

phorescenz. Die verschiedenen Substanzen leuchten dabei in ihnen eigentümlichen Farben; so sendet Chlorophylltinktur rotes Fluorescenzlicht aus, Kaliumplatincyankür gelbes, Uranglas gelbgrünes, Curcuma-Lösung hellgrünes, Aeskulin blaues u. s. w. Im allgemeinen wird das Fluorescenzlicht nur angeregt durch kürzere Wellen, als es selbst besitzt (Gesetz von Stokes), also wird z. B. Uranglas fluorescierend nicht durch rotes und gelbes Licht, sondern nur durch grünes bis ultraviolettes, Aeskulin nur durch violette und ultraviolettes u. s. w.

Die Phosphorescenz wurde zuerst bei schwefelsaurem Baryt beobachtet, dann besonders bei Calcium-Verbindungen gefunden. Sie wird namentlich durch kurze Wellen angeregt, während, wie Becquerel fand, lange, die ultraroten, sie vernichten.

Es ist sehr möglich, dass diese Erscheinungen auch auf chemischer Wirkung beruhen, dass die Beleuchtung molekulare Umlagerungen hervorbringt, deren Rückbildung mit Lichterzeugung verbunden ist.

Fluorescierende Platten werden benutzt, um das ultraviolette Spektrum sichtbar zu machen, indem dasselbe die sichtbaren Fluorescenzstrahlen an den getroffenen Stellen erregt; die Auslöschung des Phosphorescenzlichtes ist ebenso von Becquerel zur Sichtbarmachung des Ultrarot verwandt. Bringt man z. B. eine mit Balmainscher Leuchtfarbe überzogene, dem Tageslicht ausgesetzt gewesene und daher leuchtende Platte ins Dunkle, und entwirft auf ihr ein Spektrum, so hört das Leuchten auf, wo ultrarote Strahlen hinfallen, es entsteht ein negatives Bild des Spektrums.

#### F. Emission des Lichtes (Spektralanalyse).

§ 372. Alle Körper senden jederzeit Strahlen von ihrer Oberfläche aus. Solange sie sich auf niedriger Temperatur befinden, handelt es sich nur um Wärmestrahlen von grosser Wellenlänge. So senden nach Langley Körper von  $0^{\circ}$  Wellen von  $\lambda = 28000 \mu\mu$  aus. Je höher die Temperatur steigt, desto kürzere Wellen kommen hinzu; nach Draper beginnen bei etwa  $525^{\circ} \text{C.}$  alle festen Körper rote Strahlen zu emittieren. Bei noch höherer Temperatur kommen dazu gelbe, grüne, blaue, violette, ultraviolette, so dass wir bei der höchsten Temperatur, der Weissglut, weisses Licht haben.

Untersuchen wir das Licht, welches von glühenden festen

Körpern ausgesandt wird, indem wir es zu einem Spektrum ausbreiten, so finden wir alle denkbaren Farben oder Wellenlängen vertreten. Solches Spektrum wird ein kontinuierliches genannt. Wir können daher sagen: alle festen glühenden Körper geben ein kontinuierliches Spektrum, wobei sie sich nur durch verschiedene Intensität unterscheiden.

§ 373. Ganz abweichend verhalten sich Dämpfe. Bringen wir in eine Flamme von hoher Temperatur ein leicht verdampfbares Salz, so werden die sich daraus bildenden Dämpfe glühend, und man sieht, dass die Flamme gefärbt ist, d. h. nicht Strahlen von allen möglichen Farben aussendet. Zerlegt man das Licht in ein Spektrum, so findet man dementsprechend nur einige Farben vertreten, einige helle Stellen, die durch lichtlose Strecken getrennt sind. Also: alle leuchtenden Dämpfe oder Gase geben diskontinuierliche Spektren.

Kirchhoff und Bunsen bewiesen im Jahre 1859 die wichtige Thatsache, dass das entstehende Spektrum nur von der Natur des Dampfes abhängt, und für jede besondere Substanz ein besonderes und charakteristisches sei. Danach kann man die Natur eines Dampfes durch sein Spektrum erkennen. So gibt Na in jeder Flamme stets bestimmte gelbe Strahlen, K rote; finden wir in dem Lichte irgend einer Substanz, die wir verdampfen, die gelbe und die rote Linie, so wissen wir, dass Na und K in der Substanz enthalten war. Diese Art, die Zusammensetzung zu untersuchen, nennt man Spektralanalyse.

§ 374. Ueber die Art und Weise, wie das Leuchten entsteht, können wir uns folgende Vorstellung machen: Wir wissen, dass alle Körper aus getrennten Molekeln bestehen, die in fortwährender Bewegung begriffen sind. Bei festen Körpern haben wir uns die Molekeln sehr nahe liegend zu denken, so dass sie ausserordentlich oft zusammenstossen. Bei Gasen dagegen sind die Zwischenräume gross gegen die Molekeln, die Zusammenstösse relativ selten. Die Molekeln sind zusammengesetzt aus Atomen, wahrscheinlich aus sehr vielen. Bei den Zusammenstössen werden die Molekeln erschüttert, die Atome geraten in Vibrationen, deren Schwingungszahlen jedenfalls bedingt sein müssen durch die spezielle Beschaffenheit des Molekels, die Zahl, Masse, Lagerung der Atome, die zwischen ihnen wirkenden Kräfte.

Zwischen den Molekeln und Atomen liegt überall der Licht-

äther; die translatorische Wärmebewegung der ganzen Molekeln verdrängt ihn nur von einer Stelle zur anderen, die gesetzmässigen Schwingungen der Atome aber erzeugen in ihm identische Schwingungen, welche sich dann als Wärme- oder Lichtwellen nach allen Seiten ausbreiten.

Mit steigender Temperatur werden die Molekularbewegungen schneller, die Zusammenstösse heftiger; daher nimmt die Intensität der Atombewegung und des ausgesandten Lichtes zu, ausserdem müssen wir, um den Thatsachen Rechnung zu tragen, annehmen, dass durch stärkere Stösse schnellere Atomschwingungen angeregt werden, — was zahlreiche Analogien in der Akustik findet, wo ein stärkerer Stoss Obertöne der Stimmgabel erzeugt, stärkerer Luftdruck Obertöne der Pfeifen u. s. w. So erklärt sich, dass mit steigender Temperatur immer kürzere Wellen emittiert werden.

Damit ein Körper Licht aussende, ist die einzige Bedingung, dass seine Atome genügend kräftige Schwingungen ausführen. Es ist aber ganz gleichgültig, wie diese Schwingungen erzeugt wurden. Früher nahm man an, dass nur Wärme das zu thun vermöge; in neuerer Zeit aber, namentlich durch die Untersuchungen von E. Wiedemann, hat sich gezeigt, dass auf sehr verschiedene Weise Licht erregt werden könne. Elektrische Entladungen in verdünnten Gasen erschüttern, wenn wir uns an die Maxwellsche Theorie halten, die Molekeln gewaltig durch die entstehenden und aufgehörenden Spannungen; daher leuchtet das Gas, obwohl, wie zuerst E. Wiedemann nachwies, seine Temperatur die gewöhnliche bleiben kann (§ 323).

Ebenso werden bei chemischen Prozessen, durch welche die Molekeln zerrissen werden, stürmische Atombewegungen erzeugt werden und Licht hervorrufen. Wiedemann nennt den Leuchtvorgang Luminescenz, und unterscheidet je nach der Ursache der Atombewegung Thermoluminescenz, Elektroluminescenz, Chemoluminescenz u. s. w.

In neuerer Zeit neigt man immer mehr zu der Annahme, dass nicht die Bewegung der Atome selbst, sondern die mit und auf ihnen stattfindenden Bewegungen ihrer elektrischen Ladungen, der Elektrons, das Leuchten bedinge. Dies macht keinen wesentlichen Unterschied, solange das Elektron sich nur mit dem Atom bewegt, wohl aber, wenn es sich auf ihm bewegt. Durch letzteres können wir die Luminescenzerscheinungen erklären, und andere später zu besprechende Thatsachen (vgl. § 454).

§ 375. Durch einen Zusammenstoss zweier Molekeln werden alle denkbaren Schwingungen der Atome angeregt; bleibt dann das Molekel sich frei überlassen, so bestehen aber nur die dem Bau entsprechenden Schwingungen. Bei den festen glühenden Körpern, wo die Zusammenstösse fast fortwährende sind, kann das aber nicht der Fall sein, und daher finden wir hier auch im Aether alle denkbaren Schwingungen; das Spektrum ist ein kontinuierliches. — Bei den Dämpfen und Gasen dagegen, wo in relativ langen Pausen die Zusammenstösse stattfinden, machen sich die Eigenschwingungen der Atome geltend, jeder Dampf gibt daher sein besonderes, für ihn charakteristisches Spektrum.

Hier sind nun noch Stufen möglich: wenn das Molekel sehr kompliziert gebaut ist, aus sehr vielen Atomen besteht, wie es bei dem Dampf von Verbindungen und der Elemente bei relativ niedriger Temperatur anzunehmen ist, so ist die Zahl der möglichen Eigenschwingungen eine sehr grosse. Im Spektrum treten dann breitere helle Bänder auf, welche aus zahllosen Linien bestehen. Ein solches Spektrum heisst Bandenspektrum oder kanneliertes Spektrum. Hat dagegen das Molekel einfachen Bau, wie es bei Elementen und hoher Temperatur der Fall ist, so werden nur einzelne ganz bestimmte Schwingungen ausgeführt, das Licht besteht nur aus ganz scharf bestimmten Schwingungen, das Spektrum enthält scharf begrenzte helle Linien. Man nennt es dann Linienpektrum.

§ 376. Wir können danach die Erscheinungen in folgenden einfachen Sätzen zusammenfassen:

1. Jeder feste glühende Körper emittiert ein kontinuierliches Spektrum.

2. Jede Substanz, in leuchtenden Dampf verwandelt, gibt ein ihr eigentümliches, diskontinuierliches Spektrum. Dabei ist vorausgesetzt, dass die Substanz als solche bei der hohen Temperatur des Leuchtens bestehen kann, was bei Verbindungen in den meisten Fällen nicht möglich ist, weil sie dissociert werden. Dann wird der Dampf die Spektra der Zerfallsprodukte, meist nur das des Metalls zeigen.

3. Der leuchtende Dampf jeder Verbindung und der der Elemente bei niedriger Temperatur geben Bandenspektra.

4. Bei hoher Temperatur und geringer Dichte geben die Dämpfe Linienpektra.

5. Steigerung der Dampfdichte lässt die Linien des Spektrums breiter werden, weil durch die häufigeren Zusammenstöße auch noch die den Eigenschwingungen benachbarten erregt werden.

6. Steigerung der Temperatur macht im allgemeinen das Spektrum immer einfacher, aus weniger Linien bestehend, weil das Molekel immer einfacher wird; andererseits kann sie auch neue Linien hervorbringen.

§ 377. Da die ausgesandten Wellenlängen nur vom Bau des Molekels abhängen, und wir bei chemisch verwandten Substanzen ähnlichen Bau annehmen können, liegt es nahe, Beziehungen zwischen den Spektren chemisch verwandter Stoffe zu suchen. Es ist in dieser Richtung aber noch sehr wenig Sicheres gefunden worden. Andererseits hat man gesucht, einen gesetzmässigen Zusammenhang zwischen den verschiedenen Linien desselben Spektrums zu finden, von der Anschauung ausgehend, das Molekel werde sich wie ein tönender Körper verhalten. So wissen wir, dass eine Saite Schwingungen macht, deren Schwingungszahlen sich wie  $1 : 2 : 3 : 4 \dots$  verhalten, während wir bei einer gedackten Pfeife das Verhältnis  $1 : 3 : 5 : 7 \dots$  haben. Die Untersuchungen haben aber gezeigt, dass sich die Linien eines Spektrums jedenfalls nicht als harmonische Obertöne darstellen lassen. Von Balmer ist zuerst für Wasserstoff eine Gleichung gefunden worden, welche die Wellenlängen berechnen lässt. Sie lautet:  $\lambda = h \frac{m^2}{m^2 - 4}$ , wo  $h$  eine Konstante ist, und ergibt für  $m = 3$  bis  $m = 21$  die bekannten Wasserstofflinien. Sie lässt sich auch schreiben:  $\frac{1}{\lambda} = \frac{1}{h} \frac{m^2 - 4}{m^2} = A + \frac{B}{m^2}$ ; da  $\frac{1}{\lambda}$  proportional der Schwingungszahl  $n$  ist, so stellt sich dies als spezieller Fall der allgemeineren Formel dar:

$$n = A + \frac{B}{m^2} + \frac{C}{m^4} + \frac{D}{m^6} \dots$$

Kayser und Runge haben nachgewiesen, dass diese Formel die Linien vieler Elemente darstellt, wenn man für  $m$  nach einander die Reihe der ganzen Zahlen einsetzt, z. B. für Li, Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr, Zn, Cd, Hg, Al, In, Tl. Wir stehen erst im Anfange dieser Untersuchungen, welche für unsere Kenntnis der molekularen Verhältnisse sehr fruchtbar zu werden versprechen.

§ 378. Es sind nun die Hilfsmittel zu erwähnen, die wir zur Herstellung der leuchtenden Dämpfe besitzen. Leicht flüchtige Salze bringt man an einem Platindraht in Flammen, namentlich die des Bunsenschen Brenners. Genügt die Temperatur nicht, so verdampft man sie im Knallgasgebläse, oder im galvanischen Lichtbogen. Hier kann man auch die Metalle selbst in Form von Stäben statt der Kohlenstäbe verbrennen. — Sehr viel benutzt werden die Funken, die ein Induktionsapparat liefert; springen dieselben zwischen zwei Spitzen, z. B. von Eisen, über, so verdampfen sie sehr kleine Mengen des Metalls und der Funke zeigt das Spektrum des Eisens, daneben natürlich auch das der Luft (vgl. § 324). Sehr bequem ist es häufig für Untersuchung der Salze, dieselben zu lösen, und Funken von der Lösung nach einer Platinspitze überspringen zu lassen.

Gase füllt man in sog. Geisslersche Röhren: dieselben (Fig. 270) bestehen für diesen Zweck aus zwei weiteren Teilen, welche durch eine Kapillare verbunden sind. In die weiteren Teile

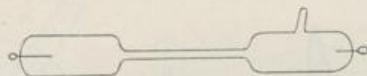


Fig. 270.

sind Platindrahnte eingeschmolzen, an welche innen Aluminiumdrähte als Elektroden angesetzt sind, zwischen denen die Funken übergehen. Der eine weitere Teil hat ein Seitenrohrchen, durch welches das Rohr luftleer gemacht, dann mit dem gewünschten Gas gefüllt wird. Das Gas erhält dabei nur geringe Dichte; die Entladungen des Induktoriums bringen dann die ganze Gasmasse zum Leuchten, theils durch direkte Wirkung der Elektrizität, theils durch Temperaturerhöhung infolge des Widerstandes. Am hellsten ist der kapillare Teil, weil hier die ganze Entladung auf kleineren Querschnitt zusammengedrängt ist.

§ 379. Das von den leuchtenden Dämpfen ausgesandte Licht muss weiter zu einem möglichst scharfen Spektrum ausgebreitet werden. Man benutzt dazu Prismen oder Diffraktionsgitter (§ 401), welche auf einem Spektrometer aufgestellt werden.

Wenn von dem Punkt S (Fig. 271) oder einem hier befindlichen Spalte etwa rotes und blaues Licht ausgeht und auf das Prisma fällt, so wird es zerlegt, das rote Bündel wird schwächer

abgelenkt, das blaue stärker; beide Strahlenbündel würden sich hinter dem Prisma schneiden und mischen. Setzen wir aber eine achromatische Linse dahinter, so vereinigt sie jedes Bündel je nach seiner Richtung in zwei Punkten  $R$  und  $B$ , wir erhalten hier zwei Bilder des Spaltes in roter und blauer Farbe, so als ob wir zwei so gefärbte Spalte in  $R_1$  und  $B_1$  hätten. Sind die Farben von mittlerer Wellenlänge auch vorhanden, so entstehen durch sie unendlich viele Spaltbilder zwischen  $B$  und  $R$ , wir erhalten ein kontinuierliches Spektrum. Sollen die verschiedenen Farben nicht über einander fallen, so muss der Spalt sehr eng sein; weiter zeigt die Theorie, dass das Spektrum am schärfsten ist, wenn der Spalt sich in unendlicher Entfernung vom Prisma befindet, d. h. wenn das auffallende Strahlenbündel ein paralleles ist.

Danach ist das Spektrometer so eingerichtet (Fig. 272): das Licht fällt ein durch das Kollimatorrohr  $C$ ; dasselbe trägt,

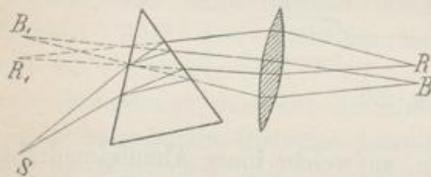


Fig. 271.

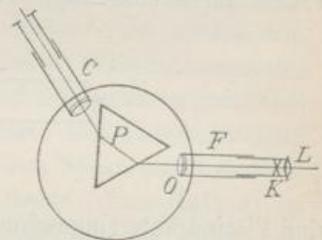


Fig. 272.

dem Prisma  $P$  zugewandt, eine achromatische Linse, in deren Brennpunkt am anderen Ende sich der Spalt befindet. Die durch diesen eintretenden Lichtstrahlen werden daher durch die Linse parallel gemacht, fallen so auf das Prisma, werden gebrochen und dispergiert. Sie gelangen in das Fernrohr  $F$ , dessen achromatisches Objektiv  $O$  in seiner Brennweite ein Spektrum entwirft, welches man durch das mit einem Fadenkreuz  $K$  versehene und als Lupe vergrößernd wirkende Okular  $L$  betrachtet. Das Fernrohr dreht sich um einen Teilkreis, so dass man die Ablenkung verschiedener Farben und damit den Brechungsexponenten derselben bestimmen kann. Wie man sieht, ist der Apparat nichts anderes als ein Goniometer (§ 343).

Statt des Prismas kann auch ein Diffraktionsgitter auf das Goniometer gesetzt werden; dann lassen sich direkt die Wellenlängen bestimmen (398).

Bei spektralanalytischen Untersuchungen hat man meist sehr grosse Dispersion nötig, das Spektrum muss sehr lang sein, damit man noch kleine Unterschiede der Wellenlänge beobachten könne. Zu dem Zweck hat man das Licht durch eine ganze Anzahl von hinter einander gestellten Prismen gehen lassen, welche sich bei Drehung des Fernrohrs automatisch verschieben, so dass der

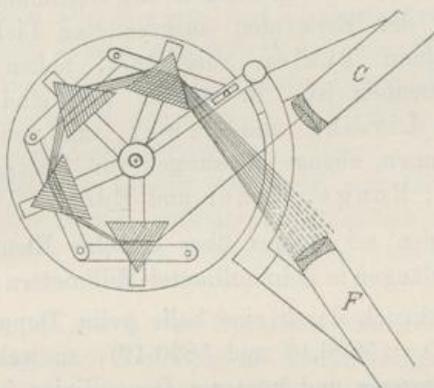


Fig. 273.

beobachtete Strahl stets unter dem Minimum der Ablenkung hindurchgeht. Fig. 273 zeigt einen Teil eines solchen Apparates mit vier Prismen.

Auch die Prismen à vision directe sind zu kleinen handlichen Apparaten benutzt worden (Fig. 274), welche namentlich für sich bewegende Lichtquellen, Blitze, Meteore u. s. w., zweckmässig sind.

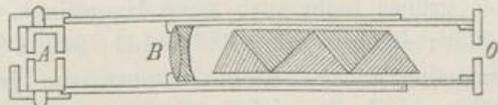


Fig. 274.

Hinter dem Spalt A folgt eine achromatische Linse B, welche ein Bild desselben in der Augenöffnung O entwirft, dazwischen ist das Prisma, aus fünf oder sieben Prismen zusammengesetzt, angebracht.

§ 380. Die Wichtigkeit der Spektralanalyse beruht auf zwei Umständen: sie gestattet uns erstens, Körper auf ihre chemische Zusammensetzung zu untersuchen, die weit von uns entfernt sind,

namentlich also die Himmelskörper, und auf diesem Gebiet hat sie auch die wichtigsten Resultate ergeben. Ferner aber ist sie auch wichtig durch ihre enorme Empfindlichkeit, welche Spuren von Elementen zu entdecken gestattet, bei denen die chemische Analyse längst versagt. So verdanken wir der Spektralanalyse die Kenntnis einer ganzen Anzahl neuer Elemente.

Die genauesten Untersuchungen und Bestimmung der Wellenlängen des von den Elementen ausgesandten Lichtes hat zuerst Kirchhoff, dann Thalén ausgeführt, neben welchen noch Huggins zu nennen ist. In neuerer Zeit sind ausgezeichnete Messungen von Liveing und Dewar, und von Hartley und Adeney zu nennen, ebenso Messungen von Hasselberg, Rowland, Kayser, Runge, Exner und Eder.

Im folgenden sei einiges über einzelne Elemente mitgeteilt, wobei die Wellenlängen in Zehnmilliontel-Millimetern angegeben sind:

Na zeichnet sich durch eine helle gelbe Doppellinie, die sog. D-Linien, aus ( $\lambda = 5896,16$  und  $5890,19$ ), zu welcher noch eine ganze Anzahl längerer und kürzerer Doppellinien kommen.

K hat im sichtbaren Teil eine Reihe von Gruppen, die aus vier Linien bestehen, im Ultraviolett eine Reihe von Doppellinien.

Die Hauptlinien sind: 7699; 7666; 6939; 6911; 4047; 4044.

Li zeichnet sich durch rote Linien aus (6708 und 6104) und durch eine ultraviolette Serie, welche mit 4603 beginnt, mit 2359 endet.

Sr besitzt sehr viele Linien, deren stärkste sind: 6502; 6407; 5481; 4608; 4305; 4216; 4078. Das Licht ist rot.

Ba sendet grünes Licht aus; seine Hauptlinien sind: 6497; 6142; 5828; 5536; 4934; 4554; 4282; 4131; 3490; 2335.

Ca besitzt eine ganze Anzahl Gruppen von je drei Linien über das sichtbare und ultraviolette Spektrum verteilt. Dasselbe gilt von

Mg, dessen Hauptlinien, ausser 5183; 5172; 5167, sämtlich im Ultravioletten liegen.

Al ist durch eine grosse Zahl von Linienpaaren charakterisiert, welche im Ultrarot beginnen und bei 1852 endigen.

Im Jahre 1860 entdeckte Bunsen durch das Spektroskop zwei neue Elemente, das Cäsium (hellste Linie 4593 und 4555) und das Rubidium (hellste Linie 6298 und 4202). Dann fand 1861 Crookes das Thallium (Hauptlinie 5350) und 1863 Reich

und Richter das Indium (6193; 5250; 4511; 4102; 3256; 3039), endlich Lecoq das Gallium (4170 und 4031).

Besonders interessant sind die Metalloide, von deren jedem wir zwei oder mehr Spektren kennen. Von Sauerstoff haben wir ein Bandenspektrum und zwei Linienspektren, von Stickstoff ein Liniens- und ein Bandenspektrum, von Kohle ein Liniens- und ein Bandenspektrum, von Wasserstoff zwei Linienspektren. Cl, Br, J, S, Se haben alle Banden- und Linienspektren.

In den letzten Jahren sind eine Reihe neuer Gase als Bestandteile unserer Atmosphäre auf spektroskopischem Wege gefunden, nämlich durch Rayleigh und Ramsay das Argon, durch Ramsay das Helium, Xenon, Neon, Kryton.

Von den Metallen kennen wir meist nur Linienspektren, die zum Teil zahllose Linien enthalten, namentlich im Ultraviolett. Am kompliziertesten ist das Eisenspektrum, welches etwa 5000 Linien besitzt.

Schliesslich sei noch das Spektrum des Blitzes und des Nordlichts erwähnt. Der Blitz als starke elektrische Entladung der Luft zeigt naturgemäss die Bestandteile derselben, also Linien von N, O, H. Das Nordlicht dagegen zeigt neben einigen anderen Linien als Hauptlinie eine, welche keinem bekannten irdischen Elemente angehört, bei etwa  $\lambda = 5569$ .

§ 381. Während man früher immer annahm, die Spektrallinien hätten unveränderte Lage, hat sich das in neuester Zeit als nicht streng richtig herausgestellt. Humphreys und Mohler fanden, dass wenn man die Lichtquelle unter Druck brennen lässt, stets eine kleine Verschiebung der Linien nach Rot hin eintritt. Dabei zeigt sich, dass nicht alle Linien eines Elementes gleich stark verschoben sind, sondern nur die, welche zu einer Linienserie (§ 377) gehören. Die Erscheinung ist indes noch zu wenig untersucht.

Ferner fand Zeemann, dass wenn man die Lichtquelle in ein starkes Magnetfeld bringt, jede Linie sich in 2 oder mehr spaltet, die symmetrisch zu beiden Seiten der ursprünglichen Linie liegen. Wir kommen auf dies Zeemansche Phänomen noch zurück (siehe § 454).