderlichen Größen können von weitgehendem Einfluß auf die Leuchterscheinung sein. Es werden daher im 2. Teil die möglichen Einflüsse besprochen, z. B. bei Änderung des Stromes, der Elektrodenform, des Elektrodenabstandes.

In einem dritten experimentellen Teil wird über Vorversuche berichtet, die eine quantitative Bestimmung des Tl im Bogen ermöglichen. Die Elemente Al, Ga, In werden auf ihre Eignung als Vergleichselemente geprüft. Die besten Ergebnisse liefert eine Abreibbogenentladung bei Verwendung von Kohleelektroden, die mit Na-Salze imprägniert sind, mit In als Vergleichselement.

Verzeichnis der wichtigsten benützten Literaturstellen.

- Bachet-Goudsmit*: Atomic Energy States. New York: McGraw-Hill Book Comp. 1932. — *Engel-Steenbeck*: Elektrische Gasentladungen, Bd. 2. Berlin: Julius Springer 1934. — *Eucken-Wolf*: Hand- und Jahrbuch der chemischen Physik, Bd. 9, Teil 1 u. 3—5. — *Grottrian*: Graphische Darstellung der Spektren. Berlin: Julius Springer 1928. — *Paschen-Götze*: Seriengesetze der Linienspektren. Berlin: Julius Springer 1932. — *Seeliger*: Einführung in die Physik der Gasentladungen. Leipzig: Johann Ambrosius Barth 1934. — *Angewandte Atomphysik*. Berlin: Julius Springer 1938. — *Unsöld*: Physik der Sternatmosphären. Berlin: Julius Springer 1938.
- *Breckpot*: XXIX. Vlaamsch Natuur- en Geneeskundig Congres Gent 1936. — *Breckpot-Creffier-Perlinghi*: Ann. Soc. sci. Bruxelles **57**, 295 (1937). — *Harrison*: Metals and Alloys **1936**, 290. — *Hörmann*: Z. Physik. **97**, 539 (1935). — *Khramova*: J. expér. theor. Phys. russ. **8**, 176 (1938). — *Lotz*: Zt. f. techn. Ph. **15**, 187, 1934. — *Lucas*: Diss. Jena 1931. — *Maecker*: Verh. dtsh. physik. Ges. **19**, 82 (1938). — *Mannkopff*: Z. Physik **76**, 396 (1932); **86**, 161 (1933). — Verh. dtsh. physik. Ges. **14**, 16 (1933). — *Newman*: Phil. Mag. **26**, 187 (1938). — *Preuß*: Chem. d. Erde **9**, 365 (1935). — Z. angew. Mineral. **1**, 169 (1938). — *Witte*: Z. Physik **88**, 415 (1934).
-