VI. Spektralanalyse.

Gebraucht wird: Gaslampe; Bunsenbrenner; Platinlöffel für Chlornatrium und -lithium (s. S. 298); Chlornatrium und -lithium; blaues und rotes Glas; Spaltvorrichtung; Sammellinse; Prisma auf Tischchen; weißer Schirm.

Spektroskop mit gerader Durchsicht mit Vergleichsprisma; Stativ dazu; Kirchhoff-Bunsenscher Spektralapparat; Lampe zur Beleuchtung der Skala, z. B. kleine Ligroinlampe; Bunsenbrenner und Platindrahthalter.

Bunsen-, Teclu- und Terquembrenner; Stativ für Reagenzgläser; Probierglasständer mit 12 Präparaten und Platindrähten (s. S. 298).

Koordinatenpapier, kleines Induktorium mit Tauchelementen und Verbindungsdrähten; Geißlersche Röhren mit H, Hg, N, O, CO_2, $HgCl_2$, $HgBr_2$, HgJ_2 event. Helium und Argon und Stativ dazu. Halter für Metallspitzen; Leidener Flasche, Metallspitzen, Fulgurator für Flüssigkeiten; Quarzlinse, Uranglasplatte, Stativ für beide (Fig. 200); Chininschirm.

Gemische mehrerer Chloride für qualitative Analyse.

Fortsetzung s. w. u. bei Absorptionsspektralanalyse.

1. Einleitung.

Die Spektralanalyse hat die Aufgabe, einerseits zu untersuchen, in welcher Weise die Aussendung von Licht stattfindet, von welchen Umständen die Wellenlänge und die Intensität des ausgesandten Lichtes abhängen, anderseits zu bestimmen, ob Lichtstrahlen von Körpern absorbiert werden und wie die Wellenlänge und die Menge des absorbierten Lichtes durch die verschiedensten Umstände bedingt ist.

Wir zerlegen dazu das zu untersuchende Licht in ein Spektrum, d. h. wir breiten die in den Strahlen desselben enthaltenen, übereinander gelagerten Lichtbewegungen von verschiedener Wellenlänge nebeneinander aus.

Das Spektrum des von einem Körper ausgesandten Lichtes nennen wir sein Emissionsspektrum; lassen wir dagegen das von einem weißglühenden Körper ausgesandte Licht durch einen Körper hindurchgehen, so nennen wir das Spektrum des hindurchgegangenen Lichtes das Absorptionsspektrum des letzteren; in ihm sind die Strahlen, die der Körper absorbiert, geschwächt oder sie fehlen.

Da verschiedene Körper sowohl verschiedene Emissions- als auch verschiedene Absorptionsspektra zeigen, so können wir dieselben zur Unterscheidung der Substanzen verwenden und sprechen daher von einer Spektralanalyse.

Man unterscheidet besonders drei Arten von Emissionsspektren.

1. Kontinuierliche Spektra; dieselben erstrecken sich über einen gewissen Bereich im Spektrum, ohne in einzelne Linien zu zerfallen. Dabei brauchen sie nicht alle Farben zu umfassen.

2. Banden- oder kannelierte Spektra; sie zeigen bei schwacher Dispersion breitere helle Teile des Spektrums, die sog. Banden, meist mit einer scharfen Begrenzung an der einen, mit einer verwaschenen an der anderen Seite, manchmal sind auch beide Seiten verwaschen, z. B. bei Strontiumchlorid. Bei einseitiger, scharfer Begrenzung liegt diese bald nach dem Infrarot, bald nach dem Ultraviolett hin. Stärkere Dispersion zeigt oft, daß die Banden aus einer Reihe von Linien von nahezu gleicher Intensität bestehen, die nach dem scharfen helleren Rande näher zusammenrücken und dort nur schwer voneinander getrennt werden können (vgl. das Spektrum des Terquembrenners, S. 308, Nr. 13). Indes gibt es auch Banden, die keine Auflösung in Linien gestatten, sie entsprechen dann Teilen von 1.

3. Linienspektra; sie bestehen aus einzelnen, mehr oder weniger scharfen Linien, die durch dunkle Zwischenräume getrennt sind oder sich von einem schwach erhellten Hintergrunde abheben.

Rühren die Spektra von Bewegungen her, welche von den Elektronen in den Molekülen bzw. Atomen des Körpers ausgehen, so hängt die Natur der Schwingungen und ihre Intensität von dem Bau und den Dimensionen der Moleküle ab. Wir schreiben meist die Linienspektra den Schwingungen an dem einzelnen Atome, die Bandenspektra solchen an Molekülen zu, indes treten auch bei Atomen Bandenspektra auf.

Jede Verbindung hat ihr eigenes Spektrum, ihr Verbindungsspektrum. Dieses Spektrum läßt sich natürlich nur dann beobachten, wenn die Verbindung bei derjenigen Temperatur, bei der eine Lichtemission stattfindet, als solche existiert und nicht durch chemische Prozesse, z. B. in der Flamme, in ihre Atome zerlegt wird oder irgendwelche Umänderungen erfährt.

Beispiele für Verbindungsspektra liefern die Verbindungen $SrCl_2$, $SrBr_2$, SrJ_2, welche mit dem Fulgurator in einer Wasserstoffatmosphäre und in der Bunsenschen Flamme unter Beimischung von HCl, HBr, HJ zu den Gasen derselben erhalten werden. Diese sind untereinander verschieden. In einer gewöhnlichen Bunsenschen Flamme erhitzt, liefern sie stets dasselbe Spektrum, das von Strontiumoxyd.

Auch die Effektkohlen liefern Verbindungsspektra.

Der Charakter der Spektra ändert sich mit dem Aggregatzustande. Feste und flüssige Körper haben fast stets kontinuierliche Emissionsspektra, Gase haben Banden- oder Linienspektra.

Kontinuierliche Spektra, die nur einzelne Teile des Spektrums umfassen, zeigen die festen und flüssigen Körper, wenn sie fluoreszieren oder phosphoreszieren.

Bei den Absorptionsspektren treten die S. 317 besprochenen Haupttypen auf.

Für die Abhängigkeit der Intensität der ausgesandten Strahlung von der Temperatur gelten bei vollkommen schwarzen Körpern, d. h. solchen, die alle auffallenden Strahlen vollkommen absorbieren, folgende Gesetze:

1. Die gesamte Strahlung wächst mit der vierten Potenz der absoluten Temperatur (vgl. S. 200).

2. Liegt bei der absoluten Temperatur T das Strahlungsmaximum im Spektrum bei der Wellenlänge λ_m (ausgedrückt in Mikrons), so ist nach W. Wien:

$$\lambda_m \cdot T = const = 2940.$$

Das Strahlungsmaximum rückt also nach dem Violett bei wachsender Temperatur.

3. Die Strahlungsintensitäten φ_m und φ'_m derjenigen Wellenlängen, für die sie ein Maximum sind, verhalten sich nach Wien wie die fünften Potenzen der absoluten Temperaturen T und T':

$$\varphi_m : \varphi'_m = T^5 : T'^5.$$

4. Für die Beziehung zwischen Intensität J und Wellenlänge λ bei derselben Temperatur sind verschiedene Formeln aufgestellt. Die zuletzt von Planck angegebene lautet, wenn c_1 und c_2 Konstanten sind:

$$J = c_1 \lambda^{-5} (e^{\frac{c_2}{\lambda T}} - 1)^{-1}.$$

Die im Linienspektrum auftretenden Linien können häufig zu bestimmten Gruppen zusammengefaßt werden, zu sog. „Serien". Die Wellenlängen $\lambda\,(\mu\mu)$ der einzelnen Glieder und Serien lassen sich nach der Formel:

$$\frac{10^6}{\lambda} = A - \frac{B}{n^2} - \frac{C}{n^4}$$

berechnen, wo für n der Reihe nach die ganzen Zahlen zu setzen sind (z. B. $n = 3, 4, 5$ usw.).

2. Lichtquellen.

Zur Verwendung kommen folgende Lichtquellen:

1. Die Sonne, Kalk- oder Zirkonlicht, das Gasglühlicht in seinen verschiedenen Formen, das elektrische Licht von Bogenlampen, Glühlampen und Nernstlampen, die leuchtende Gasflamme; alle senden nahezu weißes Licht mit einem kontinuierlichen Spektrum aus.

2. Die in dem Bunsen- bzw. Terquembrenner (Fig. 190 a. f. S.) zum Leuchten gebrachten Dämpfe fester oder flüssiger Substanzen.

Der Terquembrenner hat eine weitere Röhre als der Bunsenbrenner und dadurch eine stärkere Luftzufuhr, seine Flamme ist daher heißer; die Röhre ist, um ein Zurückschlagen der Flamme zu vermeiden, an

ihrem oberen Ende durch ein aufgesetztes Blechkreuz in vier Teile geteilt. Durch Heben oder Senken des Rohres B regelt man den Luftzutritt. Die Flamme ist am heißesten unmittelbar über dem inneren grünlichen (vierteiligen) Kegel. Ähnlich ist der Teclubrenner beschaffen.

Die Substanzen werden meist an Platindrähten in die Flamme eingeführt. Chlornatrium wird z. B. an dem Ende e (Fig. 191) eines zu einer Öse[1]) umgebogenen Platindrahtes d angeschmolzen, der in eine enge Glasröhre g eingeschmolzen ist. Man pulvert geschmolzenes

Fig. 190.

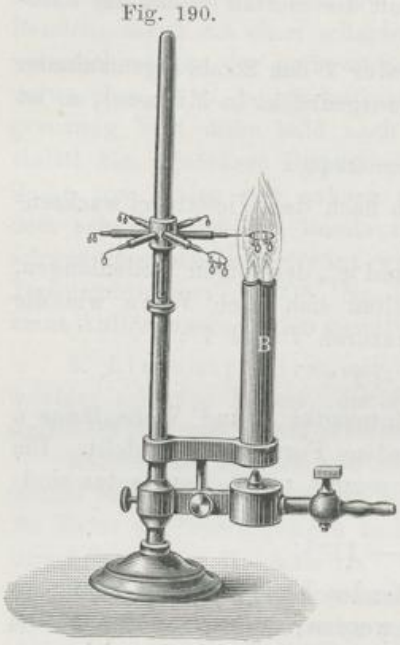
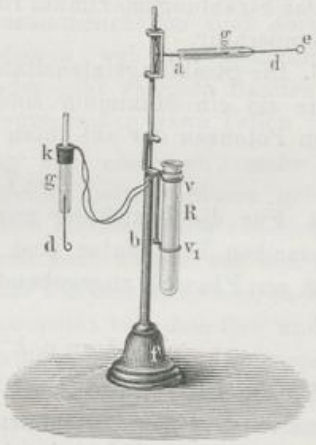


Fig. 191.



Chlornatrium, befeuchtet den Draht, berührt mit ihm das Chlornatrium, hält ihn dann in die Flamme und schmilzt das anhaftende Salz zu einer Perle. Das Glasrohr g wird über den an einem Stativ b auf und ab schiebbaren Arm a geschoben. Man bringt die Perle stets in den vorderen Saum der Flamme des Bunsenbrenners (die Temperatur ist dort 1100 bis 1700°).

Die Salze sind in kleinen Reagiergläsern enthalten, Fig. 191, die am oberen Ende bei v aufgewulstet sind; hier ist ein Bindfaden herumgebunden, der mit seinem anderen Ende in einem Korke k steckt, welcher in das Reagierglas R hineinpaßt und durch den das den Draht d tragende Glasrohr g hindurchgeht.

An dem Stativ sind zwei Ringe v, v_1 angebracht, in die das Reagierglas mit der zu untersuchenden Substanz eingesetzt wird.

3. Die unter der Einwirkung elektrischer Entladungen leuchtenden verdünnten Gase und Dämpfe; sie sind in den Geißlerschen Röhren

[1]) Um längere Zeit mit demselben Salze zu arbeiten, bringt man dasselbe in einen durchlöcherten Platinlöffel, der an einen Platindraht angenietet ist.

enthalten. Zwischen zwei weite Röhren a_1 und b_1, Fig. 192, ist ein Kapillarrohr eingesetzt; in die Enden von a_1 und b_1 sind Platindrähte a, b (die Elektroden [Anode die mit dem +-Pole, Kathode die mit dem —-Pole verbundene]) eingeschmolzen, welche an ihren Enden im Inneren der Röhren Aluminiumdrähte tragen. Über die nach außen gehenden Enden der Platindrähte sind Messingkappen gekittet.

Fig. 192.

4. Salzlösungen, welche durch den elektrischen Funken in dem Fulgurator (Fig. 193) verdampft und zum Leuchten gebracht werden. In ein Reagenzglas A ist bei f ein Platindraht eingeschmolzen, der mit dem einen Pole eines Induktionsapparates verbunden wird. Über f ist das konische Glasröhrchen D geschoben. Es wird nur so viel Salzlösung eingegossen, daß sie durch die in D wirkenden Kapillarkräfte bis zur Spitze von D emporgehoben wird. Der unteren Platinspitze steht ein Platindraht d gegenüber, welcher bis auf sein unteres freies Ende in eine Glasröhre B eingeschmolzen, mit derselben in den Kork C gesteckt ist, und welcher mit dem anderen Pole des Induktionsapparates in Verbindung steht.

5. Metalldämpfe, welche dadurch erzeugt und zum Leuchten gebracht werden, daß man elektrische Funken

Fig. 194.

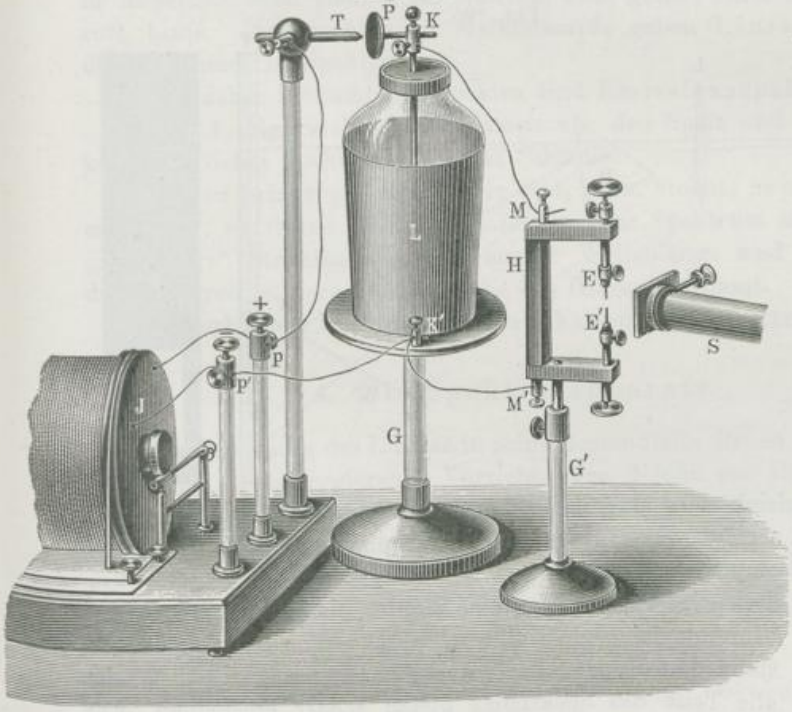
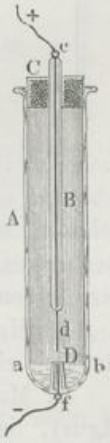


Fig. 193.



zwischen Spitzen aus dem betreffenden Metall überspringen läßt. Die Metallspitzen E und E' (Fig. 194 a. v. S.) sind in dem Halter H von Hartgummi befestigt und mittels der Klemmschrauben M und M' durch Drähte MK und $M'K'$, welche mit Kautschuk überzogen sind, mit der inneren und äußeren Belegung der Leidener Flasche L verbunden. Die Flasche wird durch das Induktorium J geladen, und zwar ist die äußere Belegung der Flasche direkt durch den Draht $K'p'$ mit dem —-Pole des Induktoriums verbunden. Der +-Pol ist mit der isoliert aufgestellten Spitze T leitend verbunden. Von dieser springen Funken auf die mit dem inneren Belege verbundene Platte P über.

Ehe man neue Metallspitzen bei E und E' einsetzt, ist die Flasche mittels eines Entladers zu entladen.

3. Vorübung: Entwerfen eines Spektrums.

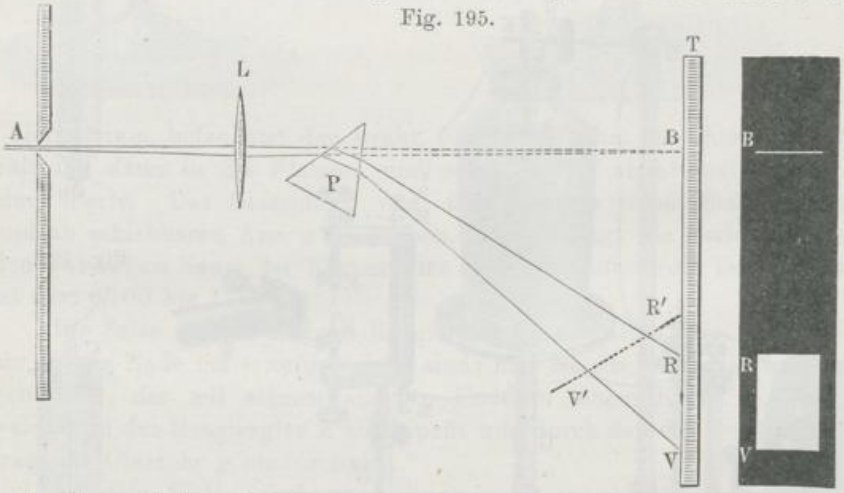
Um die Haupterscheinungen im Spektrum kennen zu lernen, verfahren wir ähnlich wie J. Newton (1643 bis 1727, 1672).

Übung. I. 1. Man stellt eine Lampe vor den vertikal stehenden Spalt A (Fig. 195).

2. Auf einem Schirme T wird durch die Linse L ein scharfes Bild B des Spaltes A entworfen.

3. Man bringt das Prisma P, dessen brechende Kante parallel dem Spalte steht, in den Gang der Strahlen; sie werden nach R ab-

Fig. 195.



gelenkt, zugleich wird das weiße Licht der Lampe in seine farbigen Bestandteile zerlegt. Das auftretende Farbenband ist das Spektrum des weißen Lampenlichtes.

4. Man dreht das Prisma um seine Kante, bis die Ablenkung der Strahlen ein Minimum ist (vgl. S. 256 u. 261).

5. Man stellt den Schirm so (entsprechend der Linie $R'V'$ der Figur), daß alle Teile des Spektrums gleich scharf erscheinen, was

man am besten nach dem Aussehen der oberen und unteren Kante beurteilt; dazu muß der Schirm in den blauen Teilen des Spektrums dem Prisma erheblich näher stehen als in den roten, da die Vereinigungsweite der roten Strahlen größer als die der blauen ist.

An dem so erhaltenen Spektrum ist folgendes zu beobachten.

a) Das weiße Licht besteht aus den allmählich ineinander übergehenden Farben (Regenbogenfarben[1]): Rot (R'), Orange, Gelb, Grün, Blau, Indigo, Violett (V') (Fig. 130). Das Rot (R') ist am wenigsten abgelenkt, das Violett (V') am stärksten.

b) Die weißglühenden Kohleteilchen des Gaslichtes liefern eine ununterbrochene Farbenreihe: ein kontinuierliches Spektrum.

c) Die Spaltbilder sind gekrümmt, die mittleren Teile sind am wenigsten abgelenkt, daher ist das Spektrum auch nicht an seinen Grenzen im Rot und Violett durch gerade Linien begrenzt.

6. Man macht den Spalt enger; das Spektrum wird lichtschwächer, aber auch reiner, die Farben treten deutlicher hervor.

7. Man hält quer über den Spalt einen Draht, im Spektrum erscheint eine horizontale dunkle Linie. Ebensolche dunkle Linien treten bei engem Spalte von selbst auf, sie rühren von Staubpartikelchen usw. auf dem Spalte her.

II. Man ersetzt die Flamme durch die nicht leuchtende Flamme des Bunsenschen Brenners und bringt Chlornatrium oder Chlorlithium in dieselbe. Man sieht beim Natrium eine gelbe, beim Lithium eine rote Linie. Die leuchtenden Metalldämpfe geben Linienspektra, diskontinuierliche Spektra.

Die bisher betrachteten Spektra sind Emissionsspektra.

III. 1. Man stellt die Gaslampe vor den Spalt und entwirft ein kontinuierliches Spektrum auf dem Schirme.

2. Man bringt gefärbte Gläser (rot, grün, violett) zwischen Lampe und Spalt, es treten dunkle Streifen in dem Spektrum auf; das Glas „absorbiert" Strahlen von bestimmter Wellenlänge und läßt andere durch; durch letztere ist die Farbe des Glases bestimmt.

Das erhaltene Spektrum ist ein Absorptionsspektrum.

4. Die Spektralapparate.

Zur Zerlegung des Lichtes in seine Bestandteile dienen die Spektralapparate; als dispergierende Vorrichtungen dienen vor allem ein oder mehrere Prismen (S. 256) oder ein Gitter (S. 327). Letztere sind entweder auf ebene oder auf konkave Flächen geritzt. Im ersten Falle müssen noch Linsen zur Erzeugung der Bilder eingeschaltet werden, dies ist im letzten nicht nötig. Auf die Stufenspektroskope usw. kann hier nicht eingegangen werden.

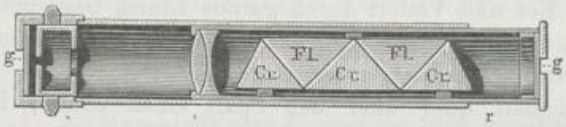
[1]) Der Regenbogen zeigt übrigens nur in ganz besonderen Fällen die ganze Reihe von Farben.

Wir behandeln nur die Spektralapparate mit Prismen. Man unterscheidet bei ihnen solche mit gerader Durchsicht und solche mit Ablenkung.

I. Spektroskope mit gerader Durchsicht (geradsichtige Spektroskope). Beschreibung und Einstellung.

Bei ihnen erfährt ein Strahl aus den mittleren gelben Teilen des Spektrums keine Ablenkung, während die roten und blauen nach entgegengesetzten Seiten abgelenkt werden. In ihrer einfachsten Form bestehen diese Spektroskope aus einer Messingröhre, in welche bei *g* (Fig. 196) ein Spalt eingesetzt ist; die von diesem ausgehenden Strahlen gehen durch eine Linse *e*; die Prismenkombination Cr Fl

Fig. 196.



(Crown-Flintglas) zerlegt die Strahlen in ihr Spektrum. Hinter *g'* befindet sich das Auge. Die Verengerung und Verbreiterung des Spaltes wird durch eine Kreisschraube *s* bewirkt. Diese Spektroskope können nicht zu Messungen verwendet werden, sondern nur zu Beobachtungen und eventuell zu Vergleichungen, falls man vor die eine Spalthälfte ein Vergleichsprisma (s. w. u.) bringt.

Man stellt den Apparat dadurch ein, daß man ihn gegen den Himmel richtet und das Rohr *r* so lange verschiebt, bis man die in dem Spektrum auftretenden dunklen Linien, die Fraunhoferschen Linien (Fig. 130), scharf sieht.

II. Spektralapparat mit Ablenkung nach Bunsen und Kirchhoff (Fig. 197 bis 199, vgl. auch bei Spektrometer, S. 262)

a) Beschreibung.

Dieser Spektralapparat hat folgende Bestandteile:

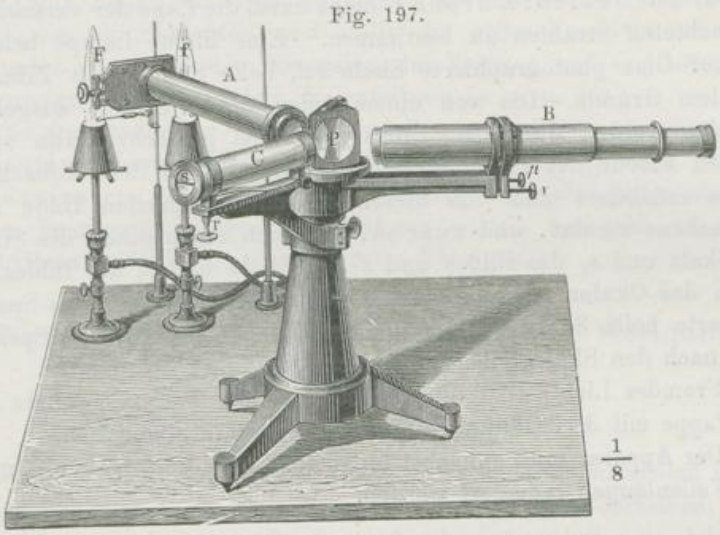
1. Das Kollimatorfernrohr: Die Strahlen, welche durch den Spalt *S* in der Platte *f* (Fig. 197 bis 199) gehen, durchsetzen das Rohr *A* und werden durch die Linse α (Fig. 198) parallel gemacht; der Spalt *S* befindet sich in dem Brennpunkte der Linse α. Die Breite des Spaltes kann durch eine Schraube verändert werden. Über die Mitte desselben ist horizontal ein dünner Platindraht gespannt; Staub in dem Spalte wird mit einem Pinsel aus Dachshaaren entfernt. Wird der Apparat nicht gebraucht, so setzt man über den Spalt eine Kappe aus Pappe. Untersucht man stark spritzende Salze, so bringt man vor den Spalt ein dünnes Glimmerblättchen.

Vor der einen Hälfte des Spaltes kann ein Vergleichsprisma *ab* (Fig. 199) befestigt werden, durch das man vermöge totaler Re-

flexion von der Seite her Licht einfallen läßt, während durch die andere Hälfte das Licht direkt hindurchgeht.

2. Die aus α austretenden Strahlen fallen auf die Vorderfläche des Prismas P, wo sie in ihre Bestandteile Rot bis Violett, r und v,

Fig. 197.



$\frac{1}{8}$

zerlegt werden; durch das Prisma geht also eine Schar von Strahlen; die einer jeden Farbe zugehörigen verlaufen unter sich parallel, die verschiedenen Farben zugehörigen Bündel sind aber verschieden stark abgelenkt. An der zweiten Fläche des Prismas erfahren diese Strahlen eine zweite Brechung, und es tritt aus derselben eine Reihe paralleler,

Fig. 198.

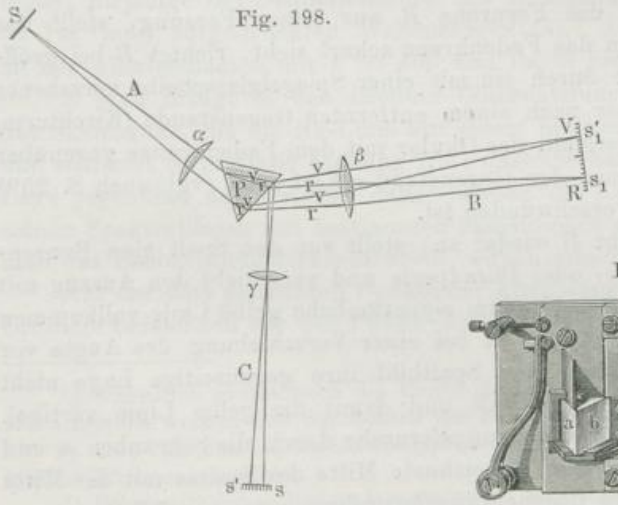
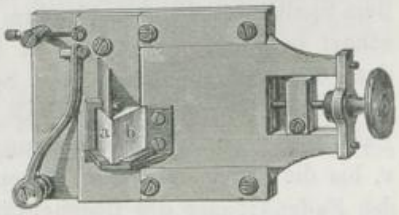


Fig. 199.



verschieden gerichteter und verschieden gefärbter Strahlenbündel aus.

3. Das Beobachtungsfernrohr B nimmt mit seiner Objektivlinse β diese Bündel auf und vereinigt jedes derselben zu einem Spaltbilde in seiner Brennebene. In dieser liegen die verschiedenen Farben neben-

einander; das Rot zunächst der brechenden Kante, das Violett am weitesten von derselben abgelenkt. Das Spektrum wird mittels des Okulars betrachtet. Die Lage der einzelnen Teile des Spektrums wird mittels eines Fadenkreuzes bestimmt.

4. Das Skalenfernrohr C dient dazu, die Lage der verschiedenen beobachteten Strahlen zu bestimmen. Eine kleine Lampe beleuchtet die auf Glas photographierte Skala ss', helle Striche mit Ziffern auf dunklem Grunde. Die von einem jeden dieser Striche ausgehenden Strahlen werden durch die Linse γ parallel gemacht, dann von der zweiten Fläche des Prismas nach dem Objektiv β des Beobachtungsrohres reflektiert und von diesem zu einem scharfen Bilde in der Brennebene vereint, und zwar so, daß sich entsprechen die Striche s der Skala und s_1 des Bildes und s' der Skala und s_1' des Bildes. Das durch das Okular blickende Auge sieht also eine über das Spektrum gelagerte helle Skala. Die Lage der einzelnen Teile des Spektrums wird nach den Skalenteilen, auf welche sie fallen, bestimmt.

Fremdes Licht wird durch eine über das Prisma gesetzte Kappe aus Pappe mit drei Öffnungen für die Fernrohre abgehalten.

Der Apparat muß zunächst eingestellt und die Angaben der Skala auf Wellenlängen reduziert werden.

b) Einstellung des Spektralapparates.

Übung. 1. Das Beobachtungsfernrohr, das Kollimator- und das Skalenfernrohr müssen auf Unendlich eingestellt werden.

Man schraubt das Fernrohr B aus seiner Fassung, stellt das Okular so, daß man das Fadenkreuz scharf sieht, richtet B bei geöffnetem Fenster oder durch ein mit einer Spiegelglasscheibe versehenes geschlossenes Fenster nach einem entfernten Gegenstande (Kirchturm, Blitzableiter) und verstellt das Okular mit dem Fadenkreuze gegenüber dem Objektiv, bis man den Gegenstand scharf sieht (vgl. auch S. 259) und die Parallaxe verschwunden ist.

2. Man schraubt B wieder an, stellt vor den Spalt eine Bunsenflamme mit Kochsalz- oder Boraxperle und verschiebt den Auszug mit dem Spalte, bis die dem Natrium eigentümliche gelbe Linie vollkommen scharf begrenzt erscheint und bei einer Verschiebung des Auges vor dem Okular Fadenkreuz und Spaltbild ihre gegenseitige Lage nicht ändern. Man stellt den Spalt und damit die gelbe Linie vertikal. Dann neigt man das Beobachtungsfernrohr durch die Schrauben μ und ν, bis die durch den Draht bezeichnete Mitte des Spaltes mit der Mitte des Fadenkreuzes des Beobachtungsfernrohres zusammenfällt.

3. Man dreht das Skalenfernrohr und verschiebt mit ihm die Beleuchtungslampe desselben, bis man die Skala im Okularfernrohre sieht, zieht das Rohr mit der Skala aus, bis die Striche scharf erscheinen, und senkt oder hebt die Skala mit der Schraube r (Fig. 197), bis das Bild

in der Mitte des Gesichtsfeldes gelegen ist. Dann dreht man den die Skala haltenden Auszug des Skalenfernrohres um seine horizontale Achse, bis die Skala horizontal erscheint und ihre Striche der gelben Na-Linie parallel sind[1]).

4. Man macht den Spalt so breit, daß er etwa halb so breit erscheint wie ein Skalenteil und stellt die gelbe Na-Linie auf einen bestimmten, je nach der Dispersion des Prismas und der Länge der Skala geeignet zu wählenden Skalenteil ein (s. w. u. 5, a).

Die anzustellenden Versuche zerfallen in drei Gruppen: erstens in qualitative, bestehend in einem Kennenlernen der Spektra, zweitens in quantitative, bestehend in dem Eichen des Spektralapparates und in dem Bestimmen einiger Wellenlängen mittels der geeichten Skala, und drittens in wirkliche analytische Übungen.

5. Eichen der Skala und Bestimmung der Wellenlänge der Linien des Wasserstoffs.

a) Eichen der Skala.

Man bestimmt die Lage der Linien der zu untersuchenden Körper auf der Skala und ermittelt dann die Wellenlängen derselben. Dies geschieht am einfachsten durch graphische Interpolation in folgender Weise.

Übung. 1. Wir nehmen Koordinatenpapier (Dimensionen vgl. d. Beisp.). Die Bezifferung der Abszissenachse entspricht den Skalenteilen, diejenige der Ordinatenachse den in Milliontel Millimetern ($\mu\mu = 10^{-6}$mm) ausgedrückten Wellenlängen (λ). Die letztere beginnt an der Abszissenachse mit $\lambda = 400$ und reicht bis etwa $\lambda = 800$.

2. Man bringt in den Brenner Chlornatrium oder Borax, dreht das Skalenrohr, bis die Na-Linie auf einem bestimmten Striche steht[2]) und schraubt es in dieser Stellung fest; dasselbe hat dann stets dieselbe Lage gegenüber dem Prisma, daher bleiben die Koinzidenzen der einzelnen Spektrallinien mit bestimmten Skalenteilen auch bestehen, wenn man das Beobachtungsfernrohr dreht, wovon man sich überzeugt.

Auf der dem genannten Punkte der Abszissenachse entsprechenden Ordinate bezeichnen wir den Punkt, welcher der Wellenlänge $\lambda = 589{,}3$

---

[1]) Eigentlich müßte noch die Kante des Prismas parallel zur Drehungsachse gestellt werden und die Achsen der Fernrohre senkrecht zu derselben; dies ist indes bei den Laboratoriumsapparaten bereits durch die Konstruktion hinlänglich genau erreicht.

[2]) Bei den meisten Spektralapparaten ist die Skala so eingerichtet, daß sie nahe der von Bunsen und Kirchhoff benutzten entspricht, wenn die Na-Linie auf 50 gelegt wird. Indes kann man auch jeden anderen Skalenteil zur Koinzidenz mit der Na-Linie bringen, nur muß die Skala so liegen, daß man sie in allen Teilen des Spektrums benutzen kann. Die Lage der Skala ist von Zeit zu Zeit mittels der gelben Na-Linie zu kontrollieren.

entspricht; dazu suchen wir auf der Ordinatenachse den Punkt 589,3 und gehen auf der durch ihn gelegten Horizontallinie fort, bis wir die durch Na gehende Vertikale treffen.

3. Man bringt andere Salze (s. folgende Tabelle) in die Flamme, welche Linien von bekannter Wellenlänge liefern, bestimmt die Lage (a) derselben auf der Skala und bezeichnet auf der dem Punkte a entsprechenden Ordinate die ihnen zukommende Wellenlänge λ.

Sind die Linien schwach, so nimmt man die Lampe vor der Skala fort, stellt das Fadenkreuz auf die Linie ein, beleuchtet dann wieder und liest die Lage des Fadenkreuzes ab, seine Lage entspricht derjenigen der Linie. Ferner hält man Strahlen, welche nicht gerade beobachtet werden, durch Vorsetzen geeigneter absorbierender Mittel ab, z. B. die blauen durch rote Gläser bei Untersuchungen im Rot.

Benutzt werden folgende Substanzen mit den Wellenlängen:

Kaliumchlorid	rote Linie K_α	$\lambda = 768{,}2$	Natriumchlorid, gelbe Linie	Na	$= 589{,}3$
	blaue „ K_β	404,6	Thalliumchlorid, grüne „	Tl	535,0
Lithiumchlorid, rote „	Li_α	670,8	Strontiumchlorid, blaue[1]) „	Sr_δ	460,7

Zum Eichen der Skala ist auch Helium sehr geeignet, dessen sieben Hauptlinien über das ganze Spektrum ziemlich gut verteilt sind. Ihre Wellenlängen sind:

707, 688, 587,6 502, 495, 470, 446.

4. Durch alle erhaltenen Punkte zeichnet man eine Kurve. Aus dieser Kurve erhält man die Wellenlänge, welche einem Skalenteile entspricht, wenn man die ihm zugehörige Ordinate aufsucht.

Beispiel: Das von uns benutzte Koordinatenpapier ist 250 mm lang und 210 mm hoch. Die Abszissenachse ist in 90 Tle. geteilt; die jedem fünften entsprechende Linie ist stark ausgezogen und trägt der Reihe nach die Zahlen 0, 10 . . . 180. Die Ordinatenachse ist in 80 Tle. geteilt, von denen jeder zweite mit Ziffern versehen ist von 380, 390 . . . 780. Die den Punkten 400, 450, 500 . . . entsprechenden Linien sind stärker ausgezogen. Bei unserem Apparate entsprechen z. B. die folgenden Ablesungen a an der Skala den oben erwähnten einzelnen Wellenlängen λ in $\mu\mu$ (millionstel Millimeter).

	K_α	K_β	Li_α	Na	Tl	Sr_δ
a	17	159	32	50	68	108
λ	768	405	671	589,3	535	461

Nach diesen Angaben ist die Kurve gezeichnet, welche auf Tafel I (S. 311) durch die Punkte K_α, Li_α, H_α, Na, Tl, H_β, Sr_δ, In, K_β geht.

5. Man bestimmt die Grenzen der einzelnen Farben auf der Skala und sucht die ihnen entsprechenden Wellenlängen auf. Man erhält angenähert die S. 233 gegebenen Zahlen.

b) Ermittelung der Wellenlängen der Wasserstofflinien aus Ablesungen an der Skala.

Übung. 1. Die Elektroden einer mit Wasserstoff gefüllten Geißlerschen Röhre werden mit den Polen eines Induktoriums ver-

[1]) Die Banden dieses Salzes im Rot und Gelb werden nicht benutzt.

bunden. Von den Polen einer Batterie von zwei bis drei Chromsäuretauchelementen oder Akkumulatoren führen Drähte zu den Klemmschrauben des Kommutators.

2. Man schließt den Strom und klopft an den Neefschen Hammer, wenn dieser nicht von selbst schwingt: der Wasserstoff im Rohre leuchtet rot. (Die Drähte zu den Elektroden sind bei geschlossenem Strome nicht zu berühren, da man sonst elektrische Schläge erhält.)

3. Man stellt die Geißlersche Röhre so vor den Spalt, daß sie diesem parallel steht und gleichzeitig in der Richtung der Achse des Kollimators liegt; dazu visiert man über den Kollimator nach der Röhre hin. Man sieht im Spektrum hauptsächlich drei Linien, eine rote α, eine blaugrüne β, eine violette γ; ihre Lagen auf der Skala seien s_α, s_β, s

4. Man liest die s_α, s_β, s_γ entsprechenden Wellenlängen λ an der Kurve ab (S. 311).

Es ist $s_\alpha = 33{,}5$; $\lambda = 656\,\mu\mu$. $s_\beta = 92$; $\lambda = 486\,\mu\mu$. $s_\gamma = 128$; $\lambda = 434\,\mu\mu$ (vgl Tafel I, 4, S. 311).

6. Emissionsspektren.

Die im folgenden aufgeführten Emissionsspektren zeigen teils Banden-, teils Linienspektren.

a) Emissionsspektra im Bunsen- bzw. Terquembrenner.

Übungen. Die Spektra der im folgenden mit ihren Linien usw. aufgeführten Metalle werden im Spektralapparate betrachtet und mit der Beschreibung verglichen, die den einzelnen Linien zukommenden Skalenteile abgelesen und die Spektra gezeichnet. Man zieht auf dem Koordinatenpapiere, in welches die Kurve eingetragen ist, welche die Abhängigkeit zwischen Wellenlängen und Skalenteilen darstellt, eine Reihe von starken horizontalen Linien (bei unserem Papiere sind die bei 400, 450 . . . stärker ausgezogen) und teilt so die ganze Fläche in eine Reihe von Streifen, von denen jeder für das Spektrum eines Metalles bestimmt ist. Die Einzeichnung geschieht in zweierlei Art.

α) Man trägt in die obere Hälfte des Streifens die Linien mit schwarzen Strichen da ein, wo die entsprechenden Skalenteile liegen; hellere Linien werden schwarz gezeichnet, breite Banden schraffiert und durch die Schraffierung die Helligkeitsverteilung angedeutet.

β) Man stellt die Helligkeitsverteilung durch eine Kurve dar. Den größeren Intensitäten entsprechen größere Ordinaten. Eine schmale Linie erscheint als eine steil ansteigende Kurve, die ebenso schnell wieder herabsinkt wie sie ansteigt. — In dieser Weise sind einige Spektra in die Streifen der Tafel I, S. 311, eingezeichnet. Um die Wellenlänge einer Linie zu ermitteln, verlängert man die durch die eingezeichneten Linien gehenden Vertikalen, bis sie die Kurve $K_\alpha Na \ldots K_\beta$ schneiden, und liest die Wellenlänge (vgl. S. 301) ab.

Die Verbindungen der folgenden Metalle werden (Apparate vgl. S. 297) als leicht flüchtige Chloride in die Flamme gebracht.

1. Natriumchlorid. Sehr helle Linie im Gelb (α) $\lambda = 589{,}3\ \mu\mu$. Stärkere Dispersion löst sie in eine enge Doppellinie (D_1 und D_2 des Sonnenspektrums s. w. u.) auf. Bei großen Dampfmengen in der Flamme umgibt die Linie ein heller Schein im Gelb und Grün, der sich zu beiden Seiten allmählich in dem dunkeln Hintergrunde verliert. (Bei höheren Temperaturen treten zu der gelben Doppellinie noch andere Doppellinien im Grün usw., S. 316, hinzu.) — Die gelbe Natriumlinie tritt schon auf, wenn Spuren von einem Natriumsalze, besonders von NaCl, vorhanden sind; sie zeigt sich daher in den Spektren aller Substanzen neben den diesen eigentümlichen Linien.

2. Kaliumchlorid. Helle Linie im äußersten Rot (α) $\lambda = 768\ \mu\mu$, zweite Linie im äußersten Violett (β) $\lambda = 404\ \mu\mu$. Dieselbe ist schwer zu sehen, weil das Auge für das äußerste Violett wenig empfindlich ist. Zur Bestimmung ihrer Lage verfährt man wie oben für schwache Linien (S. 306) angegeben ist. Zwischen beiden Linien erscheint bei größeren Dampfmengen ein heller Schein, welcher etwa im Grün sein Maximum hat, aber auch im Blau und Violett hell ist und gegen die Enden des Spektrums allmählich schwächer wird, ohne die Linien K_α und K_β selbst zu erreichen; durch ihn ist die violette Färbung der Kaliumflamme bedingt.

3. Lithiumchlorid. Intensiv rote Linie $\lambda = 671\ \mu\mu$.

4. Baryumchlorid gibt das Bandenspektrum des Oxydes: Vier intensiv grüne Banden, die gegen das Rot hin scharf begrenzt sind und sich nach dem Violett hin allmählich abschattieren. Außerdem zeigt sich eine sehr helle blaue Bande. (Man lasse die Salzperle längere Zeit in der Flamme.)

5. Strontiumchlorid gibt ein Bandenspektrum mit hellen, roten und orangefarbenen Banden, die nach beiden Seiten gleich schnell abfallen. Dem Metalle, das durch Reduktion der Verbindung entsteht, gehört nur die blaue Linie (δ) mit $\lambda = 461\ \mu\mu$ an.

6. Calciumchlorid. Eine charakteristische violette Linie $\lambda = 422{,}7$. Verwaschene Banden im Gelbgrün und Grün, darunter eine besonders helle.

7. Indiumchlorid. Intensiv blaue Linie (α) $\lambda = 451{,}1\ \mu\mu$ und eine weniger helle Linie (β) mit $\lambda = 410{,}2\ \mu\mu$ fast am Ende des Spektrums. Durch diese beiden Linien wurde das Indium entdeckt.

8. Thalliumchlorid. Sehr helle, scharfe grüne Linie $\lambda = 535{,}1\ \mu\mu$. Durch diese Linie wurde das Thallium entdeckt.

9. Kupferchlorid. Sehr charakteristisches Bandenspektrum; dasselbe ist zu betrachten bei weiterem und bei sehr engem Spalte. Bemerkenswert sind die Banden im Rot, Grün, besonders aber im Blau (hier ist sehr deutlich zu sehen, daß sie gegen das violette Ende zu scharf sind; sie sind paarweise angeordnet, jedes Paar besteht aus einer helleren breiteren Bande und einer brechbareren schmäleren [„Rhythmus" in der Anordnung der Banden]).

10. Bleichlorid. Banden im Grün und Blau.

11. Manganchlorid. Zwei helle, grüne Banden, in denen bei engem Spalte die ersten von den Linien, aus denen sie bestehen, hervortreten; die hellsten liegen an den dem Violett zugekehrten Enden; nach dem Rot folgen immer schwächer werdende Linien.

12. Magnesiumchlorid. Verwaschene Bande im Grün.

13. Das Bandenspektrum der Kohle. Man stellt den Terquembrenner (Fig. 190) so vor den Spalt, daß bei reichlichem Luftzutritt der untere grüne Teil der Flamme vor der Mitte des Spaltes steht. Man sieht

das „Swan-Spektrum", ein Bandenspektrum, welches früher Kohlenwasserstoffen zugeschrieben wurde, welches aber wohl dem Kohlenstoffe selbst zukommt. Im Rot sieht man mehrere schwache und unbestimmt begrenzte Banden; im Grüngelb beginnt die erste der charakteristischen Hauptbanden mit einer scharfen hellen Linie (ungefähr bei $\lambda = 570\,\mu\mu$), der zahlreiche, immer schwächer werdende Linien in sehr nahe gleichen Abständen folgen (Spalt eng!). Jede Linie ist auf der brechbareren Seite von einem Lichtscheine begleitet, und die Linien bilden eine nach dem Rot hin scharfe, nach dem Violett hin verwaschene Bande. Ebenso ist die zweite, eine sehr helle grüne Bande zusammengesetzt. Komplizierter gebaut ist die dritte blaue Bande; einzelne Linien sind aber auch hier noch zu sehen. Unmittelbar auf eine schwächere indigofarbene Bande folgt nach völlig dunklem Zwischenraume die letzte violette Bande. Im Ultraviolett reiht sich an diese sichtbaren Banden eine Reihe ähnlich gebauter unsichtbarer Banden. Dieses Spektrum zeigen die meisten Kometen.

b) Emissionsspektra der Gase und Dämpfe unter dem Einflusse elektrischer Entladungen.

Die Versuchsanordnung ist dieselbe wie beim Wasserstoff (S. 306).

1. Wasserstoff gibt eine intensiv rote Linie (H_α, $\lambda = 656{,}3\,\mu\mu$, die C-Linie des Sonnenspektrums); eine grünblaue (H_β, $\lambda = 486{,}1\,\mu\mu$, die F-Linie des Sonnenspektrums); eine blaue (H_γ, $\lambda = 434{,}0$, eine Linie in der Nähe von G des Sonnenspektrums) und eine nur schwer zu erkennende violette Linie (H_δ, $\lambda = 410{,}2\,\mu\mu$, h des Sonnenspektrums). Außerdem treten oft rote, gelbe, grüne und blaue Linien und Banden auf, welche zum großen Teile von Spuren atmosphärischer Luft herrühren, zum Teil auch einem Bandenspektrum des Wasserstoffs angehören.

2. Stickstoff gibt ein sehr charakteristisches Bandenspektrum. Im Rot, Orange und Gelb zeigen sich etwa gleich weit voneinander entfernte einander sehr ähnliche Banden, welche nach beiden Seiten gleichmäßig an, Intensität abnehmen. Im Blau und Violett tritt eine Reihe von hellen Banden auf, die alle ihre scharfe Seite dem roten Ende des Spektrums zukehren. Alle diese Banden lösen sich bei stärkerer Dispersion in einzelne, ziemlich breite Linien auf.

Man stellt die Röhre so auf, daß die eine Elektrode vor dem Spalte steht, und macht dieselbe durch Umlegen des Kommutators bald zur positiven Elektrode (Anode), bald zur negativen (Kathode). Auf der äußersten Spitze der Anode sitzt ein blaßrötliches Lichtbüschel auf; das Spektrum desselben besteht aus denselben Banden, die auch im Lichte des Rohres auftreten, wenn auch mit etwas anderer Helligkeitsverteilung. Die Kathode ist ihrer ganzen Länge nach in einen violetten Lichtmantel gehüllt, das sog. „Glimmlicht". Das Spektrum des Glimmlichtes zeigt vor allem eine gelbgrüne, eine grüne und neben anderen schwächeren eine intensiv blaue Bande, die alle drei nach dem Rot zu scharf begrenzt sind. Ist das Rohr sehr weit ausgepumpt, so leuchtet die der Kathode benachbarte Glaswand mit grünlichem Fluoreszenzlichte. — Bei sehr starken Entladungen, z. B. bei Einschaltung von Leidener Flaschen, verwandelt sich das Bandenspektrum des Stickstoffs in ein Linienspektrum.

3. Helium zeigt vor allem eine blendend helle gelbe Linie bei $\lambda = 587{,}6$ (nahe der D-Linie, aber nicht mit dieser zusammenfallend; man überzeuge sich davon durch Vergleich mit dem Bunsenbrenner mit Boraxperle), eine sehr starke grüne Linie bei $\lambda = 502$ und starke Linien im Blau

bei $\lambda = 495, 470, 446$. Die gelbe Linie entspricht der in der Sonne nur hell, nicht dunkel (also nicht als Fraunhofersche Linie) vorkommenden Linie D_3, die vor allem glänzend in der Chromosphäre auftritt.

4. Argon zeigt je nach dem Druck und den Entladungsbedingungen verschiedene Spektren, entsprechend seinem Aussehen, und zwar bei hohen Drucken (100 bis 200 mm Quecksilbersäule) ein grünes, bei niederen (etwa 2 mm Quecksilber) ein rotes; schaltet man ähnlich wie in Fig. 194 eine Leidener Flasche parallel und eine Funkenstrecke vor die Röhre oder geht man zu sehr tiefen Drucken über, so erhält man das blaue Argonspektrum.

Helium und Argon bilden zusammen mit Neon, Krypton und Xenon die Klasse der sog. Edelgase, die erst im letzten Jahrzehnt entdeckt worden sind. Das Argon wurde von Ramsay und Lord Rayleigh aus der Atmosphäre gewonnen; das Helium wurde aus einigen sehr seltenen Mineralien dargestellt und ist auch in sehr geringer Menge in der Atmosphäre enthalten. Das Neon, Krypton und Xenon kommen ebenfalls in der Atmosphäre vor und werden nach Verflüssigung durch fraktionierte Destillation vom Argon und voneinander getrennt.

5. Sauerstoff zeigt zwei intensiv rote Linien und mehrere schwächere Banden in Grün und Blau.

6. Kohlensäure zeigt schwächere Banden im Rot und Orange, zwei sehr helle im Grün und mehrere im Grünblau und Blau, sämtlich nach dem Rot hin scharf begrenzt.

7. Quecksilber. (Das Entladungsrohr ist etwas zu erwärmen!) Die Hauptlinie ist eine grüne (α) $\lambda = 546\ \mu\mu$. Im Gelb ist eine Linie (β) $\lambda = 579$ zu sehen (etwas brechbarer als die meist zugleich auftretende Natriumlinie, die von dem Natrium im Glase herrührt), welche bei engem Spalte als Doppellinie erscheint. Weiter ist eine violette Linie (γ) $\lambda = 476{,}9$ vorhanden.

8. Die Haloidverbindungen des Quecksilbers (Taf. I, a. S. 311) $HgCl_2$, $HgBr_2$, HgJ_2. Man verwendet dieselben in etwa 1,4 cm weiten und 15 cm langen, evakuierten Röhren ohne kapillaren Teil, welche einige Körner von $HgCl_2$, $HgBr_2$ und HgJ_2 enthalten.

Übung. 1. Man bringt die Röhren vor den Spalt, erwärmt sie und schickt die Entladungen durch. Sie zeigen Spektra mit sehr charakteristischen Banden. 2. Man bestimmt die Wellenlängen der scharfen Ränder der Banden. Das Chlorid zeigt eine grüne Bande (Rand etwa $\lambda = 564\ \mu\mu$); das Bromid eine grünblaue (Rand $\lambda = 503\ \mu\mu$); das Jodid eine indigofarbene (Rand $\lambda = 445\ \mu\mu$).

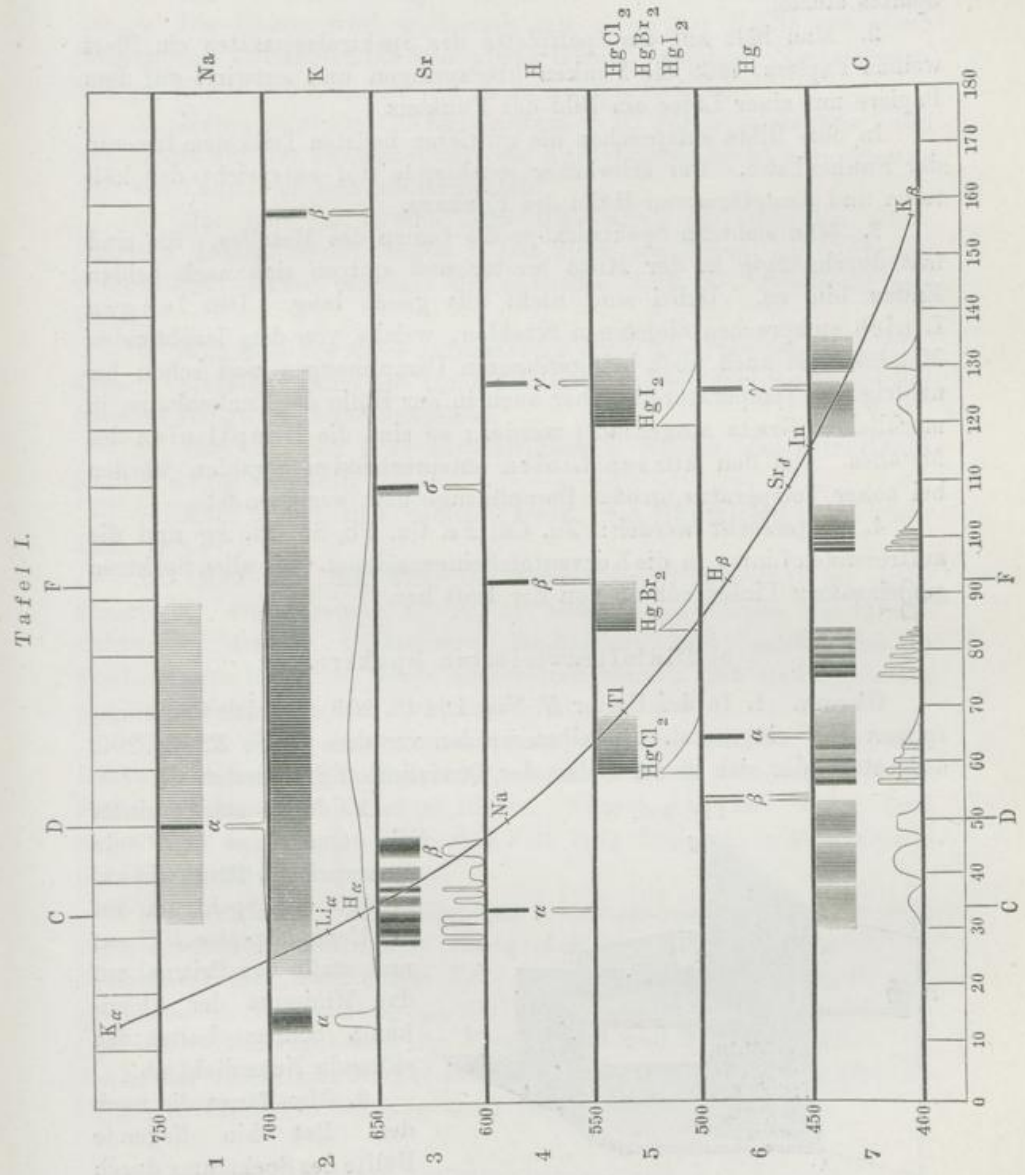
c) Funkenspektra von Salzlösungen.

Übung 1. 1. In einen Fulgurator (Fig. 193) wird eine konzentrierte Lösung von Chlormagnesium gebracht und so vor den sehr engen Spalt gestellt, daß die Strecke zwischen den Platinspitzen in der Mitte desselben steht. 2. Beim Durchgange der Funken sieht man das Magnesiumspektrum, welches besonders durch drei dicht beieinander stehende Linien im Grün ausgezeichnet ist. Solche Linientripel wiederholen sich im violetten Teile des Magnesiumspektrums.

Übung 2. Die gleiche Übung wird mit einem zweiten Fulgurator angestellt, der eine konzentrierte Chlornatriumlösung enthält. Man sieht je eine enge Doppellinie in Gelb, Grün und Blau. In den

ultravioletten Teilen des Spektrums wiederholen sich solche Linienpaare noch mehrere Male.

Das Natriumspektrum ist also durch das Auftreten von Linienpaaren ausgezeichnet, das Magnesiumspektrum durch Linientripel.



Diese Wiederholungen bestimmter Liniengruppen deuten auf gewisse Regelmäßigkeiten in der Schwingungsweise der das Licht aussendenden Moleküle oder Atome, auf „harmonische Schwingungen“.

d) Funkenspektra der festen Metalle; lange und kurze Linien.

Übung. 1. Die Seite 299 unter 5. beschriebene Vorrichtung H wird mit ihrem Fuße G in ein Stativ so festgeklemmt, daß die Spitzen E und E' in einiger Entfernung horizontal vor der Mitte des Spaltes stehen.

2. Man hält auf die Spaltplatte des Spektralapparates ein Blatt weißen Papiers, läßt die Funken überspringen und entwirft auf dem Papiere mit einer Linse ein Bild des Funkens.

In dem Bilde entsprechen die mittleren hellsten Teile dem Inneren der Funkenbahn. Der schwächer leuchtende Hof entspricht der kälteren und dampfärmeren Hülle des Funkens.

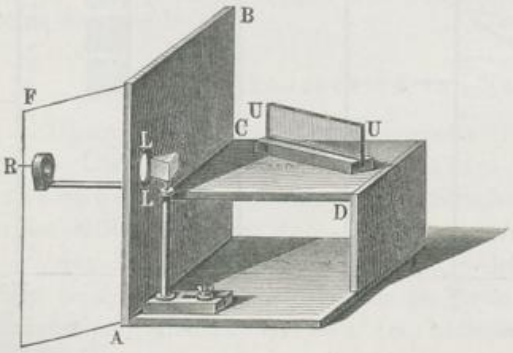
3. Man sieht im Spektroskope die Linien des Metalles. Sie sind fast durchgängig in der Mitte breiter und spitzen sich nach beiden Enden hin zu. Dabei sind nicht alle gleich lang. Den langen Linien entsprechen diejenigen Strahlen, welche von dem leuchtenden Metalldampfe auch noch bei geringeren Dampfmengen und schon bei niedrigeren Temperaturen, daher auch in der Hülle der Funkenbahn, in merklichem Grade ausgesendet werden; es sind die Hauptlinien des Metalles. Die den kurzen Linien entsprechenden Strahlen werden bei hoher Temperatur, großer Dampfmenge usw. ausgesendet.

4. Untersucht werden: Zn, Cd, Fe, Cu, Pb, Sn, Pt, Ag und die auftretenden Linien in die Kurventafel eingezeichnet. Die allen Spektren gemeinsamen Linien rühren von der Luft her.

e) Die ultravioletten Spektra.

Übung. 1. In den Halter H, Fig. 194 (S. 299), werden Cadmiumspitzen EE' eingesetzt. Dieselben werden vor dem Ringe R, Fig. 200, aufgestellt, der sich in der Achse der Quarzlinse LL befindet.

Fig. 200.



2. Man stellt hinter die Quarzlinse LL ein Quarzprisma, fängt wie auf S. 300 das Spektrum auf der Uranglasplatte UU auf und stellt das Prisma auf das Minimum der Ablenkung. Schirme halten das störende Nebenlicht ab.

3. Man fängt die nach dem Rot hin liegende Hälfte des Spektrums durch einen Papierstreifen ab. Auf der Uranglasplatte erscheint eine ganze Reihe von Linien, welche außerhalb des auf dem Papierstreifen sichtbaren Spektrums liegen: ultraviolettes Spektrum.

Die ultravioletten Strahlen rufen an den Stellen des Uranglases, die sie treffen, Fluoreszenz hervor und machen dieselben dadurch selbstleuchtend.

Das ultraviolette Spektrum des Cadmiums ist besonders durch eine Reihe heller Linien ausgezeichnet.

4. Die Übung wird wiederholt mit einem zur Hälfte mit einer Lösung von Chininbisulfat und etwas Gummi arabicum bestrichenen Schirm, ferner mit den oben bei 4. genannten Metallen.

5. Man ersetzt die Cadmiumspitzen z. B. durch solche aus Zink, und erhält auf der Uranglasplatte ein ultraviolettes Spektrum, das von dem des Cadmiums sich unterscheidet.

6. Man hält vor L eine dicke Glasplatte: die äußersten ultravioletten Linien verschwinden. Das Glas absorbiert das äußerste Ultraviolett. Daher bestehen die optischen Teile des Apparates aus Quarz.

7. Man hält vor die Funkenstrecke einen Absorptionstrog, S. 315, dessen Verschlußplatten aus Quarzplatten bestehen. Das Spektrum hat dieselbe Länge wie ohne denselben.

8. Man füllt den Trog mit destilliertem Wasser, das Ultraviolett ist nur wenig verkürzt.

9. Man nimmt eine Salpeterlösung, das Ultraviolett wird stark absorbiert.

10. Man füllt den Trog mit Benzol, das Ultraviolett ist stark absorbiert. Die Versuche 6., 9., 10. lehren, daß Körper, die für die sichtbaren Strahlen vollkommen durchsichtig sind, solche anderer Wellenlängen in hohem Grade absorbieren können, daß die Eigenschaft der Durchsichtigkeit also eine relative ist.

11. An Stelle des Chininschirmes wird eine mit Balmainscher Leuchtfarbe bestrichene Papptafel gesetzt: Die vom Lichte getroffenen Stellen leuchten in bläulichem Lichte. Nimmt man den Schirm fort, so leuchten die erregten Teile eine Zeit lang nach; diese Erscheinung nennt man Phosphoreszenz.

Bemerkung. Alle diejenigen Leuchtprozesse, bei denen eine Lichtentwickelung stattfindet, die größer ist als diejenige, welche der Temperatur der leuchtenden Teile entspricht, faßt man unter der gemeinsamen Bezeichnung „Lumineszenzerscheinungen“ zusammen. Dahin gehören die Fluoreszenz und Phosphoreszenz, bei denen der leuchtende Körper sich nicht merklich erwärmt, ebenso die Lichtentwickelungen bei langsamen Oxydationen.

f) Verwendung der Emissionsspektra zur Analyse.

Einleitung. Daß verschiedene Körper verschiedene Spektra geben, folgt schon daraus, daß viele Substanzen, in die Flamme gebracht, dieselbe färben: Lithium rot, Natrium gelb, Kupfer grün usw. Läßt sich

schon die Flammenfärbung zur Erkennung gewisser Stoffe verwenden, so ist dies in noch weit höherem Grade mit den Spektren der Fall. Schon die ersten Erforscher dieses Gebietes, Bunsen und Kirchhoff (R. Bunsen 1811 bis 1899, 1860, G. Kirchhoff 1824 bis 1887), haben aus dem Auftreten von Linien im Spektrum auf das Vorhandensein bestimmter Elemente geschlossen.

Besonders geeignet ist die Spektralanalyse zur Auffindung der Metalle der Alkali- und Erdalkaligruppe, sowie einiger anderer; die meisten Schwermetalle geben so viele Linien, daß sie schwierig zu identifizieren sind. Mit dem Spektralapparate lassen sich noch erkennen von

Na $0{,}0_6 3$ mgr [1])	Cs $0{,}0_4 5$ mgr	Rb $0{,}0_3 3$ mgr
Li $0{,}0_6 9$ „	Sr $0{,}0_4 6$ „	K $0{,}0_2 1$ „
Ca $0{,}0_4 1$ „	Tl $0{,}0_4 2$ „	Ba $0{,}0_2 1$ „

Treten in einem Spektrum eines Körpers Linien auf, die bei keinem bekannten Elemente aufgefunden sind, so liegt die Vermutung nahe, daß in dem Körper ein neues Element enthalten ist. Der Gang der Gewinnung des betreffenden Elementes läßt sich durch die Spektralanalyse kontrollieren; man fällt etwa aus der Lösung des zu behandelnden Körpers durch ein Reagens einen Niederschlag. Das Spektroskop läßt, wenn man die eingedampfte Lösung und den Niederschlag auf ihr Emissionsspektrum untersucht, erkennen, in welchem von beiden der neue Körper vollständig oder überwiegend enthalten ist.

Auf diese Weise sind entdeckt worden: Cäsium und Rubidium von Bunsen und Kirchhoff, Thallium von Crookes und Lamy, Indium von Reich und Richter, Gallium von Lecoq de Boisbaudran.

Übung 1. Der Praktikant erhält ein Gemisch von Chloriden solcher Metalle, welche im Bunsenbrenner ein charakteristisches Spektrum liefern (vgl. S. 308). Er ermittelt aus den auftretenden Linien durch Vergleichung mit den von ihm gemachten Aufzeichnungen der Metallinien, welche Metalle das Gemisch enthält.

Übung 2. Verwendung des Vergleichsprismas. Um zu konstatieren, ob eine Linie einem bekannten Elemente zukommt oder nicht, verwendet man das Vergleichsprima.

1. Man stellt vor die Fläche *a* des Vergleichsprimas (S. 303) und direkt vor den Spalt je eine Lampe. Man sieht zwei Spektren, die durch eine dunkle horizontale Linie getrennt sind. Man hält abwechselnd ein Blatt Papier vor die obere Spalthälfte und vor die Fläche *a*: der oberen Hälfte entspricht das untere Spektrum und umgekehrt.

2. Man stellt vor beide Spalthälften Bunsenbrenner mit Chlornatrium: die gelben Linien liegen genau übereinander.

---

[1]) Wir setzen $0{,}0_6 3 = 0{,}0000003$.

3. Prüfung, ob in einer roten Flamme neben Strontium noch Lithium vorhanden ist oder nicht. Man bringt die zu untersuchende Substanz in die Flamme vor den Spalt, während vor dem Vergleichsprisma eine Flamme mit Chlorlithium steht.

Liegt eine der roten Linien über der roten Lithiumlinie, so ist Lithium vorhanden, sonst nicht.

7. Absorptionsspektra.

Einleitung. Wie die Emissionsspektra für die einzelnen Körper charakteristisch sind, so auch ihre Absorptionsspektra. Die Moleküle eines Körpers vermögen nur Schwingungen zu absorbieren, die mit denjenigen in naher Beziehung stehen, welche sie selbst oder in ihnen enthaltene Atomkomplexe ausführen. Die Beobachtung der Absorptionsspektra liefert daher eine wichtige Ergänzung der letzteren.

Für die praktische Verwendung der Farbstoffe sind Untersuchungen von Bedeutung, welche ersehen lassen, wie sich die Absorption ändert, wenn man in einer färbenden Verbindung ein Element, etwa den Wasserstoff, durch andere Elemente oder Atomgruppen ersetzt.

a) Untersuchung und Aufzeichnung der wichtigsten Absorptionsspektra[1]).

Gebraucht wird: Gestelle mit Absorptionsröhren, welche die unten erwähnten Präparate enthalten; farbige Gläser; Uran- und Didymglas; Gaslampe mit Rundbrenner; Spektralapparat nach Bunsen und Kirchhoff, mit einem Träger für die Absorptionsröhren; Reißbrett und Kurventafel.

Vorbemerkung. Die unter „Beispiele“ beschriebenen Versuche sind als Übung in folgender Weise auszuführen:

Bei der Untersuchung der Absorptionsspektra wird das Licht untersucht, welches Schichten des betreffenden Körpers durchsetzt hat; dazu stellt man in den Weg der von einer weißen Lichtquelle kommenden und auf den Spalt eines Spektralapparates fallenden Lichtstrahlen Schichten der absorbierenden Substanz. — Ist sie fest, so verwendet man Platten derselben, ist sie flüssig oder gasförmig, so bringt man sie in planparallele Glaströge oder in Glasröhren.

1. Man stellt Tröge oder Röhren mit den unter „Beispiele“ aufgeführten Substanzen vor den Spalt, letztere so, daß die infolge ihrer cylindrischen Gestalt entstehende Brennlinie auf denselben fällt.

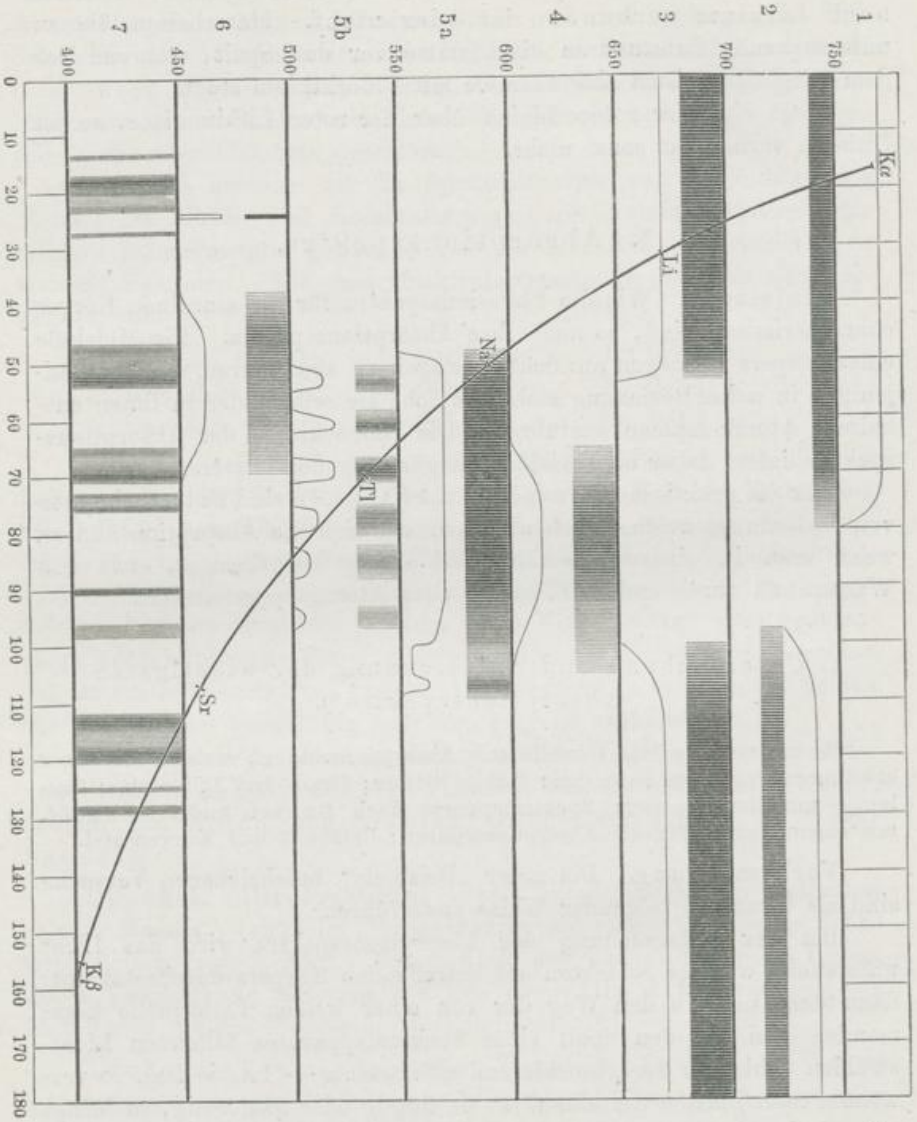
2. Man bestimmt für die unten angeführten Substanzen an der Skala die Lage der dunklen Stellen, der Absorptionsstreifen.

3. Man zeichnet dieselben in die Kurventafel in ähnlicher Weise

---

[1]) Über die Untersuchung der ultravioletten Absorptionspektra vgl. S. 312.

Tafel II.


1
2
3
4
5a
5b
6
7
750
700
650
600
550
500
450
400
0 10 20 30 40 50 60 70 80 90 100 110 120 130 140 150 160 170 180
Kα
Li
Na
Tl
Sr
Kβ
Schwefelsaures Kupferoxyd-Ammoniak
Typus I.
Pikrinsäure
Kupferchlorid konzentriert
Typus II.
Kobaltchlorid
Übermangansaures Kali konzentriert
Typus III.
Übermangansaures Kali verdünnt
Oxalsaures Chromoxydkalium
Typus IV.
Didymglas

ein, wie die Emissionsspektra, und gibt die Helligkeitsverteilung in jedem einzelnen Streifen wieder: 1. durch Schattierung, 2. durch Kurven, deren höchste Stelle der stärksten Absorption entspricht; so sind die Kurven auf Taf. II, S. 316 gezeichnet; die Kurve $K_\alpha, Li \ldots K_\beta$ ist die S. 306 erwähnte.

Beschreibung einiger Absorptionsspektra. Die Absorptionsspektra kann man in vier Typen einteilen.

1. Typus: Einseitige Absorption. Eine Hälfte des Spektrums, gewöhnlich die blaue, wird vollständig absorbiert. Die Grenze der Absorption rückt mit steigender Konzentration stetig nach dem Rot vor.

Beispiele: Eisenchlorid; Kaliumbichromat; Pikrinsäure (Taf. II, Nr. 2) (sie lassen Rot, Gelb und etwas Grün durch und absorbieren das blaue Ende); Kupfersulfat; schwefelsaures Kupferoxyd-Ammoniak, hergestellt durch Zusatz von NH_3 zu einer Kupfersulfatlösung, bis der Niederschlag gelöst ist (Taf. II, Nr. 1) (läßt Blau durch, absorbiert Rot, Gelb und Grün ganz oder zum Teil).

2. Typus: Zweiseitige Absorption. Die beiden Enden des Spektrums werden absorbiert, die mittleren Teile werden durchgelassen.

Beispiele: Kupferchlorid (konzentriertere wässerige Lösungen absorbieren alle Strahlen bis zum Grün und auf der anderen Seite vom Grünblau an; die Lösung erscheint grün [vgl. auch S. 319]); Nickelchlorid, Kupferacetat.

3. Typus: Bandenspektra. Bei diesen treten innerhalb des sichtbaren Spektrums mehr oder weniger breite, an den Rändern verwaschene Banden oder dunkle Felder („Schatten") auf. Nicht selten gesellt sich dazu eine einseitige oder zweiseitige Absorption der Enden des Spektrums. Die oben als einseitige und zweiseitige Absorption beschriebene Erscheinung ist in vielen Fällen ein Bandenspektrum, bei dem der eine Rand einer Bande im ultravioletten oder infraroten Spektrum liegt und nur der andere im sichtbaren Spektrum.

Beispiel: Verdünnter Rotwein; Kobaltchlorid (Taf. II, Nr. 4); rote und blaue Gläser. Hierher gehören auch die beim Joddampfe zu beobachtenden Erscheinungen (s. unter 4).

4. Typus: Linienspektra. Das Spektrum ist durchzogen von einzelnen dunkeln Absorptionslinien. Linienabsorptionsspektra zeigen besonders die Gase und Dämpfe.

Beispiel: Man erwärmt ein etwas Jod enthaltendes, zugeschmolzenes Reagierglas. Das Spektrum zeigt im Grün drei dunklere Absorptionsbanden, die bei viel Dampf zu einem tiefen Schatten zusammenfließen; beim allmählichen Erkalten erkennt man in den Banden, sowie im ganzen Gelb bis tief ins Rot hinein bei engem Spalte eine große Zahl feiner, scharfer Linien.

Untersalpetersäure (NO_2), welche in eine Röhre eingeschmolzen ist, zeigt dunkle Linien vor allem im Grün und Blau; beim Erhitzen mit einem Bunsenbrenner werden dieselben dunkler und zahlreicher. Es beruht dies auf einer Dissoziationserscheinung; bei sehr niedrigen Temperaturen hat der Körper die Zusammensetzung $(NO_2)_2$. $(NO_2)_2$ ist ungefärbt; beim Erwärmen

zerfällt je 1 Mol. $(NO_2)_2$ in 2 Mol. NO_2, die gefärbt sind. Je höher die Temperatur, um so mehr Moleküle $(NO_2)_2$ sind in Moleküle NO_2 zerfallen, um so dunkler ist die Farbe. Natürlich erreicht die Dunkelheit der Streifen eine Grenze, sobald alle Moleküle $(NO_2)_2$ in NO_2 zerfallen sind.

Zu dieser Klasse von Spektren gehört auch das Sonnenspektrum (S. 325).

Auch einige Salze zeigen ein Linienabsorptionsspektrum.

Beispiel: Kaliumchromoxalat. Man stellt in einem Reagierglase eine nicht zu verdünnte Lösung desselben kalt her und hält sie vor den Spalt: Das Spektrum zeigt im Gelb eine verwaschene breite Bande (Typus 3), im Rot eine dunkle scharfe Linie (Typus 4) (Taf. II, Nr. 6). Das Spektrum stellt also eine Verbindung vom 3. und 4. Typus dar.

Didym in Didymglas oder Lösungen von Didymsalzen. — Da das Helligkeitsverhältnis der Linien bei Didymverbindungen nach den Fundorten wechselt, so muß das Didym verschiedene Substanzen enthalten. Man hat in der Tat aus demselben eine Reihe neuer Elemente (Neodidym, Praseodidym usw.) gewonnen, nach analogen Prinzipien, wie sie bei der Emissionsspektralanalyse (S. 314) besprochen wurden, nur daß hier die Absorptionsspektra die Anhaltspunkte für die zur Reindarstellung der einzelnen Bestandteile dienenden Prozesse geben.

b) Einfluß von Temperatur, Schichtdicke usw. auf die Absorptionsspektra.

Gebraucht wird: Keilförmiges Hohlprisma; Pfefferminztee; Alkohol und Äther. Jodblei und Chromgelb, Quecksilberjodid und Kupferjodid-Quecksilberjodid. Wässerige und alkoholische Safraninlösung; wässerige Kupferchloridlösung (verdünnt und konzentriert); Jod in Alkohol und in Schwefelkohlenstoff gelöst; Kobaltchloridlösung mit und ohne Zusatz von Kochsalz; Reagenzgläser.

I. Einfluß der Schichtdicke. Je dicker die absorbierende Schicht ist, um so dunkler und breiter sind die Absorptionsstreifen. Bei sehr dicken Schichten können mehrere Absorptionsstreifen zu einem einzigen zusammenfließen. Dem entsprechend ändert sich in manchen Fällen die Farbe der Lösung.

Beispiel: 1. Man extrahiert durch Übergießen von Pfefferminztee mit Alkohol den grünen Pflanzenfarbstoff, das Chlorophyll.

2. Man füllt mit dem Aufguß eine keilförmige Glasflasche, welche man vor dem Spalt vorüberschiebt, und verfolgt die Änderung des Absorptionsspektrums, wenn man von dünneren Schichten allmählich zu immer dickeren übergeht. Bei dünnen Schichten und nicht zu starken Konzentrationen zeigt der alkoholische Aufguß nahe beieinander fünf getrennte Absorptionsstreifen im Gelb, Grün und Grünblau.

II. Einfluß der Konzentration. Mit zunehmender Konzentration verbreitern sich die Absorptionsbanden wie bei zunehmender Schichtdicke und werden dunkler. Dabei können unter Umständen mehrere derselben zu einer einzigen breiten Bande verschmelzen, so daß dadurch der Charakter des Spektrums verändert erscheint. (Vor-

ausgesetzt ist, daß bei Konzentrationsänderungen nicht auch chemische Veränderungen eintreten [vgl. das zweite Beispiel].)

Beispiel: Kaliumpermanganat (vgl. Taf. II, Nr. 5a und 5b) zeigt in konzentrierten Lösungen eine dunkle, vom Gelb bis in das Blau gehende Bande; in verdünnten Lösungen löst sich dieselbe in eine Reihe (6) sehr nahe gleich weit voneinander abstehender Banden im Grün auf.

Eine verdünnte wässerige Lösung von Kupferchlorid zeigt eine blaue Färbung; im Absorptionsspektrum fehlen die äußersten roten und violetten Teile. Konzentrierte Lösungen zeigen eine intensiv grüne Farbe, das durchgelassene Licht besteht nur noch aus Grün und etwas Blau. Hier gesellt sich zu dem Einflusse der Konzentration der Einfluß einer Bildung von wasserhaltigen $CuCl_2$-Molekülen bei wachsender Verdünnung oder einer Dissoziation.

Bemerkung. Infolge der Verbreiterung der Absorptionsstreifen kann die Farbe verdünnter Lösungen eine ganz andere sein als diejenige konzentrierter, z. B. bei vielen Anilinfarben, beim Chlorophyll, das in hinlänglich dünnen Schichten in verdünnten Lösungen grün, in sehr konzentrierten dagegen rot erscheint; man bezeichnet diese Erscheinung oft unpassend als Dichroismus, ein Ausdruck, der nur auf gewisse Erscheinungen bei Kristallen (vgl. bei Polarisation) angewandt werden sollte.

III. Einfluß des Lösungsmittels. Je nach dem Lösungsmittel ändern sich die Absorptionsspektra für einen Körper. Der Einfluß des Lösungsmittels kann 1. ein rein physikalischer sein; die Absorptionsstreifen sind in den Lösungen vieler Substanzen um so weiter nach dem Rot verschoben, je stärker das Lösungsmittel dispergiert, d. h. je größer die Konstante B in der Cauchyschen Formel (S. 251) ist (Kundtsche Regel); 2. ein chemischer sein; durch den Einfluß des Lösungsmittels bedingte Änderungen im molekularen Bau des absorbierenden Körpers verändern das Spektrum wesentlich.

1. Beispiel für physikalische Veränderung. Von einem konzentrierten alkoholischen Chlorophyllauszuge werden mit der Pipette gleiche Mengen zu gleichen Mengen von Äther, Alkohol, Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff gesetzt; der dem Rot zunächst liegende Absorptionsstreifen erscheint bei jedem folgenden Lösungsmittel weiter nach dem Rot zu verschoben; die obigen Lösungsmittel sind so geordnet, daß jedes folgende eine größere Dispersion besitzt, als das vorhergehende.

2. Beispiel für chemische Veränderungen. Safranin in Wasser zeigt einen sehr breiten, verwaschenen, matten Absorptionsstreifen, der fast das ganze Grün erfüllt; Safranin in Alkohol zeigt zwei verhältnismäßig dunkle und schmale Streifen im Gelbgrün.

Jod in Alkohol gelöst zeigt eine braune Färbung. Die Lösung läßt nur Rot und Gelb durch, aber kein Blau und Violett, selbst nicht in großen Verdünnungen. Eine Lösung von Jod in Schwefelkohlenstoff zeigt die violette Färbung des Joddampfes. Blau und Violett werden durchgelassen und nur das Grün wird absorbiert. Hier treten wohl lockere Bindungen zwischen dem Lösungsmittel und dem gelösten Körper auf.

IV. Einfluß der Temperatur. Mit zunehmender Temperatur ändern sich die Absorptionsspektra; die Temperatur kann dabei 1. rein physikalisch einwirken, dann nimmt die Absorption zu; 2. chemisch, indem molekulare Umlagerungen oder chemische Umsetzungen eintreten.

Beispiel für physikalische Umänderung. Man erhitzt das hellgelbe Jodblei und das gelbe Chromgelb auf einem Platinbleche, sie werden dunkelgelb, fast rotbraun, schon ehe sie schmelzen. Beim Abkühlen tritt die alte Farbe wieder hervor. Für die Annahme einer chemischen Umänderung, welche die Farbenwandlung bedingte, liegt hier kein Grund vor.

Beispiel für chemische Umänderung. 1. Man erhitzt das rote Jodquecksilber, es wird gelb und behält die Farbe beim Abkühlen, es geht in eine andere Modifikation über. 2. Man reibt es oder läßt es länger liegen; das Rot erscheint wieder. 3. Rotes Kupferjodid-Quecksilberjodid wird beim Erwärmen schwarz, auch hier bildet sich eine neue Modifikation.

Das Dunklerwerden des Pulvers rührt daher, daß die in die Körnchen des heißen Pulvers eindringenden und nach der Reflexion an der Rückfläche wieder austretenden Strahlen stärker geschwächt, also stärker absorbiert werden, als bei Anwendung des kalten Pulvers; die verschiedene Farbe rührt daher, daß die Absorptionspektra selbst sich ändern.

Beispiel für chemische Umsetzungen in der Lösung unter gleichzeitigem Einfluß der Temperatur. 1. Man erwärmt eine wässerige Lösung des Kobaltchlorides, welche einen breiten, verwaschenen Absorptionsstreifen im Grün zeigt, es ist keine Veränderung bemerklich.

2. Man setzt der Lösung des Kobaltchlorides etwas Chlornatrium zu und erwärmt, sie wird bläulich und zeigt neben dem verwaschenen Streifen im Grün ein breites, aus einem helleren und einem weniger brechbaren, sehr dunkeln Teile bestehendes Band im Rot und zwei feine, scharfe Linien im Rot. Beim Abkühlen verschwinden diese Linien und Banden und die Lösung nimmt wieder ihre ursprügliche Färbung an.

3. Man erwärmt eine verdünnte blaue Lösung von Kupferchlorid, sie wird grün.

c) Verwendung der Absorptionsspektra zur Analyse.

Gebraucht wird: Spektralapparat. Mit Fuchsin gefärbte Gelatineplatte; Lösung von KCl, von NaCl und von KCl + NaCl; Bunsenbrenner. — Urannitratlösung; granuliertes Zink; Salzsäure; Eisenchloridlösung mit und ohne Zusatz von Urannitrat; Reagenzgläser. — Frisches Blut; Schwefelammoniumlösung; Salzsäure; Ätzkali (oder kohlensaures Natron); Leinewand mit eingetrockneten Blutflecken; Reagenzglas zur Entwickelung von Kohlenoxyd; Oxalsäure; Schwefelsäure; weinsaure Eisenoxydullösung (1 Tl. Eisenvitriol, 1 Tl. Weinsäure, 10 Tle. Wasser).

I. Nachweis von Kalium neben Natrium.

Eine dünne, mit Fuchsin gefärbte Gelatineplatte oder eine Platte aus Kobaltglas läßt nur das Rot und äußerste Blau durch, absorbiert aber das Gelb; man benutzt sie zum Nachweise von Kalium neben Natrium in der Flamme.

Übung. 1. An einer Platindrahtöse wird ein Tropfen einer mäßig konzentrierten Chlornatriumlösung in die Flamme des Bunsen-

brenners gebracht und die Flamme durch eine mit Fuchsin gefärbte, dünne Gelatineplatte oder eine Kobaltglasplatte betrachtet: die Flammenfärbung ist fast unmerklich.

2. Die Flamme wird durch eine Chlorkaliumperle gefärbt und durch die Platte betrachtet; die Flamme erscheint hellviolett; die Platte läßt die roten und violetten Strahlen des Kaliums durch, die gelben des Natriums dagegen nicht.

3. Von zwei Lösungen enthält die eine nur Chlornatrium, die andere auch Chlorkalium. Mit Hilfe der Flammenfärbung ist zu ermitteln, in welcher Lösung sich das Kalium befindet.

II. Spektralreaktionen der Uransalze.

Erkennung des Urans. Uraninitrat ($UO_2N_2O_6 + 6H_2O$) zeigt in wässerigen, konzentrierten Lösungen eine gleichförmige Absorption im Indigo und Violett; in der Nähe der $F(H_\beta)$-Linie eine schwache, schmale Absorptionsbande, weiter nach dem Violett eine ganze Reihe von Banden; ähnliche Erscheinungen zeigen andere Uranisalze.

Die Uranosalze haben Absorptionsbanden im Rot bis Grün s. w. u.

Übung 1. 1. In eine in einem Reagenzglase enthaltene konzentrierte Uraninitratlösung wirft man einige Stückchen granulierten Zinks und gießt reichlich Salzsäure dazu. Unter lebhafter Wasserstoffentwickelung färbt sich die Lösung allmählich schmutzig dunkelgrün, das Uranisalz wird zu dem Uranosalz reduziert.

2. Man gießt etwas von dieser Lösung in ein etwa 12 mm weites Reagenzglas und stellt sie vor den Spektralapparat. Man erhält das Absorptionsspektrum der Uranosalze. Dasselbe zeigt eine sehr kräftige, breite Absorptionsbande im Orange und eine schmälere, aber ebenfalls sehr dunkle Linie nach dem Rot zu. Beide sind in einen schwächeren Schatten gehüllt, in dem nach dem Gelb zu noch ein schwaches, drittes Absorptionsmaximum zu sehen ist. Im Grün erscheint eine breite, verwaschene, schwächere Bande, im Blau mehrere schwache Banden, an letztere schließt sich eine starke Absorption des Violett. Durch dieses Spektrum, besonders durch die Linien im Orange, kann man Spuren von Uran nachweisen; Gegenwart von anderen Metallen stört die Reaktion nicht.

Übung 2. Von zwei Eisenchloridlösungen, von denen der einen Uraninitrat zugesetzt ist, werden Proben in zwei gleich weite Reagenzgläser gegossen, beide werden durch Zink und (reichlichen) Salzsäurezusatz reduziert. Das Auftreten des Absorptionsspektrums der Uranosalze zeigt, welche von den beiden Lösungen Uran enthält.

III. Die Blutreaktionen.

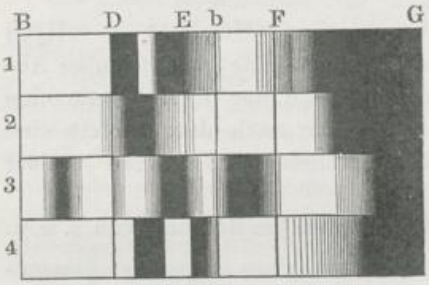
Übung. 1. Man verdünnt frisches Blut mit 40 Tln. Wasser; die Lösung zeigt die zwei sehr intensiven Absorptionsstreifen des

Oxyhämoglobins im Gelb und Grüngelb (Fig. 201, Nr. 1). Der eine Streifen beginnt fast genau an der Natriumlinie (*D*). Im Blau hinter *F* beginnt die totale Absorption.

2. Man verdünnt die wässerige Blutlösung mehr und mehr: die Streifen werden schmäler, behalten aber ihre mittleren Lagen bei. Man bestimmt die Lage der Mitten der beiden Streifen an der Skala.

3. Zu einer verdünnten Blutlösung setzt man etwas Schwefelammonium und läßt sie eine Zeitlang stehen: die Oxyhämoglobinstreifen verschwinden; ein sehr blasser, breiter, verwaschener Streifen im Grün tritt auf (Fig. 201, Nr. 2). Der Blutfarbstoff wird reduziert, das Band im Grün kommt dem reduzierten Hämoglobin zu. Alkalische Reduktionsmittel reduzieren also das Oxyhämoglobin.

Fig. 201.



4. Man schüttelt die Lösung, der Blutfarbstoff oxydiert sich wieder, die beiden Streifen des Oxyhämoglobins treten wieder auf.

5. Man stellt eine konzentrierte Blutlösung her und tropft einige Tropfen Salzsäure zu: die Lösung wird braun, die Hämoglobinstreifen verschwinden. Es tritt ein dunkler Streifen im Rot und zwei sehr breite und verwaschene Streifen im Grün auf (Fig. 201, Nr. 3). Das im Rot auftretende Band nennt man das Säureband. Saure Reduktionsmittel zerstören das Oxyhämoglobin.

6. Man erwärmt eine verdünnte Blutlösung mit einer konzentrierten Lösung von Ätzkali oder Natriumcarbonat. Die Lösung wird grün: es entsteht Oxyhämatinalkali. Beim Erkalten wird die Lösung rötlich. Das Spektrum zeigt einen leichten Schatten im Gelb, daneben aber manchmal noch einen intensiv schwarzen Streifen im Gelbgrün.

7. Man schüttelt die Lösung kräftig mit Luft: es tritt wieder eine Oxydation ein; der dunkle Streifen verschwindet, es bleibt nur der matte Schatten. Häufig kommt der Streifen gar nicht zum Vorschein.

8. Man setzt zu der soeben erhaltenen Lösung einige Tropfen Schwefelammonium: sogleich erscheinen zwei sehr dunkle Streifen im Grün (vgl. Fig. 201, Nr. 4), die große Ähnlichkeit haben mit den Oxyhämoglobinstreifen. Der nach dem Rot hin gelegene Streifen ist aber ungleich intensiver als der andere, viel mehr, als dies bei den Oxyhämoglobinstreifen der Fall ist. Beide Streifen liegen ferner dem Blau näher. Sie gehören dem reduzierten Hämatin an.

9. Untersuchung eingetrockneter Blutflecke. Von einem mit eingetrocknetem Blute befleckten Stück Leinwand schneidet man einige Streifen ab und erhitzt sie mit Na_2CO_3-Lösung (1 : 10) einige

Zeit. Man gießt etwas von der entstandenen braunen Lösung in ein Reagenzglas und tropft etwas $(NH_4)_2S$ zu. Sofort erscheinen die für das reduzierte Hämatin charakteristischen Streifen (Fig. 201, Nr. 4).

10. Nachweis einer Blutvergiftung durch Kohlenoxyd. Eine Lösung von Ferrotartrat (1 Tl. Eisenvitriol, 1 Tl. Weinsäure und 10 Tle. Wasser) wird mit 0,6 ihres Volumens Ammoniak versetzt.

11. Man tropft von dieser Lösung einige Tropfen in eine sehr verdünnte Lösung von reinem, frischem Blut: die Oxyhämoglobinstreifen verschwinden, und ein sehr verwaschener Streifen im Grün tritt auf.

12. Man gießt von der ursprünglichen Blutlösung etwas in ein Reagenzglas und leitet einige Minuten lang einen Strom von Kohlenoxyd hindurch. Man stellt dies dar, indem man in einem Reagenzglase über kristallisierte Oxalsäure konzentrierte Schwefelsäure gießt und gelinde erwärmt. (Die bei dem Zerfall der Oxalsäure neben dem Kohlenoxyd auftretende Kohlensäure braucht man nicht zu entfernen.)

Die Blutlösung nimmt eine etwas mehr rosafarbene Farbe an.

13. Man gießt zu dieser CO-haltigen Blutlösung etwas von der alkalischen Ferrotartratlösung: die Oxyhämoglobinstreifen verschwinden nicht; dadurch unterscheidet sie sich von der reinen Blutlösung.

d) Summations- und Differenzfarben.

Gebraucht wird: Rotationsapparat; Farbenscheiben; Spektralapparat; Absorptionströge; Kupfersulfatammoniak und Kaliummonochromatlösung, Gummigutt, Indigo, Reibschale. Die S. 324 aufgeführten Lösungen.

Einerseits geben auf der Palette gemischt Gelb und Blau Grün, anderseits sind sie komplementäre Farben, geben also auf der rotierenden Scheibe des Farbenkreisels oder sonst übereinander gelagert Weiß.

Übung 1. Nachweis, daß auf der rotierenden Scheibe Blau und Gelb Weiß geben. Auf irgend eine rotierende Vorrichtung wird eine halb gelb, halb blau gefärbte Scheibe gesteckt und gedreht, der Eindruck ist grau. Bei der Rotation der Scheibe lagern sich auf derselben Netzhautstelle die beiden Farben übereinander, man erhält als Summationsfarbe Weiß[1]).

Übung 2. Nachweis, daß hintereinander geschaltete blaue und gelbe Schichten Grün geben.

1. Man stellt vor den Spalt eines Spektralapparates einen Trog mit Kupfersulfatammoniaklösung. Im Spektrum ist vorhanden Grün, Blau, Violett.

2. Man stellt einen Trog mit Kaliummonochromat vor den Spalt. Im Spektrum ist vorhanden Rot, Gelb, Grün.

---

[1]) Anschließend kann man den Praktikanten mit den anderen Hauptkomplementärfarben Grün und Rot bekannt machen.

3. Man stellt vor den Kaliummonochromattrog denjenigen mit Kupfersulfatammoniak. Es ist nur noch Grün zu sehen, denn von den von der Kupfersulfatlösung durchgelassenen Strahlen läßt die Kaliumchromatlösung nur die grünen hindurch. Man hat eine Differenzfarbe.

4. Man reibt in einer Reibschale gelbes Gummigutt und Berlinerblau zusammen, die Farbe ist grün.

Die Farbe ist hier dadurch bedingt, daß das weiße Licht nacheinander die gelben und blauen Farbkörnchen durchsetzt, man also auch eine Differenzfarbe erhält.

e) Verbindung verschiedener absorbierender Substanzen zur Erzeugung ziemlich homogenen Lichtes.

Schaltet man Tröge gefüllt mit passenden Substanzen in passender Konzentration und passender Schicht dicht hintereinander, so erhält man ziemlich homogenes Licht von der Wellenlänge λ (man nennt solche Vorrichtungen mit Landolt Strahlenfilter).

Beispiele nach Landolt:

Farbe	Dicke der Schicht in mm	Wässerige Lösungen von	g-Substanz in 100 ccm Lösung	Opt. Schwerpunkt in $\mu\mu$	Drehung für 1 mm Quarz
Rot	20	Kristallviolett, 5 BO,	0,005	665,9	16,78°
	20	Kaliummonochromat	10		
Gelb	20	Nickelsulfat, $NiSO_4 + 7$ aq.	30	591,9	21,49°
	15	Kaliummonochromat	10		
	15	Kaliumpermanganat	0,025		
Grün	20	Kupferchlorid, $CuCl_2 + 2$ aq.	60	533,0	26,85°
	20	Kaliummonochromat	10		
Hellblau	20	Doppelgrün, SF	0,02	488,5	32,39°
	20	Kupfersulfat, $CuSO_4 + 5$ a.	15		
Dunkelgrün	20	Kristallviolett, 5 BO	0,005	448,2	39,05°
	20	Kupfersulfat	15		

Übung. Es werden die obigen Lösungen hergestellt und für die Tröge einzeln und bei Hintereinanderschaltung von zwei oder drei derselben die Transmissionsspektra bestimmt.

Bemerkung. Entsprechende Gläser werden von Schott und Genossen in Jena in den Handel gebracht.

8. Untersuchung des Sonnenspektrums.

Gebraucht wird: Heliostat; Spektralapparat; Papptafel; Kurventafel; Vergleichsprisma; Natriumflamme.

Übung. 1. Man leitet das von der Sonne oder dem hellen Himmel kommende Licht durch einen Heliostaten auf den Spalt des Spektralapparates, wobei man es durch ein vorgesetztes Papier ev. abschwächt.

2. Man macht den Spalt eng: man sieht in dem Farbenbande eine Reihe von dunkeln Linien, die „Fraunhoferschen Linien" (Fig. 202), vgl. S. 234.

3. Man bestimmt die Lage derselben auf der Skala in folgender Weise:

Man beleuchtet die Skala, stellt das Fadenkreuz auf die betreffende Linie im Sonnenspektrum, blendet durch ein vor den Spalt gehaltenes Stück Pappe die Sonnenstrahlen ab, liest die Lage des Fadenkreuzes auf der Skala ab und trägt die Punkte in die Kurventafel ein.

Man sieht, daß auf dieselbe Stelle fallen: Linie D und die gelbe Na-Linie; ferner b und die S. 310 beschriebenen Mg-Linien im Grün, sowie die Fraunhoferschen Linien C, F und h und die Wasserstofflinien H_α, H_β, H_γ.

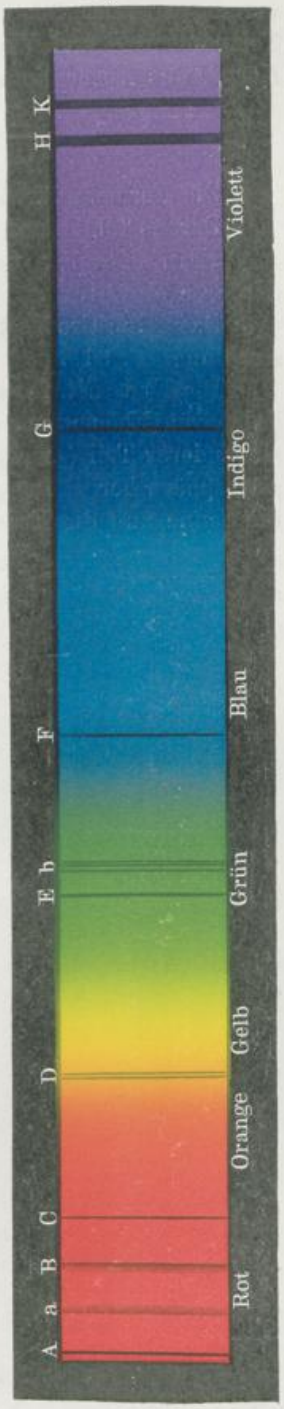
4. Die Koinzidenz der D-Linie und der Na-Linie ist noch mit dem Vergleichsprisma zu konstatieren.

5. Man stellt eine Na-Flamme vor den Spalt, während auf ihn die Sonnenstrahlen treffen. Die D-Linie erscheint viel dunkler als zuvor.

6. Man stellt eine Lithiumflamme vor den Spalt; an der Stelle, wo die rote Li-Linie liegt, erscheint eine dunkle Linie.

Aus solchen Beobachtungen wie 5. und 6. und entsprechenden theoretischen Betrachtungen hat G. Kirchhoff (1859) den Satz abgeleitet:

Fig. 202.



Das Verhältnis des Emissionsvermögens E zum Absorptionsvermögen A ist für alle Körper ein und dieselbe Funktion f von Temperatur T und Wellenlänge λ. Da für einen absolut schwarzen Körper das Absorptionsvermögen gleich 1 ist, so ist:

$$\frac{E}{A} = f(T\lambda) = E_s \text{ (schwarz)}.$$

Die Formeln für die Größe E_s (J) sind S. 297 gegeben.

Daraus folgt dann:

„Ein Körper sendet gerade diejenigen Strahlen aus, die er absorbiert."

Das Kirchhoffsche Gesetz gilt aber nicht für die Lumineszenzstrahlung. S. 313.

Die Fraunhoferschen Linien entsprechen zum Teil Absorptionslinien von Elementen, die in der Sonnenatmosphäre vorhanden sind, ein anderer Teil (so A und B) rührt von der Absorption in der Erdatmosphäre her. Aus dem Auftreten der ersteren schließt man, daß die Sonne und die Erde dieselben Elemente enthalten.