

Substanzen		$D'/D \cdot 10^3$	Molare Konzentration von I	Mittlere Temperatur
I	II			
Benzol	Phenanthren	7,4	0,954	33,4°
Octan	1,1, 2,2-Tetrachloräthan	19,4	0,497	
Decan	1,1, 2,2-Tetrachloräthan	16,6	0,500	
Cyclohexan	Tetrachlor-kohlenstoff	6,2	0,647	
Benzol	Tetrachlor-kohlenstoff	9,7	0,946	
Octan	Benzol	7,3	0,070	

Tab. 1. Substanz I geht zur wärmeren Seite.

$D'/D = 5,2 \cdot 10^{-3}$  (Temperatur etwas geringer: 26,1°). Saxton und Drickamer<sup>4</sup> messen mit einer Apparatur, die nach dem zuerst von Riehl<sup>5</sup> angewandten Prinzip arbeitet. Hierbei werden zwei verschieden temperierte Volumen durch eine Wand getrennt, die Diffusion, aber keine Vermischung durch Konvektion erlauben soll. Sie erhalten für Octan-Tetrachloräthan  $D'/D = 12,53 \cdot 10^{-3}$  (umgerechnet). Die Meßfehler werden bei der optischen Methode nicht so sehr durch die Ablesegenauigkeit

<sup>4</sup> R. L. Saxton u. H. G. Drickamer, J. Chem. Phys. **22**, 1287 [1954].  
<sup>5</sup> N. Riehl, Z. Elektrochem. **49**, 306 [1943].

bestimmt (dies würde wenige Prozent betragen) als durch systematische Fehler, hervorgerufen durch Ungleichmäßigkeiten im Temperaturfeld.

Da die Einstellung des größten Teils der Konzentrationsverschiebung einige Stunden dauert, muß man verlangen, daß eine eventuelle Zirkulationsströmung in der Zelle wesentlich länger dauert, eine Anforderung, die allerdings sehr streng ist.

Der in dieser Untersuchung verwendete Meßspalt wirkt stark strömungser schwerend, und deshalb haben auch Vibrationen, die von den Pumpen her durch das Wasser übertragen werden, weniger Einfluß. Diese Störmöglichkeiten haben bei der Messung der Stoffpaare noch verschiedenes Gewicht, je nach der Größe des Ausdehnungskoeffizienten der Mischung, der Zähigkeit und der Dichte der beiden Komponenten, würden aber immer die Tendenz haben, den Effekt zu verkleinern.

Ein Teil der verwendeten Substanzen (Reinheitsgrad p. A.) wurde von den Firmen Merck, Darmstadt, und Riedel de Haen, Seelze, bezogen. Das Octan ( $n_D^{20} = 1,3980$ ) wurde aus Butylbromid mittels Wurtzscher Reaktion hergestellt. Die Endreinigung geschah mit einer Rektifizierkolonne. Das Decan ( $n_D^{20} = 1,4122$ ) wurde aus Capronsäure durch Kolbesche Synthese gewonnen, gereinigt und bei vermindertem Druck fraktioniert.

# Die Schwingungsstruktur des Naphthalin-Fluoreszenzspektrums

## II. Naphthalin in Durol

Von HANS CHRISTOPH WOLF

Aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Technischen Hochschule München  
(Z. Naturforschg. **10a**, 244—248 [1955]; eingegangen am 31. Januar 1955)

Die Analyse der Schwingungsstruktur des Fluoreszenzspektrums von Naphthalin in symmetrisch substituiertem Tetramethyl-Benzol (Durol), also in einem dem Naphthalin chemisch verwandten und kristallographisch ähnlichen Stoff, zeigt, daß das Spektrum von dem im Naphthalinkristall und in Äthanol wesentlich verschieden ist. Die Wirkung des Durolkristalls auf das Naphthalinspektrum besteht in einer „unspezifischen“ Verschiebung (gegenüber dem Dampfspektrum) um etwa den gleichen Betrag wie im Naphthalinkristall, und zusätzlich in einer Aufhebung des Übergangs-Verbotes für den ersten Elektronen (-Singulett)-Übergang. Zu einem Verständnis dieser „spezifischen“ Wirkung des Kristalls auf das Naphthalinmolekül und zu Aussagen über die Lage der Übergangsmomente im Molekül fehlt noch die Kenntnis der Orientierung des Naphthalins in den (echten) Mischkristallen. Dagegen ist jetzt schon eine eindeutige Zuordnung der meisten Fluoreszenzbanden zu den stärksten Raman-Frequenzen und ihren Kombinationen möglich.

Die Einwirkung der Umgebung auf die Energieteile eines Moleküls besteht zunächst und in allen Fällen aus einer Verschiebung der Terme nach höheren oder niedrigeren Energiewerten. Diese

Verschiebung soll als unspezifisch bezeichnet werden, im Gegensatz zu spezifischen Änderungen der Spektren, wie sie infolge der Wechselwirkung mit gleichartigen Molekülen in Gittern geeigneter Sym-



metrie auftreten können. Ein Beispiel dafür ist die zuerst am Naphthalin beobachtete Aufspaltung des untersten Energietermes im Kristallfeld (Prichotjko, Davydow<sup>1</sup>). Über eine weitere „spezifische“ Wechselwirkung, über die Aufhebung eines Übergangs-Verbotes, wird im folgenden am Beispiel des Fluoreszenzspektrums von in Durol (symmetrisch substituiertem Tetramethyl-Benzol) gelöstem Naphthalin berichtet.

Die wesentlichen Ergebnisse der vor kurzem erschienenen ersten Mitteilung zur Schwingungsstruktur des Naphthalinspektrums<sup>2</sup> waren

1. daß der erste Elektronenübergang verboten ist, und
2. daß das Kristallspektrum dem Lösungsspektrum völlig analog ist.

Da jedoch von anderer Seite (McClure<sup>3</sup>) die Meinung geäußert wurde, Messungen an Kristallen ließen nur in beschränktem Maße Rückschlüsse auf das freie Molekül zu, und nachdem seine deshalb in fester Lösung in Durol durchgeführten Untersuchungen zum spektroskopischen Verhalten des Naphthalins zu Ergebnissen geführt haben, die den in I mitgeteilten zum Teil widersprechen, soll hier

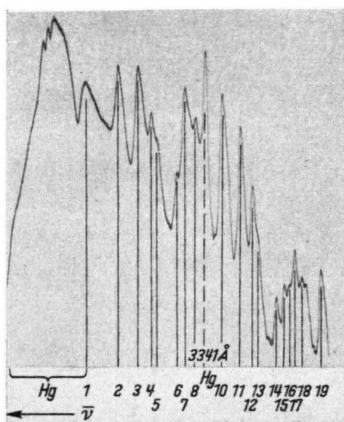


Abb. 1. Fluoreszenzspektrum einer Lösung von Naphthalin (0,03 Gewichts-%) in Durol, Temperatur der flüssigen Luft, Anregung I (Hg-Höchstdrucklampe). Registrierphotometerkurve.

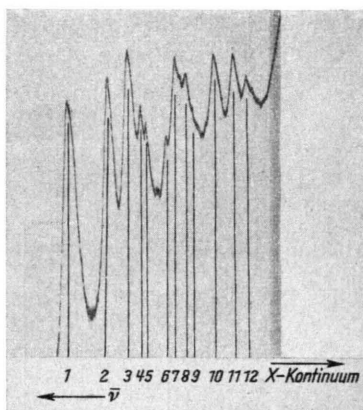


Abb. 2. Naphthalin (0,03 Gewichts-%) in Durol, Temperatur der flüssigen Luft, Anregung II (X-Höchstdrucklampe). Registrierphotometerkurve.

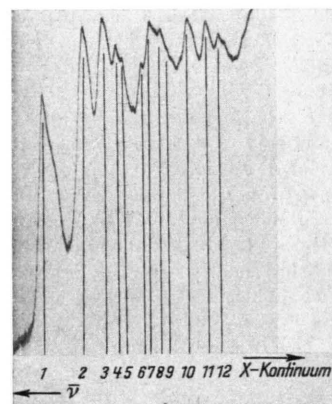


Abb. 3. Naphthalin (2,5 Gewichts-%) in Durol, Temperatur der flüssigen Luft, Anregung II (X-Höchstdrucklampe). Registrierphotometerkurve.

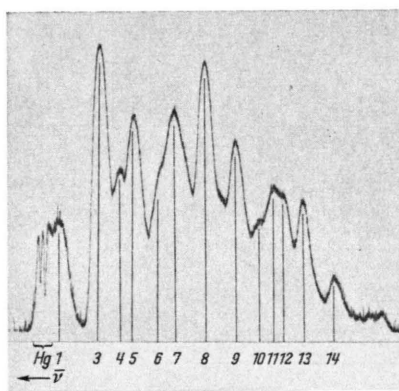


Abb. 4.

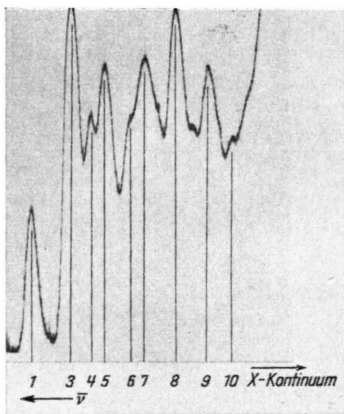


Abb. 5.

Abb. 4. Naphthalin (ca.  $10^{-4}$ -m.) in Äthanol, Temperatur der flüssigen Luft, Anregung I. Registrierphotometerkurve.

Abb. 5. Naphthalin (ca.  $10^{-4}$ -m.) in Äthanol, Temperatur der flüssigen Luft, Anregung II. Registrierphotometerkurve.

<sup>1</sup> A. F. Prichotjko, J. Exp. Theoret. Phys. USSR, **19**, 383 [1949]; A. S. Davydow, J. Exp. Theoret. Phys. USSR **17**, 1106 [1947] u. **18**, 210 [1948].

<sup>2</sup> H. C. Wolf, Z. Naturforschg. **10a**, 3 [1955], im folgenden als I bezeichnet.

<sup>3</sup> D. S. McClure, J. Chem. Phys. **22**, 1668 [1954].

über eigene Untersuchungen des Fluoreszenzspektrums von Naphthalin in Durol berichtet werden. Die Diskussion der Beobachtungen bekräftigt und vervollständigt die Ergebnisse der ersten Mitteilung, gibt eine zwanglose Erklärung für die Unterschiede gegenüber den Ergebnissen von McClure und liefert darüber hinaus einen weiteren Beitrag zur Frage des spektroskopischen Verhaltens organischer Mischsysteme.

### 1. Experimentelles

Die Versuchsanordnung zur Messung des Fluoreszenzspektrums von in Durol gelöstem Naphthalin war die gleiche wie in I. Naphthalin (durch Zonenschmelzen höchst gereinigt<sup>4</sup>) wurde in Durol (chromatographisch gereinigt<sup>5</sup>) in drei verschiedenen Konzentrationen (zwischen 0,03 und 2,5%) gelöst. Die Messungen erfolgten bei der Temperatur der flüssigen Luft mit den drei in I beschriebenen Anregungsarten. Die Registrierphotometerkurven des Fluoreszenzspektrums der 0,03-proz. Lösung zeigen Abb. 1 und 2; ihnen sind zum Vergleich nochmals die entsprechenden Spektren in Äthanol (Abb. 4 und 5) beigelegt. Die außerdem beobachtete Fluoreszenz des Durols sowie die Phosphoreszenzspektren werden hier nicht mitgeteilt.

Die Meßgenauigkeit der Bandenmaxima beträgt ca. 10 cm<sup>-1</sup>. Da die Banden jedoch eine relativ große Halbwertsbreite (ca. 20 cm<sup>-1</sup>) haben, können beim teilweisen Aufeinanderfallen zweier benachbarter Banden Fehler in der Angabe der Wellenzahlen auftreten, die die oben angegebene Fehlergrenze etwas überschreiten.

### 2. Die Schwingungsstruktur

Das Fluoreszenzspektrum von in Durol gelöstem Naphthalin unterscheidet sich von den (unter sich sehr ähnlichen) Spektren in Äthanol und im Kristall in zwei Punkten:

1. Die Schwingungsstruktur ist eine andere. Es treten offenbar keine anderen Schwingungen auf (von der besseren Auflösung wegen kleinerer Halbwertsbreite abgesehen), es ändert sich vielmehr nur die Intensitätsverteilung im Spektrum.
2. Die Banden sind wesentlich schärfer; in Äthanol und im Kristall beträgt ihre Halbwertsbreite ca. 50 cm<sup>-1</sup>, in Durol nur noch ca. 20 cm<sup>-1</sup>.

Die geänderte Intensitätsverteilung im Schwingungsspektrum läßt sich einfach verstehen, wenn man annimmt, daß in Durol der an sich verbotene

erste Elektronenübergang des Naphthalins ein erlaubter wird. In I war der erste Übergang deshalb als verboten bezeichnet worden, weil

1. der 0.0-Übergang schwach war und weil
2. die Schwingungsbanden nur in Kombination mit der Streckschwingung 510 cm<sup>-1</sup> Intensität erhielten.

Demgegenüber besitzt das Spektrum von in Durol gelöstem Naphthalin

1. einen starken 0.0-Übergang,
2. starke Schwingungsbanden, die unmittelbar zu 0.0 zu addieren sind.

Man erkennt diesen Unterschied besonders deutlich an der Raman-aktiven Schwingung 760 cm<sup>-1</sup>. In Äthanol erscheint sie, unmittelbar dem 0.0-Übergang überlagert, als sehr schwache Bande (mit 4 bezeichnet), in Durol (Nummer 3) ist dies die stärkste Bande des Spektrums (s. Tab. 1).

Naphthalin in Durol		Zuordnung „erlaubtes“   „verbotenes“ Spektrum		Naphthalin in Äthanol	
Nr.	cm <sup>-1</sup>			Nr.	cm <sup>-1</sup>
1	31 580 st	0,0		1	31 750 schw
2	31 085 st	[0.0 —] $\nu_2$	[0.0 —] $\nu_2$	3	31 220 Max
3	30 830 Max	$\nu_3$	oder $\nu_2 + 430$	4	30 950 schw
4	30 640 schw	940		5	30 810 st
5	30 570sschw	$\nu_4$		6	30 480 Schw
6	30 320 schw		$\nu_2 + \nu_3$	7	30 260 st
7	30 220 st	$\nu_1$		8	29 840 sst
8	30 155 schw		$\nu_2 + 940$	9	29 400 st
9	30 075 schw		$\nu_2 + \nu_4$	10	29 080 schw
10	29 690 st		$\nu_2 + \nu_1$	11	28 800 zst
11	29 420 st	$\nu_1 + \nu_3$		12	28 760 zst
12	29 250 zst	$\nu_1 + 940$	oder $\nu_2 + \nu_1 + 430$	13	28 500 st
13	29 180 schw	$\nu_1 + \nu_4$		14	28 100
14	28 910 schw		$\nu_2 + \nu_1 + \nu_3$		
15	28 815 schw	$\nu_1 + \nu_1$			
16	28 775 schw		$\nu_2 + \nu_1 + 940$		
17	28 720 zst	$\nu_3 + \nu_4 + \nu_4$			
18	28 640 schw		$\nu_2 + \nu_1 + \nu_4$		
19	28 330 st		$\nu_2 + \nu_1 + \nu_1$		
20	28 090 zst	$\nu_1 + \nu_1 + \nu_3$			
21	27 915 zst	$\nu_1 + \nu_1 + 940$ od. $\nu_2 + \nu_1 + \nu_1 + 430$			
22	27 875 schw				
23	27 710 schw				
24	27 475 schw	$\nu_1 + \nu_1 + \nu_1$			
25	27 295 zst		$\nu_2 + \nu_1 + \nu_1 + \nu_1$		
26	27 100 schw				

Tab. 1 Fluoreszenzbanden von Naphthalin in Durol und, zum Vergleich, in Äthanol bei der Temperatur der flüssigen Luft. In der Mitte: Zuordnung zu Kombinationen der Raman-Frequenzen 510 ( $\nu_2$ ), 760 ( $\nu_3$ ), 1025 ( $\nu_4$ ) [= 2 × 510 ?] und 1380 cm<sup>-1</sup> ( $\nu_1$ ) sowie der unbekannten Schwingung 940 (oder 510 + 430) cm<sup>-1</sup>. Bezeichnung der relativen Intensitäten und Numerierung der Banden in Äthanol wie in I, Tab. 1.

Damit sind zugleich die Zweifel in der Zuordnung der beobachteten Schwingungen zu Raman- oder Ultrarot-Frequenzen, wie sie in I noch bestanden, behoben. Es läßt sich nunmehr das Schwingungsspektrum des Naphthalins eindeutig

<sup>4</sup> H. C. Wolf u. H. P. Deutsch, Naturwiss. **41**, 425 [1954].

<sup>5</sup> Das Durol wurde uns freundlicherweise von der Gesellschaft für Teerverwertung, Duisburg-Meiderich, überlassen.

und ohne Zweifel aus Kombinationen der stärksten totalsymmetrischen Raman - Schwingungen (nach Luther<sup>6</sup>) 510, 760, 1025 und 1380  $\text{cm}^{-1}$  zusammensetzen, wie in Tab. 1 durchgeführt. Un-erklärt bleiben dann nur noch die Banden Nr. 5, 7, 9, 11 in I und 4, 8, 12, 16, 21 in Durol (Tab. 1). Sie entsprechen entweder einer Schwingungsfrequenz 430  $\text{cm}^{-1}$ , die kombiniert mit der Schwingung 510  $\text{cm}^{-1}$  auftritt, oder einer Schwingungsfrequenz 940  $\text{cm}^{-1}$ . Im Raman-Spektrum tritt keine der beiden Frequenzen auf; im Ultrarotspektrum<sup>7</sup> ist die Frequenz 940  $\text{cm}^{-1}$  nicht bekannt. In der Gegend von 400  $\text{cm}^{-1}$  wurde offenbar an Naphthalin noch nicht gemessen. Diese Banden bedürfen also als einzige noch der endgültigen Zuordnung.

In I wurde das Naphthalin-Fluoreszenzspektrum phänomenologisch als mehrfache Wiederholung einer „Grundstruktur“ im Abstand 1380  $\text{cm}^{-1}$  mit einer vorgelagerten Schwingung 510  $\text{cm}^{-1}$  beschrieben. Wie in Tab. 1 angedeutet, kann man das Fluoreszenzspektrum von Naphthalin in Durol in zwei Spektren aufteilen: ein „verbotenes“, das dem in Äthanol bzw. im Naphthalinkristall völlig gleicht, und ein „erlaubtes“, in dem sich die „Grundstruktur“ unmittelbar dem 0.0-Übergang überlagert. Wie McClure<sup>3</sup> gezeigt hat, sind diese beiden Teilspektren senkrecht zueinander polarisiert; dagegen ist seine Zuordnung: „verbotenes“ Spektrum in der kurzen, „erlaubtes“ in der langen Molekülachse, durch keine seiner veröffentlichten Überlegungen oder Beobachtungen gerechtfertigt; sie erscheint sogar, wie unten noch gezeigt werden soll, unwahrscheinlich\*.

### 3. Durol als „spezifisches“ Lösungsmittel für Naphthalin

Naphthalin wird, wie die Anisotropie der Absorption zeigt<sup>3</sup>, in Durol orientiert eingebaut. Die kristallographischen Daten von Naphthalin und Durol (Tab. 2) sind sehr ähnlich, und dementsprechend ist auch die „unspezifische“ Wechselwirkung des Naphthalins mit seiner Umgebung in Durol ähnlich wie im Naphthalinkristall: Wie Tab. 3 zeigt, ist der 0.0-Übergang von Naphthalin in Du-

rol ebenso wie der im Kristall um rund 200  $\text{cm}^{-1}$  weiter nach langen Wellenlängen verschoben (gegenüber dem Dampfspektrum) als in Äthanol-Lösung. Diese starke Verschiebung ist ebenso wie die in Abschnitt 2 diskutierte Änderung der Intensitätsverteilung im Spektrum ein Beweis für starke Wechselwirkung zwischen Naphthalin und Durol — im Gegensatz zu der Meinung von McClure.

	Naphthalin	Durol
Kristallstruktur	$\text{C}_{21}\text{H}_{14}$ <sup>5</sup>	$\text{C}_{21}\text{H}_{14}$ <sup>5</sup>
Molekulargewicht	128,16	134,21
Schmelzpunkt	80,2	79,3
a-Achse (AE)	8,29	11,57
b-Achse	5,95	5,77
c-Achse	8,68	7,03
$\beta$	122,1°	113,3°
Moleküle pro Einheitszelle	2	2
Volumen der Einheitszelle	181,5	215

Tab. 2. Kristallographische Daten von Naphthalin und Durol (Her-kunftsangaben in Anm. 3).

Die Analogie des Kristallfeldes im Durolkristall mit dem im Naphthalinkristall ist jedoch nicht so vollkommen, daß auch die „spezifische“ Wechselwirkung die gleiche wäre. Es fehlt in Durol die Aufspaltung nach Davydow — was zu erwarten ist, wenn Naphthalin nicht von seinesgleichen umgeben ist —; dafür wird eine Verbreiterung der 0.0-Banden bei höheren Konzentrationen beobachtet, die offenbar einer Energiewanderung im Kristall entspricht und als Vorstufe zur Aufspaltung anzusehen ist (vgl. Abb. 2 mit Abb. 3).

in Äthanol bei Tieftemperatur	31 750 $\pm$ 20 [ $\text{cm}^{-1}$ ]
in Methylcyclohexan-Isopentan bei Tieftemperatur	31 750 $\pm$ 20
in Durol	31 580 $\pm$ 10
im Kristall	31 570 (Mittelwert der beiden Komponenten)

Tab. 3. Lage der 0.0-Übergänge der Naphthalin-Fluoreszenz.

Die „spezifische“ Wechselwirkung des Naphthalins mit dem Durolkristall, die sich in der Aufhebung des Übergangs-Verbotes äußert, läßt sich erst verstehen, wenn die Lage des Naphthalinmoleküls im Durolkristall bekannt ist. Wie Tab. 2 zeigt, sind die c-Achsen erheblich verschieden voneinander, ebenso die a-Achsen. Wahrscheinlich wird sich aus dem Unterschied der Elementarzellen die

<sup>6</sup> H. Luther, Z. Elektrochem. **52**, 210 [1948].

<sup>7</sup> Nach G. C. Pimentel u. A. L. McClellan, J. Chem. Phys. **20**, 270 [1952] sowie H. Sponer u. G. Nordheim, Disc. Faraday Soc. **9**, 19 [1950]. Die erst nach Abschluß der Korrektur der vorliegenden Arbeit erschienenen ausführlichen Messungen und Diskussionen der Schwingungen des Naphthalinmoleküls von

G. C. Pimentel, A. L. McClellan und Mitarbeitern (J. Chem. Phys. **23**, 230, 234, 238 und 245 [1955]) konnten nicht mehr berücksichtigt werden.

\* Die Bezeichnung „verbotenes“ bzw. „erlaubtes“ Spektrum soll andeuten, daß im einen Falle der 0.0-Übergang offenbar verboten, im anderen Fall erlaubt ist.



unterschiedliche Wechselwirkung erklären lassen. Doch sollen hierüber erst nach Ausführung eigener Polarisations-Versuche Überlegungen mitgeteilt werden. McClure schließt aus der Analogie in den kristallographischen Daten (Tab. 2), daß zwischen Durol und Naphthalin in einem begrenzten Konzentrationsbereich ideale Mischkristalle möglich sind, d. h. daß Naphthalinmoleküle Lage und Orientierung der Durolmoleküle im Kristall annehmen, an deren Stelle sie sitzen. Dabei dreht er jedoch stillschweigend das Naphthalinmolekül um  $90^\circ$ , so daß die lange Molekülachse, die im Naphthalinkristall weitgehend in die kristallographische  $c$ -Achse fällt, nun in die  $b$ -Achse, d. h. die kürzeste Kristallachse zu liegen kommt. Für dieses Vorgehen ist keine Rechtfertigung einzusehen, und die Schlüsse McClures über die Lage der Übergangsmomente im Naphthalinmolekül erscheinen deshalb als äußerst fraglich. Die Frage nach der Lage der Übergangsmomente ist also nach wie vor nicht eindeutig beantwortet (siehe auch in I).

Die sehr auffällige ungleich größere Schärfe der Banden in Durol gegenüber der Bandenschärfe im Naphthalinkristall bleibt noch zu klären. Zu klä-

ren bleibt ferner noch die Beobachtung, daß die Fluoreszenz von Naphthalin, das (bei Tieftemperatur) in kristallisiertem Benzol gelöst ist, gelöscht wird.

Insgesamt scheint es so, als stünde im Studium des spektroskopischen Verhaltens von Molekülen in Kristallen — in „eigenen“ und in „fremden“ — ein noch viel zu wenig bekanntes und zu wenig verstandenes Hilfsmittel zur Klärung von Molekülspektren zur Verfügung. Die „spezifische“ Wechselwirkung der Moleküle mit Kristallfeldern verschiedener Symmetrie ist für die Übergangsmomente in Molekülen in ähnlicher Weise charakteristisch, wie die bekannte Aufhebung der Entartung von Atom-Termen in Kristallfeldern geeigneter Symmetrie<sup>8</sup> (Bethe-Aufspaltung).

Herrn Prof. G. Scheibe, der mir die Durchführung dieser Arbeit durch Aufnahme in sein Institut und Bereitstellung von Institutsmitteln ermöglichte, bin ich zu großem Dank verpflichtet. Zu danken habe ich auch der Deutschen Forschungsgemeinschaft für ihre Unterstützung.

<sup>8</sup> H. Bethe, Ann. Phys., Lpz. 3, 133 [1929].

## NOTIZEN

### Über Temperatur und Stromdichte an der Kathode von Hochstromkohlebögen

Von P. Guillery

Physikalisch-Chemisches Laboratorium des  
Nürnberger Maschinen- und Apparatewerks der  
Siemens-Schuckertwerke A.G.

(Z. Naturforsch. 10a, 248—249 [1955]; eingeg. am 10. Februar 1955)

In seiner Monographie über den Hochstromkohlebogen hat Finkelburg<sup>1</sup> bei der Behandlung der Vorgänge an der Kathode dieses Bogens einige unveröffentlichte Arbeiten aus einem Laboratorium der Siemens-Schuckertwerke zitiert, die ihm zu diesem Zwecke zur Verfügung gestellt worden waren. Im folgenden werden einige ergänzende Mitteilungen über die damaligen Ergebnisse nachgetragen.

Das instabile Verhalten des Kohle Bogens bei Stromstärken oberhalb von 400 A, das in diesem Bereich seine technische Verwendung als Lichtquelle erschwert, war der Anlaß zu Untersuchungen über Temperatur und Stromdichte, sowie über die Gesetzmäßigkeiten

des „Abbrandes“ an der Kathode. Sie führten, wie bei Finkelburg<sup>1</sup> näher ausgeführt, zu dem Ergebnis, daß mit steigender Stromstärke die Stromdichte an der Kathode einem Grenzwert zustrebt. Gleichzeitig entsteht dort ein größerer kraterförmiger Bereich, in dem auch die Temperatur eine natürliche Grenze, nämlich die Temperatur der siedenden Kohle erreicht. Die Ansatzstelle des Bogens ist auf der Kathode nicht mehr eindeutig lokalisiert, sondern hat die Möglichkeit, innerhalb dieses Kraters zu wandern. Dadurch, daß sie von dieser Möglichkeit Gebrauch macht\* und durch die Art, wie das geschieht, entsteht die bei Finkelburg eingehend beschriebene, eigenartige Form der Instabilität („Wendeln“) mit ihren unangenehmen Folgen für die Bogenlampentechnik.

Die Messungen, die zu diesen Aussagen führten, sind im einzelnen folgende:

#### 1. Stromdichte an der Kathode

An einigen hundert photographischen Aufnahmen von Lichtbögen bei Stromstärken zwischen 30 und 600 A wurde der Durchmesser der Bogensäule un-

<sup>1</sup> W. Finkelburg, „Hochstromkohlebogen“, Springer Verlag 1948, S. 17, 131, 194 ff.

\* Vielleicht angestoßen durch die lebhaftere Verdampfung des Kohlenstoffes.