



Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie

Qualitative Analyse

Treadwell, Frederick P.

Leipzig [u.a.], 1948

Spektralanalyse

[urn:nbn:de:hbz:466:1-94840](https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:hbz:466:1-94840)

Wenn die Menge der Erdalkalikarbonate genügend groß war, so führt man noch Kontrollprüfungen in folgender Weise aus.

Prüfung auf Barium: 1 ccm der neutralen Chloridlösung der Erdalkalien wird mit 10 ccm $\frac{1}{10}$ n. Natriumchromatlösung versetzt. Ein gelber Niederschlag, der auf Zusatz von 2 ccm 2 n. Essigsäure unverändert bleibt, zeigt Barium an. Teilweise Auflösung des Niederschlages in der Essigsäure deutet auf Strontium.

Prüfung auf Strontium: 1 ccm der neutralen Chloridlösung der Erdalkalien wird mit 20 ccm $\frac{1}{10}$ n Natriumchromat versetzt, wobei ein Überschuß zugegen sein soll. Man kocht auf, um den Niederschlag besser filtrierbar zu machen. Nach dem Erkalten wird filtriert und dem Filtrat ein gleiches Volumen Alkohol zugesetzt. Eine deutliche Trübung zeigt Strontium an. In Abwesenheit von Barium kann mit $\frac{1}{50}$ n. H_2SO_4 auf Strontium geprüft werden, wobei ein weißer Niederschlag von $SrSO_4$ entsteht.

Prüfung auf Calcium: Man versetzt die neutrale Chloridlösung der Erdalkalien mit 10 ccm $\frac{1}{100}$ n. Natriumfluoridlösung oder einer gesättigten Lösung von Bariumfluorid. Bei Gegenwart von Calcium entsteht eine weiße Trübung von Calciumfluorid.

Beim Glühen der reinen Erdalkalikarbonate in einem Porzellantiegel über einem normalen Bunsenbrenner reicht die Temperatur zur weitgehenden Spaltung des $CaCO_3$ in $CaO + CO_2$ aus, während die Carbonate von Strontium und Barium noch nicht zersetzt werden.¹⁾ In Wasser suspendiert, gibt dann der Niederschlag eine intensiv alkalische Reaktion mit Phenolphthalein. Da jedoch die im Gange der Analyse erhaltenen Erdalkalikarbonate fast immer Spuren von Alkalikarbonaten enthalten, besitzt diese elegante Methode nur eine beschränkte Verwendungsmöglichkeit.

Spuren von Alkalien und alkalischen Erden weist man am besten mit dem Spektroskop nach.

Spektralanalyse.

Gase und Dämpfe, welche zur Lichtemission angeregt werden, strahlen ein charakteristisches Licht aus. So lassen sich z. B. Natriumsalze an der intensiven Gelbfärbung, Kaliumsalze an der Violettfärbung, die sie der Bunsenflamme erteilen, schon mit bloßem Auge erkennen. Durch Bestimmung der Farben des ausgesandten Lichtes nach ihren Wellenlängen läßt sich die Methode außerordentlich verfeinern; sie gestattet dann auch die qualitative Untersuchung von leuchtenden Gasgemischen. Die spektralanalytische Untersuchung beruht auf folgendem Prinzip:

¹⁾ Raikow, Chem. Ztg. 40, 781 (1911).

Wird ein Strahl weißen Lichtes durch ein Glasprisma abgelenkt, so wird es dabei zugleich in seine Farben zerlegt, die nun auf einem Schirm aufgefangan werden können, wie Fig. 5 andeutet. Auf diese Weise erhält man das Spektrum des Sonnenlichtes in der Form der kontinuierlichen Farbenübergänge von rot über orange, gelb, grün, blau, indigo, bis zum Violett, wie wir sie vom Regenbogen her kennen. Das Licht von festen und flüssigen glühenden Stoffen zeigt allgemein ein derartiges kontinuierliches Spektrum. Im Gegen-

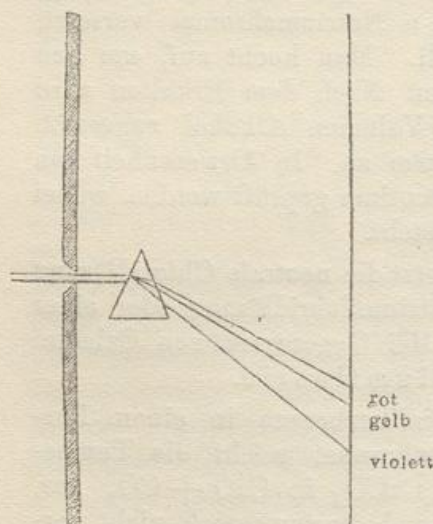


Fig. 5.

satz dazu beobachtet man bei den leuchtenden Gasen und Dämpfen ein diskontinuierliches Spektrum, welches aus einzelnen scharf begrenzten Linien von bestimmter Wellenlänge besteht.

Die meisten durchsichtigen Körper brechen die Lichtstrahlen um so mehr, je größer deren Schwingungszahl ist. Es werden also die violetten Strahlen am stärksten, die roten Strahlen am wenigsten abgelenkt (normale Dispersion.) Der Grad der Farbenzerstreuung, das heißt die Länge des resultierenden Spektrums, bestimmt das Unterscheidungsvermögen oder Auflösungsvermögen des Spektroskops. Bei gegebenem Strahlengang hängt die Dispersion noch vom Material des Prismas ab. So wird das weiße

Sonnenlicht von Flintglas etwa doppelt so stark wie von Crown Glas und etwa dreimal so stark wie von Wasser zerstreut. Nicht nur die totale Größe der Dispersion (gemessen durch die Differenz $n_v - n_r$ der Brechungsexponenten der äußersten violetten und roten Strahlen) hängt vom Material der brechenden Kante ab, sondern auch der Brechungsexponent irgend einer dazwischenliegenden Wellenlänge. Um also die Wellenlänge des Lichtes an irgend einer Stelle des Prismenspektrums zu bestimmen, ist eine Eichung mit Strahlen von bekannter Wellenlänge erforderlich.

Während in der spektroskopischen Forschung die Messung der Linien auf $\frac{1}{100}$ Angström-Einheiten und noch genauer üblich ist, kann man sich bei einfachen spektralanalytischen Untersuchungen, wie z. B. der Prüfung von analytischen Niederschlägen in der Bunsenflamme wegen der Einfachheit der in Betracht kommenden Spektren gewöhnlich mit einer ganz rohen Messung auf wenige Angström-Einheiten begnügen, um den Ursprung einer Linie zu ermitteln.

1 Angström-Einheit = $1 \text{ \AA} = 10^{-7} \text{ mm}$. Wo weniger genaue Angaben ausreichen, ist es bequemer, die Wellenlängen im $\mu\mu = 10^{-6} \text{ mm}$ anzugeben. Wir werden uns daher dieses Maßes bedienen.

Die Lage einer Spektrallinie wird theoretisch durch ihre Schwingungszahl ν pro Sekunde bestimmt. Man benützt jedoch in der praktischen Spektroskopie statt dessen meist die Wellenlänge λ , weil diese direkt meßbar ist. Mit der Schwingungszahl ν ist die Wellenlänge λ eines Lichtstrahles durch die Beziehung $\nu \cdot \lambda = c = 3 \cdot 10^{10} \text{ cm}$ verknüpft. Das Produkt $\nu \cdot \lambda$ stellt also den Weg des Lichtes pro Sekunde dar.

Statt der Schwingungszahl pro Sekunde wird vielfach die Wellenzahl $\nu = \frac{1}{\lambda}$ verwendet. Das ist die Anzahl Wellenlängen pro cm Lichtweg

*r
nii*

Das Spektrum.

Von den längsten beobachteten ultraroten Strahlen von ca. 0.3 mm Wellenlänge erstreckt sich das erforschte Spektrum fast ohne Lücken durch das ultrarote Gebiet ($3 \cdot 10^{-2} - 8 \cdot 10^{-5} \text{ cm}$), das sichtbare Gebiet ($8 \cdot 10^{-5} - 4 \cdot 10^{-5}$), das ultraviolette Gebiet ($4 \cdot 10^{-5} - 1.5 \cdot 10^{-6}$), das Gebiet der Röntgenstrahlen ($7 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-9}$), bis endlich zu den kürzesten γ -Strahlen des Radiums C von $7 \cdot 10^{-10} \text{ cm}$ Wellenlänge.

Als Indikator für die dem Auge noch nicht sichtbaren ultraroten Strahlen kommen Energiemessungen in Betracht, z. B. mit einem Radiomikrometer. Von 10^{-4} cm Wellenlänge ab kann die photographische Platte durch besondere Sensibilisierung verwendbar gemacht werden. Linsen und Prismen müssen für diesen Strahlenbereich z. B. aus Flußpat und Steinsalz hergestellt sein, um die nötige Durchlässigkeit zu gewährleisten. Die Spektrallinien dieses Gebietes haben ihre Quelle in den verschiedenen Schwingungszuständen der Moleküle und Radikale.

Das dem Auge sichtbare Gebiet, welches sich etwa von 800–400 $\mu\mu$ erstreckt, ist wegen seiner leichten Zugänglichkeit für die Beobachtung dem praktischen Analytiker besonders wichtig. Die Spektrallinien dieses Gebietes rühren von den Energieänderungen der Valenzelektronen der strahlenden Atome her; sie sind für dieselben charakteristisch und können infolgedessen zum Nachweis der betreffenden Atome dienen.

Zur bequemen Orientierung im sichtbaren Spektrum empfiehlt es sich, die wichtigsten Farbtöne durch ihre Spektralgebiete zu bezeichnen, wenn auch eine scharfe Abgrenzung wegen der kontinuierlichen Farbübergänge natürlich nicht möglich ist. Vergleiche die folgende Tabelle:

Spektralgebiet in $\mu\mu$	723—629 — 585 — 575 — 485 — 455 — 424—397						
Farbe des Spek- trums	rot	orange	gelb	grün	blau	indigo	violett
Farbton einer Lö- sung, welche das obenverzeichnete Spektralgebiet absorbiert	grün	blau	violett	rot	gelb- rot	orange	gelb

Das ultraviolette Spektrum ist ebenso wie das ultrarote dem Auge unsichtbar. Als Indikator für diese Strahlung kommt vor allem die photographische Platte in Betracht, welche für dieses Gebiet noch besonders sensibilisiert werden kann durch eine Behandlung mit Öl. Da Crown- und Flintglas die Strahlung von 300 resp. 320 $\mu\mu$ an absorbieren, verwendet man im ultravioletten Teile des Spektrums eine Quarzoptik, welche noch bis 200 $\mu\mu$ gut durchlässig ist. Als Quelle dieser Strahlen kommen, wie im sichtbaren Teile, die Energieänderungen der Valenzelektronen in Betracht. Im ultravioletten Gebiet weisen die Serienspektren eine Häufung ihrer Linien auf. Dieses Gebiet ist infolgedessen viel linienreicher als der sichtbare Teil.

Emission und Absorption des Lichtes nach der Theorie von N. Bohr.

Nach der Theorie von Bohr kann ein Atom oder Molekül über seinen normalen Zustand hinaus Energie aufnehmen, und zwar in spontanen Elementarprozessen von nicht näher bekannter Natur. Man hat sich vorzustellen, daß die Energie hierbei in diskreten Quanten von ganz bestimmter Größe aufgenommen wird. Für ein Molekül kann die Folge solcher Energieaufnahme z. B. eine sprunghafte Änderung seines Rotationszustandes oder seiner Konfiguration sein, für ein Atom die Verlagerung eines Elektrons auf eine, um das aufgenommene Quantum energiereichere Bahn.

Bohr nimmt nun weiter an, daß die angeregten Atome, wiederum durch sprunghafte Änderungen, in ihren Normalzustand zurückkehren können. Dabei wird die freiwerdende Energie als monochromatisches Licht emittiert, dessen Frequenz dem Energiesprung proportional ist.

Bezeichnen wir den Energie-Inhalt eines Atoms im angeregten Zustand mit W_a und in seinem Normalzustand mit W_n , so gilt nach Bohr für die ausgesandte Strahlung die folgende Frequenzbedingung:

$$W_a - W_n = h \cdot \nu; \nu = \frac{W_a - W_n}{h} \dots \dots \dots 1)$$

Die Konstante $h = 6.54 \cdot 10^{-27}$ erg sec. ist das von M. Planck entdeckte elementare Wirkungsquantum, eine universelle Energiekonstante.

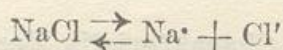
Unter einer Spektralserie eines Atoms versteht man die sämtlichen Spektrallinien, die beim direkten Übergang des Atoms aus seinen Anregungszuständen in einen bestimmten Endzustand ausgesandt werden. Man sieht aus Gl. 1, daß jede solche Serie im kurzwelligen Gebiet einer Grenze zustrebt. Die Grenzfrequenz wird nämlich emittiert von Elektronensprüngen, bei denen W_n neben W_a vernachlässigt werden kann. Für die Frequenz der Seriengrenze gilt daher die Beziehung

$$\nu = \frac{W_a}{h} \dots \dots \dots 2)$$

Dies entspricht dem Übergang eines Elektrons in seinen Normalzustand von Bahnen aus, wo es nicht mehr im Anziehungsbereich des Atomkerns war.

Intensität der Spektrallinien. Die Helligkeit einer Spektrallinie ist bestimmt durch die Häufigkeit, mit welcher die Emission der Linie in der Volumeneinheit des angeregten Gases zu stande kommt.

Wir wollen die Verhältnisse etwas genauer am Beispiel der Natriumflamme betrachten. Wird Natriumchlorid in der gewöhnlichen Bunsenflamme verdampft, so findet eine minimale Dissoziation in die Ionen statt nach der Gleichung



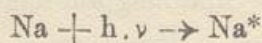
Wenn nun das Na-Ion, statt sich wieder mit Cl-Ion zu vereinigen, ein freies Elektron einfängt und in ein neutrales Natriumatom übergeht:



so kann durch diesen Vorgang jede Linie des Natriumbogenspektrums angeregt werden.

Viel wahrscheinlicher ist es jedoch, daß die freien Natrium-atome in der Flamme eine Anregung erfahren in dem Sinne, daß

ihr Valenzelektron auf die nächst höhere Quantenbahn gehoben wird. Dies kann in folgender Weise ausgedrückt werden:



Bei der Rückkehr des angeregten Natriumatoms Na^* in seinen Normalzustand Na wird die freiwerdende Energie in der Form des Lichtquants $h\nu$ von der Frequenz ν der gelben D-Linie emittiert.

Wenn Natriumchlorid in einer Bunsenflamme verdampft wird, so erreichen die freien Natriumatome, welche durch gewöhnliche thermische Dissoziation des dampfförmigen Kochsalzes gebildet werden, einen Druck von ca. 10^{-6} mm Hg. Bei der Temperatur der Bunsenflamme von ca. 1800°C ist, wie eine einfache Rechnung lehrt¹⁾, nur der äußerst kleine Bruchteil von $5 \cdot 10^{-6}$ der freien Natriumatome im angeregten Zustand vorhanden. Nun hat Zahn²⁾ festgestellt, daß in einer Bunsenflamme, die mit NaCl gespiesen wird, jedes vorhandene Natriumatom pro Sekunde etwa 2000 Quanten D-Strahlung aussendet. Jedes dieser Lichtquanten kann nach Foote und Mohler³⁾ nun in der Flamme einen mittleren Weg von 300 cm zurücklegen, ehe es auf ein Natriumatom stößt, von dem es wieder absorbiert werden kann. Die Wahrscheinlichkeit dafür, daß die ausgesandten Lichtquanten in der Flamme selbst wieder absorbiert werden, ist also wegen des äußerst kleinen Metaldampfdruckes in der Bunsenflamme außerordentlich klein, im Gegensatz zu den Verhältnissen im Lichtbogen. In konzentrierterem Natriumdampf wird die gelbe D-Linie, ebenso wie die übrigen Glieder dieser Spektralserie, sehr vollständig absorbiert.⁴⁾

Erzeugt man daher das Spektrum von weißem Lichte, nachdem es einen Metaldampf passiert hat, so erhält man jetzt das Spektrum des Metaldampfes in Absorption: In dem kontinuierlichen Spektrum der Lichtquelle ist jetzt das Spektrum des Metaldampfes in dunkeln Linien zu sehen. Für den Analytiker sind die Absorptionsspektren gefärbter Lösungen von besonderer Wichtigkeit.

Allgemeine Charakteristik der Spektren.

Ein ausgesprochener Seriencharakter zeigt sich vor allem in den Spektren von den Elementen der ersten drei Vertikalreihen des periodischen Systems, während bei den Elementen der vierten bis sechsten Reihe nur einzelne Serienzusammenhänge nachweisbar sind. Die Linienzahl der Funkenspektren nimmt mit der Komplikation des Atombaus zu. Sehr groß ist sie bei den Triadenmetallen. Das äußerst

¹⁾ Vgl. Foote and Mohler, The Origin of Spectra, S. 164.

²⁾ Verh. Physik. Ges. 15, 1203 (1913).

³⁾ l. c.

⁴⁾ Vgl. Foote and Mohler l. c., S. 80 A.

linienreiche Spektrum des Eisens dient denn auch häufig als Vergleichsmaßstab bei spektrographischen Aufnahmen.

Der ähnliche Bau der Alkali- respektive Erdalkalispektren unter sich weist darauf hin, daß die erzeugenden Vorgänge an der Peripherie der Atome gelegen sein müssen. Es ist ja wohl auch kein Zufall, daß wir mit unserer Netzhaut insbesondere solche Lichtquanten wahrnehmen, die im Energiebereich der gewöhnlichen chemischen Reaktionen liegen.

Flammenspektren.

In der Bunsenflamme geben die Alkalisalze im wesentlichen Ein-Linienspektren. Wenn die zweite Linie der Serie sichtbar ist, so erscheint sie sehr viel schwächer als die erste.

Um gibt man einen Bunsenbrenner mit einem Wärmeschutz, nach dem Vorschlag von McLennan und Thomson,¹⁾ so wird die Temperatur hoch genug, um die Metalle der zweiten Gruppe langsam zu verdampfen und zur Lichtemission anzuregen. Dabei können die folgenden Linien photographiert werden: Mg 457.1; Ca 422.7; Zn 307.6; Sr 460.7; Ba 553.5; Cd 326.1; Hg 253.7. Diese Linien²⁾ entsprechen dem Hub von einem Valenzelektron des Metallatoms auf die nächst höhere Quantenbahn. (Es sind also die Linien, die den Resonanzpotentialen dieser Metalle entsprechen.) In der Bunsenflamme geben die Erdalkalisalze neben 1—2 Metalllinien, eine Anzahl von anfänglich veränderlichen Banden, welche von dem ursprünglichen Salzmolekül oder dem in der Flamme gebildeten Oxyd herrühren. Ein Erdalkalihalogenuid zeigt infolgedessen im Spektrum verschiedene Banden je nach der Wahl des Halogenids. Für den Nachweis sind daher die unveränderlichen Metalllinien besonders wichtig.

Funkenspektren.

Die viel höhere Temperatur, welche wir im Vergleich zur Gasflamme im Funken erreichen können, ermöglicht es, eine große Zahl von Emissionsspektren zu erzeugen, die mit der Flamme nicht mehr erhalten werden.

Für die Spektralanalyse ist es nun von größter Bedeutung, daß die anregende Kraft des Funkens in weiten Grenzen variiert werden kann durch Einschalten von Kapazität und Selbstinduktion in den Stromkreis der Funkenstrecke. Es lassen sich drei Stadien des Funkens unterscheiden: 1. Die diskontinuierlichen Entladungen, welche nur das Luftspektrum hervorbringen; 2. die Entladungen, welche die heißesten Metalllinien in der Elektrodennähe hervorbringen; 3. die Aureole, in welcher die relativ kalten Metalllinien erzeugt werden.

¹⁾ Proc. Roy Soc. 92, 584 (1916).

²⁾ In $\mu\mu = 10^{-6}$ mm angegeben.

Geht man von der typischen diskontinuierlichen Funkenentladung aus und vermehrt allmählich die Selbstinduktion des Kreises, so vermindert sich zunächst das Luftspektrum, dann dasjenige der metalloiden Verunreinigungen der Elektroden. Schließlich verschwinden auch die heißen oder kurzdauernden Metalllinien, bis das Spektrum schließlich ganz dem Bogenspektrum gleicht und vorwiegend die kalten Metalllinien zeigt, das sind die „persistant lines“ von Lockyer der die „raies ultimes“ von de Gramont. In neuerer Zeit hat de Gramont die Spektren zahlreicher Elemente bei systematischer Variation der Funkenwirkung untersucht. Auf diese Weise wird es möglich, aus der Intensität und Ausdauer der Linien von solchen Elementen, die als kleine Verunreinigungen in den Elektroden enthalten sind, zu quantitativen Schätzungen zu gelangen, sofern man Vergleiche anstellen kann mit Elektroden von bekannter Zusammensetzung. Von W. F. Meggers, C. C. Kiess und F. I. Stimson sind in neuester Zeit sehr interessante Bestimmungsmethoden der Verunreinigungen von Zinn, Gold und Platin auf dieser Grundlage ausgearbeitet worden.¹⁾ Die erforderliche Apparatur bleibt freilich noch so kostspielig, daß sie bei uns nur von großen Laboratorien wird angeschafft werden können. Für die Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden.

Praxis der einfachsten spektroanalytischen Prüfungen.

Der praktische Analytiker hat häufig einfache spektralanalytische Prüfungen auszuführen; in erster Linie die Beobachtung der Flammen-

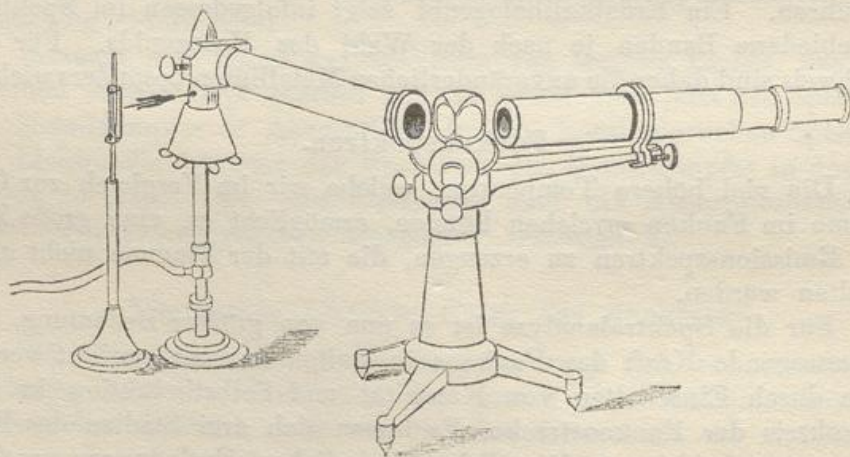


Fig. 6.

¹⁾ Scient. Paper, No. 444, U. S. A. Bureau of Standards (1922). Für weitere Information siehe die wertvollen Angaben in H. Lundegårdh: Die quantitative Spektralanalyse der Elemente (1929).

spektren im sichtbaren Gebiet. Dazu eignet sich das von Bunsen und Kirchhoff (1865) angegebene Spektroskop. In Fig. 6 ist dasselbe in der Ansicht, in Fig. 7 im Durchschnitt dargestellt.

Der zu prüfende Körper wird bei *A* in Form einer an einem Platindraht befindlichen Perle in der nicht leuchtenden Gasflamme

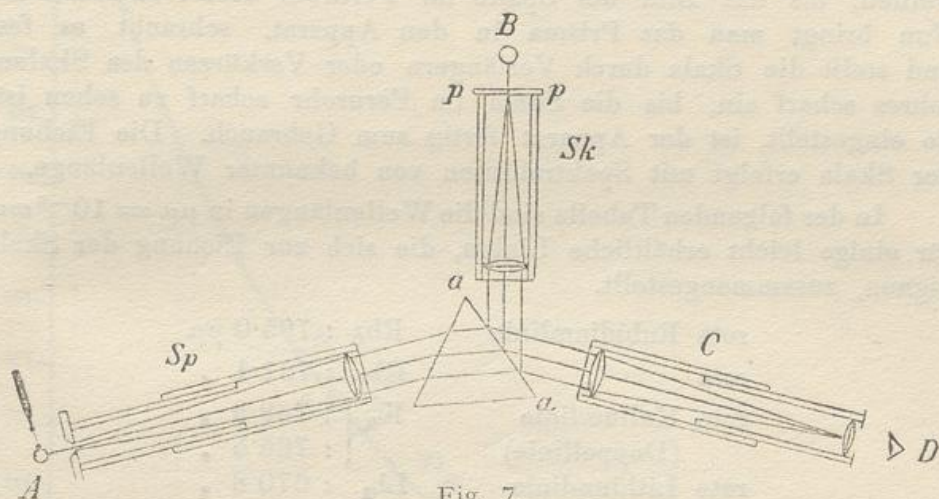


Fig. 7.

verflüchtigt.¹⁾ Das ausgestrahlte Licht gelangt durch die Spalte des Spaltrohres (Colimator) *Sp* auf das Prisma, wird dort gebrochen und gelangt durch das Fernrohr *C* in das Auge des Beobachters bei *D*. Auf der Glasplatte *pp* des Skalenrohres *Sk* ist eine Skala angebracht, welche durch eine kleine Flamme bei *B* beleuchtet wird. Das Skalenrohr ist so gegen die Fläche *aa* des Prismas geneigt, daß die von der Skala kommenden Strahlen an der Prismenfläche total reflektiert und mit den zu untersuchenden Strahlen in das Auge des Beobachters gelangen, so daß dieser die einzelnen Linien an bestimmter Stelle der Skala sieht.

Um scharf beobachten zu können, müssen die Strahlen parallel aus dem

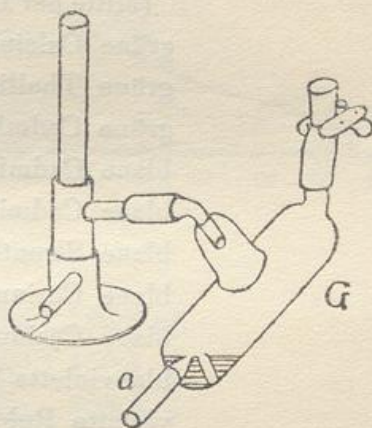


Fig. 8.

¹⁾ Die so erhaltenen Spektren sind wegen der Flüchtigkeit der kleinen Proben meist von sehr kurzer Dauer. Lang andauernde Spektren kann man z. B. mit Hilfe des Beckmannschen Brenners (Z. f. phys. Ch. 40, 472 [1902]) (Fig. 8) erhalten. Man beschickt den Zerstäuber *G* mit 0.5—1 ccm der zu untersuchenden Salzlösung, zündet das Gas an und bläst mittels eines guten Wasserstrahlgebläses Luft bei *a* ein. Durch den Luftstrom wird die Flüssigkeit zerstäubt, der feine Regen gelangt in die nicht leuchtende Flamme

Spaltrohr aus- und in das Fernrohr eintreten. Zu diesem Zwecke wird das Fernrohr abgeschraubt und auf einen fernen Gegenstand scharf eingestellt. Hierauf entfernt man das Prisma, bringt das Spaltrohr genau dem Fernrohr gegenüber und beobachtet durch letzteres die Spalte. Das Spaltrohr muß verlängert oder verkürzt werden, bis das Bild der Spalte im Fernrohr scharf zu sehen ist. Nun bringt man das Prisma in den Apparat, schraubt es fest und stellt die Skala durch Verlängern oder Verkürzen des Skalenrohres scharf ein, bis die Skala im Fernrohr scharf zu sehen ist. So eingestellt, ist der Apparat fertig zum Gebrauch. Die Eichung der Skala erfolgt mit Spektrallinien von bekannter Wellenlänge.

In der folgenden Tabelle sind die Wellenlängen in $\mu\mu = 10^{-6} \text{ mm}$ für einige leicht erhältliche Linien, die sich zur Eichung der Skala eignen, zusammengestellt.

rote Rubidiumlinie	Rb δ : 795.0 $\mu\mu$
rote „	Rb γ : 781.1 „
rote Kaliumlinie	K α { : 769.9 „
(Doppellinie)	{ : 766.5 „
rote Lithiumlinie	Li α : 670.8 „
rote Cadmiumlinie ¹⁾	Cd γ : 643.9 „
orangegelbe Lithiumlinie	Li β : 610.3 „
gelbe Natriumlinie	
(Mitte der Doppellinie)	Na : 589.3 „
grüne Calciumlinie	Ca β : 551.3 „
grüne Thalliumlinie	Tl : 535.0 „
grüne Cadmiumlinie ¹⁾	Cd α : 508.6 „
blaue Cadmiumlinie ¹⁾	Cd β : 480.0 „
blaue Cadmiumlinie ¹⁾	Cd γ : 467.8 „
blaue Strontiumlinie	Sr δ : 460.7 „
blaue Cäsiumlinie	Cs : 459.3 „
blaue Cäsiumlinie	Cs α : 455.3 „
blauviolette Indiumlinie	In α : 451.1 „
violette Rubidiumlinie	Rb β : 421.5 „

und erteilt dieser eine lang andauernde Färbung, auch bei Anwendung von nur wenigen Milligramm Substanz. Man kann so in aller Muße die Messung der einzelnen Linien vornehmen, ohne die Probe erneuern zu müssen. Sehr gute Dienste leistet auch der Spektralbrenner von der Firma Bender und Hobein, in welchem die Lösung mit Zink und Säure oder elektrolytisch zerstäubt werden kann. Weitere Methoden zur dauernden Färbung einer Flamme siehe bei G. Urbain, Einführung in die Spektrochemie.

¹⁾ Die Cadmiumlinien sind nur deutlich im Funkenspektrum sichtbar.

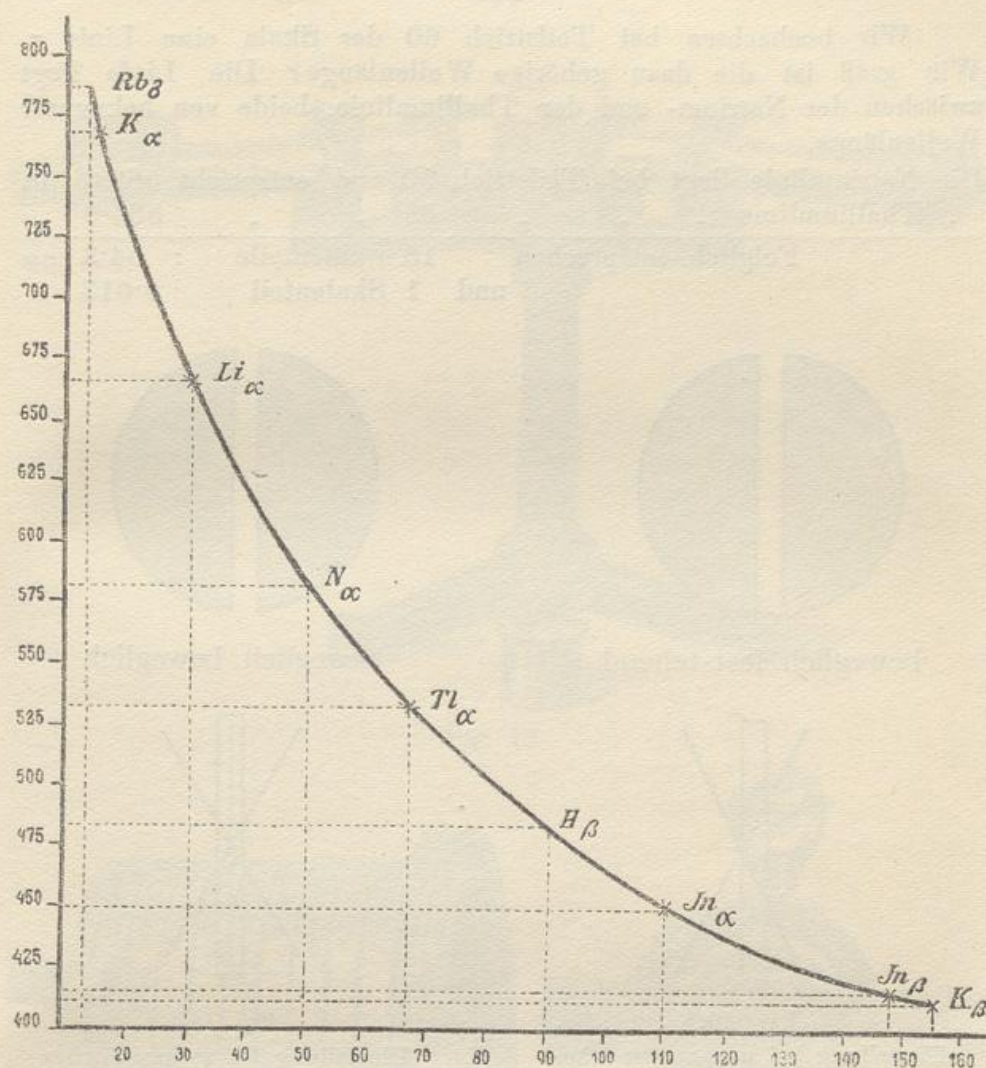


Fig. 9.

violette Rubidiumlinie Rb_{α} : 420.2 $\mu\mu$
 violette Indiumlinie In_{β} : 410.1 "
 violette Kaliumlinie K_{β} : 404.4 "
 H (Fraunhofersche Linie C) : 397.0 "

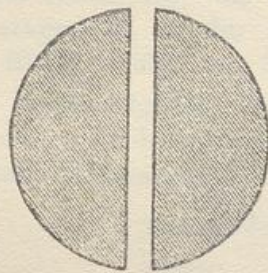
Angenommen wir hätten obige Linien an folgenden Stellen der Skala beobachtet: K_{α} bei Teilstrich 17; K_{β} bei 154; Li_{α} bei 32; Na bei 50; Tl bei 68; Sr_{β} bei 106; In_{α} bei 111 und In_{β} bei 149.

Wir tragen nun die Wellenlängen (Ordinaten) als Funktion der Skalenteile (Abszissen) in ein rechtwinkliges Koordinatensystem ein. So erhalten wir Fig. 9.

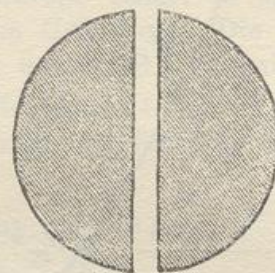
Die Benützung dieser Kurve sei an einem Beispiel erläutert:

Wir beobachten bei Teilstrich 60 der Skala eine Linie x . Wie groß ist die dazu gehörige Wellenlänge? Die Linie liegt zwischen der Natrium- und der Thalliumlinie, beide von bekannter Wellenlänge.

Die Natriumlinie liegt bei Teilstrich 50 und entspricht	589.3	$\mu\mu$
" Thalliumlinie " " " 68 " "	535.0	"
Folglich entsprechen 18 Skalenteile :	54.3	$\mu\mu$
und 1 Skalenteil	3.017	"



beweglich feststehend



beweglich beweglich



Fig. 10.

Einstellung bei unsymmetrischer Spalte.

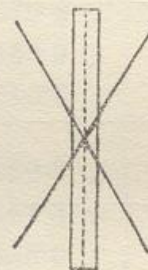


Fig. 11.

Einstellung bei symmetrischer Spalte.

Die Linie x liegt bei Teilstrich $60 = 50 + 10$ Skalenteile und diese entsprechen:

Teilstrich 50 :	589.3	$\mu\mu$
10 Teilstriche :	— 30.2	"
Teilstrich 60 :	559.1	$\mu\mu$

Mit zunehmenden Skalenteilen nimmt die Wellenlänge ab, daher mußten wir 30.2 von 589.3 abziehen. Die gesuchte Wellenlänge, 559.1 $\mu\mu$, läßt sich wenigstens angenähert direkt aus der Fig. 9 ablesen.

Um genau messen zu können, ist bei allen feineren Apparaten im Okular ein Fadenkreuz angebracht, das allemal mit einer bestimmten Stelle der zu messenden Linie zur Deckung gebracht werden muß

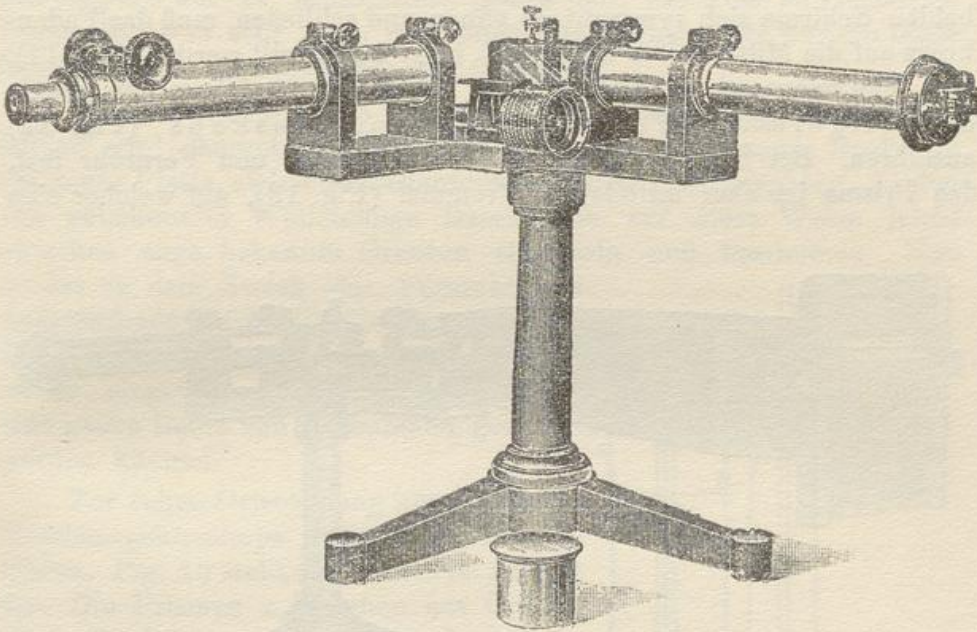


Fig. 12.

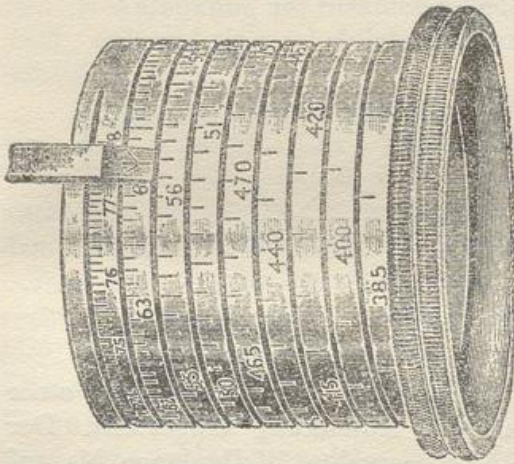


Fig. 13.

Trommel in vergrößertem Maßstabe.

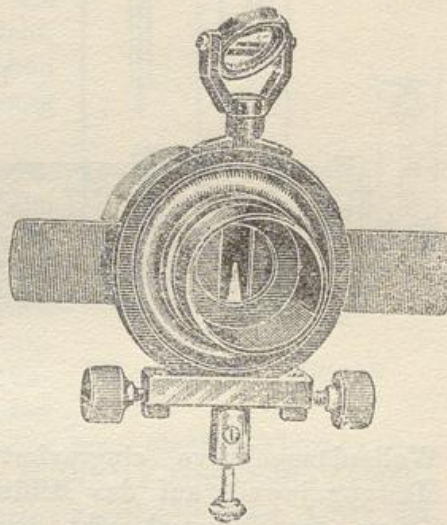


Fig. 14.

Okular mit Stahlspitze und Spiegel.

Welche Stelle der Spektrallinie hiezu gewählt werden muß, hängt von der Konstruktion der Spalte ab. Ist der Apparat mit einer unsymmetrischen Spalte versehen, d. h. einer solchen, bei welcher der eine Schirm, z. B. der rechte, fest steht, während der andere beweglich ist, so erfolgt die Ablesung, indem man den Durchschnittspunkt des Fadenkreuzes mit der feststehenden Kante des Spaltbildes zur Deckung bringt (vgl. Fig. 10).

Bei symmetrischer Spalte, d. h. bei einer solchen, bei der die beiden Schirme sich symmetrisch öffnen und schließen, muß das Fadenkreuz auf die Mitte der zu messenden Linie eingestellt werden (Fig. 11).

Viel bequemer und auch genauer lassen sich die Messungen mittels des Hilgerschen Wellenlängen-Spektroskops (Fig. 12) ausführen. Bei diesem Apparat stehen Kolimator und Fernrohr fest, das Prisma ist aber mittels der Trommel (Fig. 13), auf welcher eine

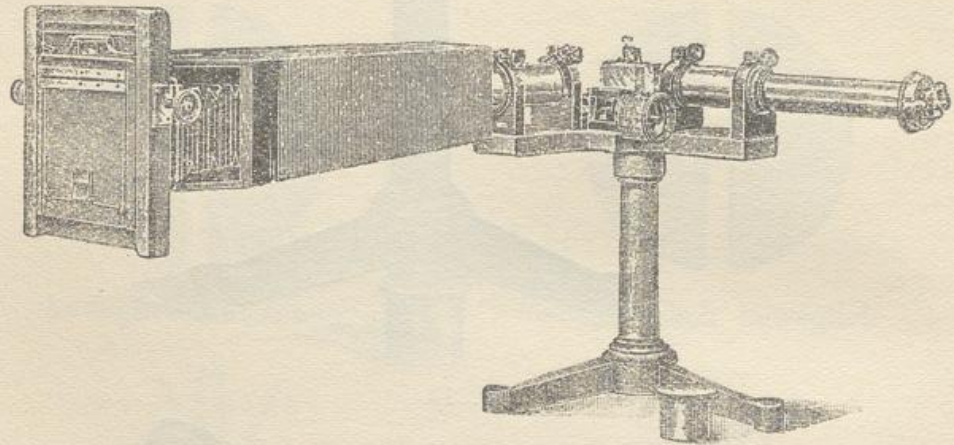


Fig. 15.

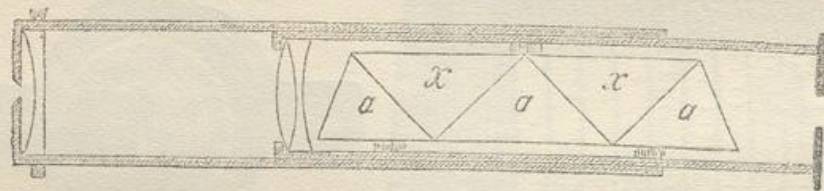


Fig. 16.

Wellenlängenkurve eingraviert ist, drehbar und wird bei einer Messung jeweils auf das Minimum der Ablenkung eingestellt. Der Zeiger der Trommel gibt dann die gesuchte Wellenlänge bis auf $\pm 0.2 \mu\mu$ an. Man soll die Linien von der langwelligen Seite her einstellen, um den kleinen Fehler durch den toten Gang der Trommel zu vermeiden.¹⁾

Zur raschen Einstellung eignet sich das in Figur 14 abgebildete Okular.²⁾ In diesem befindet sich unterhalb des Fadenkreuzes eine feine polierte Stahlspitze, die mittels eines kleinen Spiegels von außen

¹⁾ Vgl. Findlay, Practical Physical Chemistry, S. 111 (1923).

²⁾ Dieses Okular kann, wie in der Figur ersichtlich, mit verschiebbaren Blenden versehen werden, um störende seitliche Beleuchtung fernzuhalten.

belichtet wird, so daß sie sehr deutlich zu sehen ist. Man stellt diese Spitze auf die feststehende Kante bzw. Mitte der zu messenden Linie ein, was sehr rasch geschehen kann, und macht nur die letzte feine Einstellung mittels des Fadenkreuzes.

Eine sehr zuverlässige und auch genaue Bestimmung der Wellenlängen wird dadurch erreicht, daß man das unbekannte Spektrum auf einer Platte zwischen bekannten Spektren photographiert. Linien von unbekannter Wellenlänge lassen sich auf diese Weise leicht zwischen enge bekannte Grenzen eingabeln und bestimmen. Man ersetzt zu dem Zweck das Fernrohr des Spektroskops durch eine Kamera, wie aus Fig. 15 ersichtlich ist. Der Plattenhalter ist so eingerichtet, daß auf eine Platte eine ganze Reihe von Aufnahmen gemacht werden können.

Zur rohen Orientierung können kleine Taschenspektroskope recht gute Dienste leisten. Fig. 16 stellt ein solches im Schnitt dar. Die Prismen α bestehen aus Crown-glas, die Prismen α aus dem doppelt so stark zerstreuen Flintglas. Durch die Wahl der Winkelverhältnisse wird erreicht, daß die Ablenkung der Strahlen aufgehoben wird, während eine erhebliche Zerstreuung derselben übrig bleibt.

Funken- und Bogenspektren.
Um das Funken- oder Bogenspektrum eines Salzes zu erhalten, muß dasselbe durch die elektrische Entladung zur Verdampfung gebracht werden. Zu dem Zweck ordnet man die beiden Elektroden senkrecht übereinander an und tränkt die untere Elektrode mit der zu untersuchenden

Lösung. Eine derartige Einrichtung nennt man einen Fulgurator. Delachanal und Mermet haben die in Fig. 17 dargestellte Ausführung vorgeschlagen, welche ohne weiteres verständlich ist. Über die untere Elektrode (Kathode) ist ein enges Glasröhrchen gestülpt, welches die Befeuchtung der Kathode begünstigt. Fig. 18 stellt den Fulgurator von H. Dennis dar. Der in einem Glasrohr eingeschmolzene Platindraht α trägt ein Hütchen aus Ceylongraphit, welches eben noch aus dem Rohr e herausragt. Die über dem Hütchen befindliche Anode ist in der Zeichnung nicht angegeben. Die zu untersuchende Lösung wird in das Rohr m eingefüllt, hierauf wird das Lüftungsröhrchen s dichtschießend eingesetzt. Nun stellt

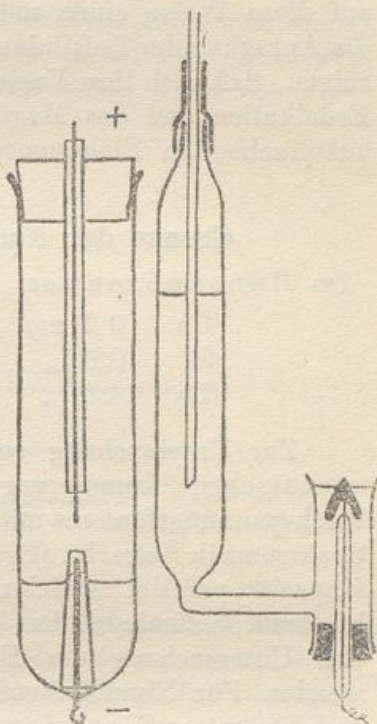


Fig. 17.

Fig. 18.

man dessen Mündung auf den oberen Rand von *e* ein, wodurch die Salzlösung dauernd auf diesem Niveau gehalten wird. Wesentlich ist vor allem eine feine Regulierbarkeit der Funkenstrecke, wie sie z. B. an dem Fulgurator von E. H. Riesenfeld und G. Pfützner¹⁾ vorgesehen ist. Als Kathode dient bei diesem Typ ein dünner Iridiumdraht, von dem aus ein kleiner Lichtbogen in die darunter befindliche Lösung erzeugt wird. Zur Speisung des Bogens verwenden die Autoren die Lichtleitung mit so viel vorgelegtem Widerstand, daß die Stromstärke im Maximum auf 1 Ampere steigt. Da man auf diese Weise einen mäßig heißen Flammbogen erhält, unterbleibt die Anregung der Luftlinien fast ganz. Riesenfeld und Pfützner zeigen, daß sich ihre Versuchsanordnung speziell zum Nachweis der Erdalkalien und des Magnesiums eignet. Beim Vergleich mit den entsprechenden Flammenspektren finden sie folgende Resultate.

Grenze der Nachweisbarkeit der Erdalkalien

im Bunsenbrenner		im Fulgurator	
Ca	0.2 mg	0.002 mg	} gelöst in 1 ccm Wasser
Sr	0.6 "	0.03 "	
Ba	14.0 "	0.006 "	

Zur Untersuchung von Reinmetallen auf ihre spurenweisen Verunreinigungen kommt vor allem die Verwendung des kondensierten Hochspannungsfunkens mit variabler Selbstinduktion zur Anregung des Spektrums in Betracht. (Spannung des Sekundärkreises ca. 10.000 Volt, Kapazität parallel zur Sekundärspannung im Betrag von etwa 0.005 Mikrofarad. Selbstinduktion im Bereich von 0.00007—0.005 Henry.) Zur Untersuchung des Funkens wird der Quarzspektrograph verwendet. Für Einzelheiten sei auf die Arbeit von Meggers, Kiess und Stimson²⁾ verwiesen.

Um ein Gas zu untersuchen, bringt man dasselbe bei 2—3 mm Hg in eine Plückeröhre und regt es durch Funkenentladung zwischen Platin- oder Aluminiumelektroden zum Leuchten an.³⁾

Um die Lichtabsorption von Lösungen zu untersuchen, schickt man weißes Licht (Tageslicht, Auerstrumpf, Nernstlampe) durch die zu untersuchende Lösung und bestimmt im Spektroskop die Lage und Intensität der auftretenden Absorptionsstreifen. Gewöhnlich trägt man die Beobachtungen als Funktion der Schichtdicken der absorbierenden Lösung auf und verwendet dabei zweckmäßig den Logarithmus der Schichtdicke als unabhängige Variable. Es handelt sich

¹⁾ B. B. 46, 3140 (1913).

²⁾ Scient. Papers U. S. A., Bureau of Standards, No. 444.

³⁾ Siehe z. B. M. W. Travers, Experimentaluntersuchung von Gasen; E. C. C. Baly, Spektroskopie; G. Urbain, Einführung in die Spektrochemie.

also darum, die Lichtabsorption der Lösung bei verschiedenen Schichtdicken, resp. Konzentrationen zu untersuchen. Dabei leistet der kleine Apparat von Baly (Fig. 18 a) ausgezeichnete Dienste. Dieser besteht aus zwei ineinandergesteckten Röhren, von denen die innere mit einer Gummidichtung, leicht verschiebbar, in das äußere Rohr eingesetzt ist. Zweckmäßig versieht man nach Desch das Rohr noch mit einem Ablaufhahn unterhalb der Kugel.¹⁾ Durch Verschieben der inneren Röhre kann eine Flüssigkeitssäule von gewünschter Länge zwischen den planparallelen Fenstern abgegrenzt werden. Um die Schichtdicke ablesen zu können, ist auf dem äußeren Rohr eine Millimeterskala eingezätzt, womit die Messung auf ca. 0.2 mm genau erfolgen kann. Wesentlich genauer wird die Messung, wenn die Ver-

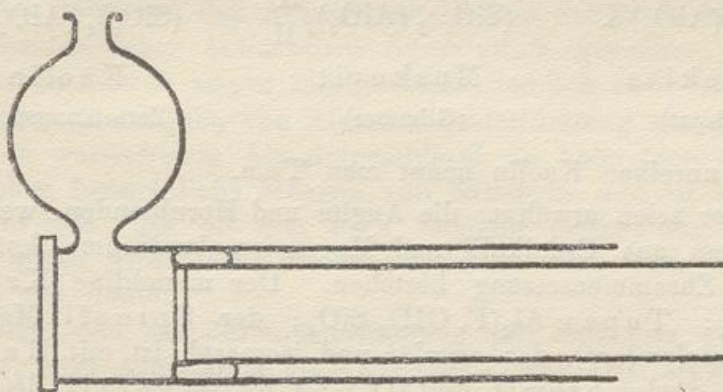


Fig. 18 a.

schiebung des inneren Rohres durch eine mikrometrische Schraubenvorrichtung erfolgt. Als Kitt für die Fenster der Röhren für wässrige Lösungen verwendet man Kanadabalsam, für alkoholische Lösungen Picein. Weitaus am besten aber werden die Stirnflächen der Röhren angeschmolzen.

Wichtig ist die Fixierung des Rohres genau in der Richtung des einfallenden Lichtes. Zur Vermeidung von Lichtreflexen wird in das innere Rohr eine schwarze Papierhülse geschoben.

III. Gruppe oder Schwefelammoniumgruppe.

Aluminium, Titan, Chrom, Eisen, Uran, Zink, Mangan, Nickel, Kobalt. (Beryllium, Zirkonium, Thorium,

¹⁾ Vgl. J. Formánek u. J. Knop, Untersuchung und Nachweis organischer Farbstoffe auf spektroskopischem Wege. Zweiter Teil, 3. Lieferung (1926), S. 401. Über Lichtabsorption und chemische Konstitution siehe auch I. Lifschitz, Spektroskopie und Kolorimetrie, 2. Aufl., Bd. V d. Handb. d. angew. physik. Chem. von G. Bredig (1927).