

Spectralanalyse.

Nachdem die Waage durch Lavoisier und seine Zeitgenossen zum wichtigsten Werkzeug für den Chemiker geworden war, erwies sich das Spectroscop etwa achtzig Jahre später in den Händen Bunsen's und Kirchhoffs (1859) als ein nicht minder werthvolles Instrument von fast unbegrenzter Empfindlichkeit. Mit seiner Hilfe wurde die Zahl der chemischen Elemente rasch vervollständigt, so dass mehrere Forscher, auf Grund der fast gleichzeitig mit Einheitlichkeit ermittelten Atomgewichte, das periodische System der Elemente aufstellen und zur allgemeinen Anerkennung bringen konnten. Während so die bisher fraglich gebliebene Einheit der Materie jedem Zweifel entrückt wurde, öffnete die Spectralanalyse zugleich einen neuen Wissenszweig, die astronomische Chemie, indem sie es in vorher nicht geahnter Weise möglich machte, die auf der Erde vorhandenen Elemente auch auf der Sonne und anderen Fixsternen mit vollster Sicherheit nachzuweisen und selbst die physikalische Beschaffenheit dieser Weltkörper, wie auch der bis dahin unverständlichen Nebelflecke zu ergründen.

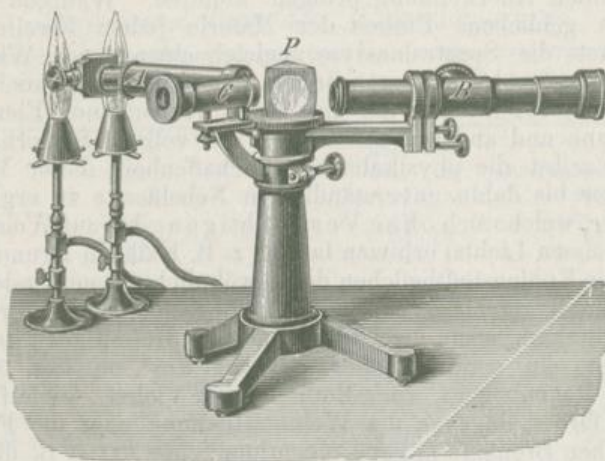
Körper, welche sich ohne Verflüchtigung bis auf Weissglut (Ausstrahlung weissen Lichts) erhitzen lassen, z. B. Kalk im Drummond'schen Kalklicht, die Kohlenstofftheilchen der gewöhnlichen leuchtenden Flamme, Platin im Knallgasgebläse, entsenden Lichtstrahlen jeder Brechbarkeit, und liefern deshalb, wenn ihr Licht durch ein dreiseitiges Flintglasprisma hindurchgeht, ein continuirliches „Spectrum“ mit den sämtlichen Farben des Regenbogens, vom Roth bis zum Violett. Viele flüchtige Substanzen färben dagegen die Weingeistflamme oder die Flamme des Bunsen'schen Brenners in ganz eigenthümlicher Art z. B. die Lithiumsalze roth, die Natriumsalze gelb, die Kaliumsalze violett, die Kalksalze gelbroth, die Baryumsalze grün, wie dies schon seit vielen Decennien bekannt und auch als Hilfsmittel für den Nachweis solcher Körper in Vorschlag gebracht worden war. Lässt man nun das Licht solcher gefärbter Flammen durch ein Prisma hindurchgehen, so erhält man Spectren, welche nur als Bruchstücke des continuirlichen erscheinen, in Form einzelner gefärbter „Spectrallinien“ oder Bänder. So besteht das Spectrum des Lithiums fast nur aus einer scharf hervortretenden rothen Linie neben einer schwächeren gelben, dasjenige des Natriums fast nur aus einer hellleuchtenden gelben, bei starker Vergrösserung getheilt erscheinenden Linie u. s. f. Da jede dieser Linien einem Lichte von ganz bestimmter Brechbarkeit entspricht, nimmt sie stets im Spectrum genau dieselbe relative Stellung ein und hierauf beruht die Möglichkeit, das betreffende Element, wenn es in noch so kleiner Menge vorhanden ist, vermittelst des Spectroscops mit vollster Sicherheit nachzuweisen.

Das Spectroscop, wie man es im Laboratorium zu chemischen Untersuchungen gewöhnlich benutzt (Fig. 124) besteht hauptsächlich aus einem dreiseitigen Flintglasprisma P, welches auf der horizontalen Platte eines massiven Eisentisches befestigt ist. Die Röhre A nimmt durch eine

enge verticale Spaltöffnung das Licht der gefärbten Flamme auf und enthält eine Linse, die den eintretenden Lichtstrahlen parallele Richtung gibt. Nachdem die Strahlen hierauf durch das Prisma P gebrochen worden sind, treten sie in das Beobachtungsrohr B, das eine geeignete Combination von Linse und vergrößernder Loupe enthält: durch letztere, welche sich zur Einstellung des Bildes für jedes Auge mehr oder weniger weit ausziehen lässt, kann man das Spectrum betrachten. Dasselbe ist nichts anderes, als eine Reihe nebeneinander liegender Bilder der erleuchteten verticalen Spaltöffnung.

Um im Spectral-Apparat zwei Spectren über einander betrachten und deren Linien mit einander vergleichen zu können, lässt man nur

Fig. 124.



die eine Hälfte der verticalen Spaltöffnung unbedeckt und stellt die eine Flamme in der Richtung des Rohrs A gerade vor diese Oeffnung, die andere Hälfte des Spalts bedeckt man durch ein kleines spiegelndes Vergleichsprisma, mit Hilfe dessen man diese Spalthälfte durch eine zweite, seitlich vor dem Rohr A stehende Vergleichungsflamme erleuchten kann. Durch die Loupe des Rohrs B sieht man dann zwei Spectren übereinander; sind diese identisch, so liegen die Linien des einen genau in der Verlängerung der Linien des anderen.

Da viele Dämpfe ähnlich gefärbte Linien geben, muss man, um Verwechslungen auszuschliessen, die Lage der einzelnen Linien bestimmen können. Hierzu bedient man sich der Photographie einer gewöhnlichen Millimeterscala (mit etwa 250 mm), auf welcher die Striche durchsichtig erscheinen und der Grund dunkel ist; das photographische Negativ wird in ein drittes am Spectralapparat angebrachtes Rohr C vorne eingesetzt und vermittelt einer besonderen leuchtenden Flamme wird diese Scala erhellt. Durch eine im Rohr C befindliche Linse wird nun das Scalenbild auf die eine Seite des Flintglasprismas P geworfen und tritt bei richtiger Einstellung des Scalenrohrs von hier in das Fern-

rohr B, durch welches man so die Scala zugleich und parallel mit den Spectren erblickt. Diese Scala wird gewöhnlich so eingestellt, dass die gelbe Natriumlinie „D“ beim Theilstrich 50, die rothe Kaliumlinie „ α “ beim Theilstrich 17 liegt; die Lage sämtlicher anderer Linien ist dann gleichfalls fixirt. Zur Vergleichung verschiedener Apparate nimmt man ferner statt der Vergleichungsflamme die dunkeln Linien des Sonnenspectrums zu Hilfe und ganz genaue Angaben macht man, indem man die Wellenlänge der Linien in Milliontel Millimetern angibt.

Will man recht breite, auseinandergezogene Spectren erhalten, so lässt man das Licht nicht nur durch ein, sondern durch mehrere Prismen hindurchgehen.

Statt der geknickten Spectralapparate bedient man sich oft, namentlich bei Beobachtung entfernterer Leuchtobjecte, der Spectroscope mit gerader Durchsicht (*à vision directe*), die mit Hilfe eines Systems von Crown- und Flintglasprismen so construirt sind, dass durch sie die Spectra ohne schliessliche Ablenkung in der Richtung des leuchtenden Gegenstandes gesehen werden (Fig. 125).



Fig. 125.

Man kann die Spectren nicht nur direct durch das Beobachtungsrohr betrachten, sondern auch vermittelt sehr einfacher Hilfsvorrichtungen auf einen weissen Schirm projiciren zur Besichtigung für ein grösseres Auditorium; ferner lassen sich dieselben auf einer photographischen Platte aufnehmen, worauf die genaueste Methode ihrer Aufzeichnung beruht.

Die Spectren der Alkali- und Erdalkalimetalle vermag man schon dann leicht zu beobachten, wenn man ihre Salze, besonders die Chloride, an das gebogene Ende eines Platindrahts anschmilzt und eine solche Perle in die nichtleuchtende Gas- oder Weingeistlampe einführt. In der Regel wird durch den glühenden Kohlenstoff der Flamme das Salz zu Metall reducirt, und man sieht das Spectrum des letzteren; schwerer zersetzliche Salze geben mitunter Spectren, welche sich von denen der freien Metalle unterscheiden. — Die Spectren der meisten Metalle kann man aber in Folge der Schwerflüchtigkeit derselben in der gewöhnlichen Flamme nicht beobachten; lässt man jedoch mit Hilfe eines starken Inductionsapparats den elektrischen Funken zwischen Stücken dieser Metalle, oder zwischen Kohlenelektroden, die mit den betreffenden Metallsalzen imprägnirt sind, überspringen, so verflüchtigen sich auch solche Metalle (z. B. Eisen, Gold, Platin) und man erhält mit dem Spectroscop die für sie charakteristischen Linien. Mitunter sind dieselben äusserst zahlreich.

Während die Metalle und der Wasserstoff Spectren geben, die aus scharf begrenzten Linien gebildet und von Temperaturänderungen fast nicht berührt werden, erhält man für die Metalloide, wie Stickstoff und Sauerstoff, schon bei relativ niedrigen Hitzegraden Spectra, die aus

breiten Streifen oder Bändern bestehen; bei höherer Temperatur verwandeln sich dieselben indessen gleichfalls in Linienspectren. Diese Spectren gasförmiger Substanzen lassen sich unschwer mit Hilfe der Geisslerschen Röhren beobachten, in denen sich sehr verdünnte Gase befinden, welche durch den Inductionsstrom leuchtend werden.

Sehr bald nach Ausarbeitung der spectralanalytischen Methode entdeckte Bunsen das Cäsium und Rubidium, und an diese schlossen sich durch die Bemühungen mehrerer Forscher noch das Thallium, Indium, Gallium, Scandium, Germanium, sowie verschiedene andere, vorläufig nur unvollständig charakterisirte Elemente an.

Für den qualitativen Nachweis dieser Elemente wie auch der schon früher bekannten Alkalien und Erdalkalien wird das Spectroscop im Laboratorium stets benutzt. Nach Bunsen und Kirchhoff lässt sich durch die Spectralreaction von Natrium noch ein Dreimilliontel eines Milligramms seiner Salze, vom Lithium noch ein Hunderttausendstel Milligramm seines Carbonats mit Sicherheit nachweisen; weniger empfindlich ist die Reaction für das Kalium, doch vermag man auch von dessen Salzen (beispielsweise dem Chlorat, indem man dasselbe mit Milchzucker verpufft) noch ein Tausendstel Milligramm zu erkennen. Von besonderer Wichtigkeit ist ferner, dass die Gegenwart irgend eines weiteren Salzes im einzelnen Falle die Erscheinung nicht verhindert und deren Empfindlichkeit nicht beeinträchtigt, indem man dann die einzelnen Linien, wie etwa diejenige des Natriums und Lithiums, im Spectrum sehr schön neben einander wahrnimmt.

Wie aus der beigefügten **Spectraltafel** ersichtlich ist, zeigen Natrium- und Lithiumdampf die schon oben erwähnten gelben, resp. rothen Linien, das Spectrum des Kaliums besteht namentlich aus einer rothen, sowie einer violetten Linie, und violette, resp. blaue Linien sind auch für Rubidium und Caesium besonders charakteristisch und haben deren Entdeckung ermöglicht. Etwas verwickelter sind die Spectren des Calciums, Strontiums und Baryums.

Innerhalb der verschiedenen Gruppen von Elementen nimmt man Beziehungen zwischen dem steigenden Atomgewichte und der Lage der Spectrallinien sehr deutlich wahr, z. B. für die Linien des Kaliums, Rubidiums und Caesiums; des Calciums, Strontiums und Baryums; des Galliums, Indiums und Thalliums; für diese Gruppen ähnlicher Elemente rücken besonders hervortretende Spectrallinien von der rechten, violetten Seite des Spectrums mehr nach der linken, rothen hinüber. Man sieht hieraus, dass auch die Spectren, wie alle übrigen Eigenschaften, als eine periodische Function des Atomgewichts der Elemente aufgefasst werden können. In Folge dessen kann man aus den vorgenannten und anderen Combinationen zutreffende Schlüsse auf die Lage der Spectren weiterer Elemente ziehen.

Alle diese leuchtenden farbigen Spectren, welche von glühenden Gasen ausgesandt werden, bezeichnet man als Emissionsspectren; dieselben sind, wie gezeigt wurde, entweder continuirlich oder discontinuירlich. Dunkle Zwischenräume, wie sie sich in einem discontinuירlichen Spectrum befinden, lassen sich nun auch in einem continuירlichen Spectrum künstlich hervorbringen, wenn man dessen Strahlen durch

einen durchsichtigen, gefärbten oder auch farblosen Körper hindurchgehen lässt, der einzelne Farben des Spectrums absorbirt, so dass dieselben ausgelöscht werden und an ihre Stelle dunkle Linien oder Bänder treten.

Bringt man in den Weg eines continuirlichen Spectrums oder des Lichts, wie dasselbe von weissglühenden Körpern geliefert wird, ein Gefäss mit violettem Joddampf oder rothem Stickstoffperoxyd u. s. w., dann zeigt das Spectrum nach dem Durchgang durch diese Gase eine grosse Anzahl von dunkeln Linien; oft um so mehr, je höher die Temperatur der Gase ist. Solche Absorptionsstreifen oder Absorptionsspectren werden auch von anscheinend farblosen durchsichtigen Körper geliefert, wie von Lösungen der Erbium- und Didymsalze, oder von hinlänglich dicken Schichten des Meerwassers und der atmosphärischen Luft. Ganz eigenthümliche Absorptionsstreifen erhält man durch glühende Dämpfe oder Gase, indem dieselben genau das nämliche Licht absorbiren, welches sie aussenden; es erklärt sich dies aus dem von Kirchhoff entwickelten optischen Satze, wonach das Verhältniss zwischen dem Emissions- und dem Absorptionsvermögen für alle Körper (jede Art von Strahlen) bei derselben Temperatur das gleiche ist. Lässt man ein stark leuchtendes weisses Licht, das ein continuirliches Spectrum geben würde, durch eine gelbe Natriumflamme hindurchgehen, so bemerkt man bei der Berücksichtigung des Spectrums genau an der Stelle, welche der gelben Natriumlinie zukommt, nicht diese, sondern statt dessen eine dunkle Linie. Man sieht dergestalt nicht mehr das Emissions-, sondern das Absorptionsspectrum des Natriumdampfes. Solche „umgekehrte Spectra“ lassen sich auch mit den übrigen Metallen dadurch erzielen, dass man vor eine weissglühende Lichtquelle die Dämpfe dieser Metalle bringt und das durch die letzteren hindurchgegangene Licht spectroscopisch untersucht. Gerade so wie man die Emissionsspectren eines Dampfgemisches nebeneinander beobachten kann, sieht man auch die Absorptionsspectren vieler Metalldämpfe gegebenen Falls gleichzeitig nebeneinander.

Schon seit geraumer Zeit wusste man (Wollaston), dass das Sonnenspectrum nicht continuirlich ist, wie ein solches irgend welcher fester oder flüssiger weissglühender Körper, dass dasselbe vielmehr durch eine grosse Zahl feiner, schwarzer Linien unterbrochen wird, die man die Fraunhofer'schen nannte, ohne sich von der Ursache ihrer Entstehung Rechenschaft geben zu können. Kirchhoff wies im Einklang mit dem Vorstehenden 1859 nach, dass diese schwarzen Linien nichts anderes sind, als die Absorptionsspectren der Metalldämpfe, welche sich in einer gasförmigen äusseren, glühenden Hülle der Sonne vorfinden, während deren Kern durch eine feste oder flüssige, sehr stark weissglühende Masse gebildet wird; mit den Spectrallinien der auf der Erde befindlichen Elemente stimmen diese Fraunhofer'schen Linien auf das allerschärfste überein. Es gibt sonach in der Sonne dieselben chemischen Elemente, wie auf der Erde; für das Eisen allein, dessen Spectrallinien sehr zahlreich sind, ist dies durch die Coincidenz von etwa 450 Fraunhofer'schen Linien mit den im elektrischen Flammbogen künstlich erzeugten Eisenlinien erwiesen. Von anderen wichtigeren Elementen hat man in dieser Weise in der Sonne u. a. festgestellt: Natrium, Kalium, Magnesium, Calcium, Strontium, Baryum, Aluminium, Kobalt, Nickel,

Chrom, Mangan, Zink, Cadmium, Kupfer, Blei und besonders auch Wasserstoff (vgl. die Tabelle der chemischen Grundstoffe auf S. 9). Hierzu sei bemerkt, dass man in den Meteoriten die folgenden einfachen Stoffe aufgefunden hat: O, H, S, P, C, Si, Na, K, Li, Mg, Ca, Al, Mn, Fe, Cr, Ni, Co, Cu, Sn, Ti.

Weitergehende Aufschlüsse über die Bewegungsart der Atome und über deren Wesen sind mit der Zeit von der Spectralanalyse zu erwarten. Eine Formel $\lambda^{-1} = A - Bm^{-2} - Cm^{-2}$ zur Berechnung des reciproken Werths der Wellenlänge λ (der Schwingungszahl) für die Spectrallinien der verschiedenen Elemente wurde von Kaiser und Runge vorgeschlagen; eine mit der obigen Formel zusammenhängende ähnliche Formel gestattete die Wellenlängen des Wasserstoffspectrums auf's Genaueste zu berechnen.

Man hat mit Hilfe der Spectralanalyse nicht nur die chemische, sondern auch die physikalische Beschaffenheit der Sonne in weitgehender Weise erforschen können und dasselbe ist auch für andere Fixsterne der Fall gewesen. Dabei hat man immer wieder die auf der Erde vorhandenen Elemente, jedoch nicht stets die gleichen Gruppen derselben, wiedergefunden.

Aber auch für die Auffindung und Erforschung noch unbekannter Gase gewinnt neuesterdinge die Spectralanalyse eine weitgehende Bedeutung. Beim Studium des durch seine grosse Indifferenz in chemischer Hinsicht merkwürdigen Argon's (S. 52) ist man bisher im Wesentlichen auf dessen Spectrum angewiesen und auch das noch in mehrfacher Beziehung räthselhafte Helium (S. 53) hätte ohne die Hilfe der Spectralanalyse weder entdeckt noch untersucht werden können.

Auch aus anderen Mineralien scheinen sich Gase mit weiteren Spectrallinien isoliren zu lassen, die vorher nur auf der Sonne und den Sternen durch das Spectroskop gesehen worden sind, so dass es sich möglicherweise hier um eine ganz neue Gruppe von Gasen handelt, deren Natur noch zu ermitteln bleibt. Vielleicht sind dieselben dazu bestimmt, die bisherigen Lücken in Gruppe 8 des periodischen Systems, z. B. neben Chlor, auszufüllen; vielleicht stellen sich dieselben neben den Wasserstoff. Man darf den Endergebnissen der augenblicklich in dieser Richtung unternommenen Arbeiten mit Spannung entgegensehen.

Die Nebelflecken, deren Natur gleichfalls räthselhaft war, geben im Spectroskop keine Absorptionsspectren, sondern nur helle Linien und bestehen hiernach aus glühenden, noch nicht verdichteten Dampfmassen.

Selbst die Bewegungen der Fixsterne im Raume gestattet die Spectralanalyse zu messen, indem die Spectrallinien dieser Weltkörper sich von ihrer sonst festen Lage im Spectrum in ein oder dem anderen Sinne verschieben, je nachdem die Sterne sich von uns mit grösserer oder geringerer Geschwindigkeit entfernen, oder umgekehrt sich uns nähern. Auch die Bewegungen in der Sonnenphotosphäre, die Wirbelstürme und Eruptionen derselben, vermag man in gleicher Weise auf's Genaueste zu verfolgen. Die Bedeutung der Spectralanalyse reicht sonach über das engere Gebiet der Chemie weit hinaus.