

Werk

Titel: Über die farbige Abbildung der Spektren der Edelerden, des Radiums und des Stickst...

Autor: Erdmann, Hugo; Hauser, Otto

Ort: Braunschweig

Jahr: 1906

PURL: https://resolver.sub.uni-goettingen.de/purl?385489110_0021 | LOG_0330

Kontakt/Contact

[Digizeitschriften e.V.](#)
SUB Göttingen
Platz der Göttinger Sieben 1
37073 Göttingen

✉ info@digizeitschriften.de

Naturwissenschaftliche Rundschau.

Wöchentliche Berichte

über die

Fortschritte auf dem Gesamtgebiete der Naturwissenschaften.

XXI. Jahrg.

16. August 1906.

Nr. 33.

Über die farbige Abbildung der Spektre der Edelerden, des Radiums und des Stickstoffs.

Von Dr. Hugo Erdmann, Prof.
und Dr. Otto Hauser, Privatdozent
an der Königlichen Technischen Hochschule zu Berlin.
(Original-Mitteilung mit einer Farbentafel.)

Schon bevor Bunsen und Kirchhoff¹⁾ mit ihren grundlegenden Untersuchungen über Spektralanalyse hervortraten, hat gegen das Ende der fünfziger Jahre des 19. Jahrhunderts J. H. Gladstone²⁾ zuerst die Beobachtung gemacht, daß Absorptionsbanden auftreten, wenn man das Sonnenlicht vor der prismatischen Zerlegung gewisse Salzlösungen passieren läßt. Gladstone wies bereits darauf hin, daß sich das Didym namentlich in salpetersaurer, aber auch in schwefelsaurer oder salzsaurer Lösung durch sein charakteristisches Absorptionsspektrum sehr leicht und ohne jeden Substanzverlust erkennen lasse. Die Geschichte der Absorptionsspektre reicht also, was nicht allgemein bekannt sein dürfte, weiter zurück als diejenige der Emissionsspektre.

Seit Gladstone sind von anderen Autoren mit vervollkommenen optischen Instrumenten sehr viele Untersuchungen und Messungen über die Spektre der Edelerden angestellt worden, von denen wir hier nur diejenigen von Bahr und Bunsen³⁾ über das Erbium, von Thalén⁴⁾ sowie von Bettendorf⁵⁾ über das Samarium und diejenigen Auer v. Welsbachs⁶⁾ und Forslings⁷⁾ über das Neodym und das Praseodym hervorheben wollen. Bei der Wichtigkeit, welche die Edelerden namentlich für die Beleuchtungsindustrie erlangt haben, muß heutzutage jeder Analytiker bei seinen Untersuchungen auf solche Stoffe Rücksicht nehmen; trotzdem fehlt es aber bis heute an guten bildlichen Darstellungen für diese so überaus leicht zu beobachtenden Erscheinungen. Wir haben uns daher die Bereitung ganz reiner Materialien von den genannten Stoffen angelegen sein lassen und, in Ergänzung früherer

Arbeiten¹⁾, die farbige Abbildung dieser Spektre direkt nach dem im Spektroskop beobachteten Bilde unternommen. Bei dieser Abbildung waren für uns die nämlichen Gesichtspunkte maßgebend, die schon früher in dieser Zeitschrift auseinandergesetzt wurden²⁾.

In allen Fällen wurden die Lösungen der Nitratre verwendet, aber in verschiedenen Konzentrationen. Es erscheint durchaus unerläßlich, bei einer Beschreibung der Absorptionsspektre die verwendete Konzentration und Schichtdicke anzugeben, da, wie schon ein Blick auf unsere Tafel IV lehrt, das Bild bei wechselnden Verhältnissen sich nicht unerheblich ändern kann. Die im nachfolgenden angegebenen Prozentzahlen sind auf wasserfreies Nitrat berechnet. Beim Erbium wurde eine 30 prozentige Lösung in einem dünnwandigen Glasrohr (sehr weites Reagirrohr) von 3 cm Durchmesser vor den Spalt des Spektroskops gebracht; beim Praseodym „konzentriert“ und beim Neodym „konzentriert“ eine 25-prozentige Nitratlösung in einem Rohre von 2½ cm Durchmesser. Beim Praseodym und Neodym „verdünnt“ waren die Konzentrationen 7% und die Schichtdicke 1 cm, beim Samarium wieder 30% und 3 cm. Als Lichtquelle diente ein gewöhnlicher Gasglühlichtbrenner.

Die wichtigsten Linien liegen für Neodym³⁾ im Grün, für Praseodym im Blau. Sind diese beiden Grundstoffe neben einander vorhanden (sogenanntes Didym), so decken und ergänzen sich die von Orange bis Grün reichenden Streifen derart, daß bei einiger Konzentration das Gelb vollkommen ausgelöscht erscheint. Bei Samarium ist besonders auf die starken Auslöschungen im Violett zu achten; photographiert man das Spektrum, so erhält man noch charakteristische Banden im Ultraviolett. Auf unserer Tafel, welche den Zweck hat, den dem menschlichen Auge im Spektroskop zuteil werdenden Eindruck möglichst treu wiederzugeben, konnten diese Banden, welche

¹⁾ H. Erdmann, Über die farbige Abbildung der Emissionsspektre, Naturwissenschaftliche Rundschau 1898, S. 465 bis 467 und Tafel I bis III.

²⁾ Dasselbst, S. 465.

³⁾ Bei „Neodym verdünnt“ auf Tafel IV sind zwei kleine Versehen beim Farbendruck mit untergelaufen: der erste Streifen im Rot darf nicht stärker sein als bei „Neodym konzentriert“, und der letzte im Violett muß ganz wegfallen. Vgl. Tafel V von Erdmanns Lehrbuch der anorganischen Chemie (IV. Aufl. 1906, S. 614), wo diese Versehen bereits korrigiert sind.

¹⁾ Pogg. Ann. der Physik 1860, 110, 161.

²⁾ Quart. Journ. of the Chem. Soc. X, No. 39, p. 219; Journ. prakt. Chem. 1858, 73, 380.

³⁾ Liebigs Ann. 1866, 130 (7), 1.

⁴⁾ Journ. de physique (2) 2, 476.

⁵⁾ Liebigs Ann. 1891, 263, 172.

⁶⁾ Monatshefte f. Chemie 6, 477.

⁷⁾ Bihang till Kongl. Svenska Vets. ac. Handl. 18, I, No. 704 und 710.

auf den Sehnerv ohne Wirkung bleiben, natürlich nicht angefügt werden.

Außer den genannten vier Stoffen geben nur noch einige ganz seltene Erden Absorptionsspektren, nämlich die als Begleiter des Erbiums aufgeführten noch unsicheren Grundstoffe Holmium, Thulium und Dysprosium, sowie das Terbium.

Was die auf Tafel II und III ¹⁾ abgebildeten Emissionsspektren der Alkalien und alkalischen Erden anbetrifft, so glauben wir jetzt, daß die namentlich beim Rubidium und Calcium deutlich beobachteten und zur Darstellung gebrachten Aufhellungen des Spektralgrundes nicht den betreffenden Metallen eigentümlich sind. Damals wurden die Chloride an einer Platinöse in die Flamme des Bunsenbrenners gebracht, ein Verfahren, wie es Formanek ²⁾ ja auch heute noch, wenigstens für analytische Zwecke, in erster Linie empfiehlt. Wir haben aber Grund zu der Annahme, daß bei einem derartigen Verfahren das Halogen der Alkali- und noch mehr der Erdalkalisalze mit dem Platin reagiert unter Bildung flüchtiger Verbindungen, welche in der Flamme metallisches Platin abscheiden und so ein mehr oder minder vollständiges kontinuierliches Spektrum erzeugen. Dieser Übelstand fällt weg bei Verwendung einer Verstäubungsvorrichtung, die noch den weiteren Vorteil hat, viel sparsamer zu arbeiten. Wir bedienten uns der Beckmannschen Vorrichtung in ihrer neueren Form ³⁾.

Von ganz besonderem Vorteil erwies sich diese Abänderung, als wir uns anschickten, die Spektralbilder der Erdalkalien durch dasjenige des Radiums zu ergänzen. Precht und Runge ⁴⁾ verbrauchten 13 mg Radiumbromid zu ihren spektralanalytischen Messungen und erhielten dabei störende Aufhellungen des Spektralgrundes; uns lieferten 3 mg Radiumbromid mehrere Stunden lang eine prachtvoll purpurot, ganz gleichmäßig von oben bis unten durchgefärbte Flamme, welche bei der Zerlegung im Spektralapparat ein wunderbar scharfes Linienspektrum lieferte. Das Spektrum hob sich ganz klar von dunklem Grunde ab und konnte direkt nach der Natur gezeichnet und gemalt werden. Die Nuance der Radiumflamme ist von der des Strontiums deutlich verschieden und nähert sich schon mehr derjenigen des Lithiums. Wirklich liegt auch eine starke rote Linie des Radiumspektrums der roten Lithiumlinie ziemlich nahe; dazu tritt aber statt der orangegelben des Lithiums eine zweite, ebenfalls sehr starke Linie, die noch vollkommen im Roten liegt, sowie eine sehr starke und eine mäßig starke Linie im Blau. Das Radium hat also sowohl im wenig brechbaren als im stark brechbaren Teile des Spektrums charakteristische Linien, wie dies beim Strontium und beim Calcium der Fall ist. An der Stelle, wo das Baryum-

spektrum seine größte Helligkeit besitzt, im Grün, zeigt das Radium eine schwächere, aber deutliche Bande. Das zu diesen Versuchen notwendige reine Radiumsalz bezogen wir von der Chinifabrik Braunschweig, Buchler u. Co. Bei der außerordentlichen Kostbarkeit und Seltenheit dieses Materials wären wir kaum in der Lage gewesen, wenigstens nach den bisherigen umständlichen Methoden, aus einem gewöhnlichen Radiumpräparat ein chemisch reines Salz ohne unverhältnismäßig starke Verluste zu isolieren. Wir sind daher Herrn F. Giesel, der sich infolge eigener Arbeiten über das Flammenspektrum des Radiums ¹⁾ für unser Vorhaben interessierte, sehr zu Danke verpflichtet. Herr Giesel erklärte sich bereit, uns statt des käuflichen Radiumbromids, welches baryumhaltig ist, ein besonders reines Salz abzugeben, welches im Spektroskop keine Nebenlinien zeigt. Da das Aufbewahren von Radiumpräparaten im Glasgefäße wegen der starken Verfärbung des Glases sehr unsauber ist, sann wir darüber nach, wie sich dieser Übelstand vermeiden ließe. Nach den Untersuchungen von Siedentopf ²⁾ rührt die Färbung, welche Alkalisalze unter der Einwirkung von Röntgen- und Radiumstrahlen erleiden, von freiem Alkalimetall her, welches in Form gleichmäßig kleiner Tröpfchen oder Kriställchen in der Masse elektrolytisch abgeschieden ist. Es lag also sehr nahe, auch in diesem Falle das Alkali des Glases für die Erscheinung verantwortlich zu machen. Wir ließen daher von Heraeus in Hanau fünf ganz kleine Präparatengläschen mit eingeschliftenem Stopfen aus geschmolzenem Quarz anfertigen und sandten diese der Firma Buchler u. Co. Dort wurde jedes der Gläschen mit einem Radiumbromidkristall von je etwa 1 mg Gewicht beschickt. Die Gefäße kamen hier nahezu farblos an. Die Radiumbromidkriställchen lösten sich in lauwarmem Wasser unter lebhafter Knallgasentwicklung allmählich auf. Die spektralanalytische Färbekraft des Radiums erwies sich als relativ nicht sehr groß. 1 mg des Salzes war zur Beschickung des Verstäubers ungenügend ³⁾. Als aber 3 mg für diesen Zweck geopfert wurden, in so wenig Wasser gelöst, als für die Verstäubungsvorrichtung eben erforderlich war, war der Erfolg ein ganz ausgezeichneter und lange anhaltender.

Beim Aufbewahren des nicht verbrauchten Radiumbromids in den Quarzgläsern wurde aber nun die überraschende Beobachtung gemacht, daß auch dieses Quarzglas sich in längerer Berührung mit dem Radiumsalz intensiv violettblau und schließlich fast tintenartig schwarz färbt. Nach A. Mieth ⁴⁾ erfährt kristallisierter Quarz in allen Varietäten selbst unter sehr starker Radiumwirkung nur eine ganz langsame

¹⁾ F. Giesel, Über Radiumbromid und sein Flammenspektrum, *Physikalische Zeitschrift* 1902, 3, 578.

²⁾ *Physikalische Zeitschrift* 1905, 6, 855.

³⁾ Beim Calcium und beim Baryum genügten unter gleichen Verhältnissen Salz mengen, welche 0,018 mg Ca und 0,02 mg Ba entsprachen.

⁴⁾ Über die Färbung von Edelsteinen durch Radium, *Ann. d. Phys.* 1906, (4) 19, 633; diese Rdsch. 1906, XXI, 279.

¹⁾ *Naturwissenschaftliche Rundschau* 1898, S. 468.

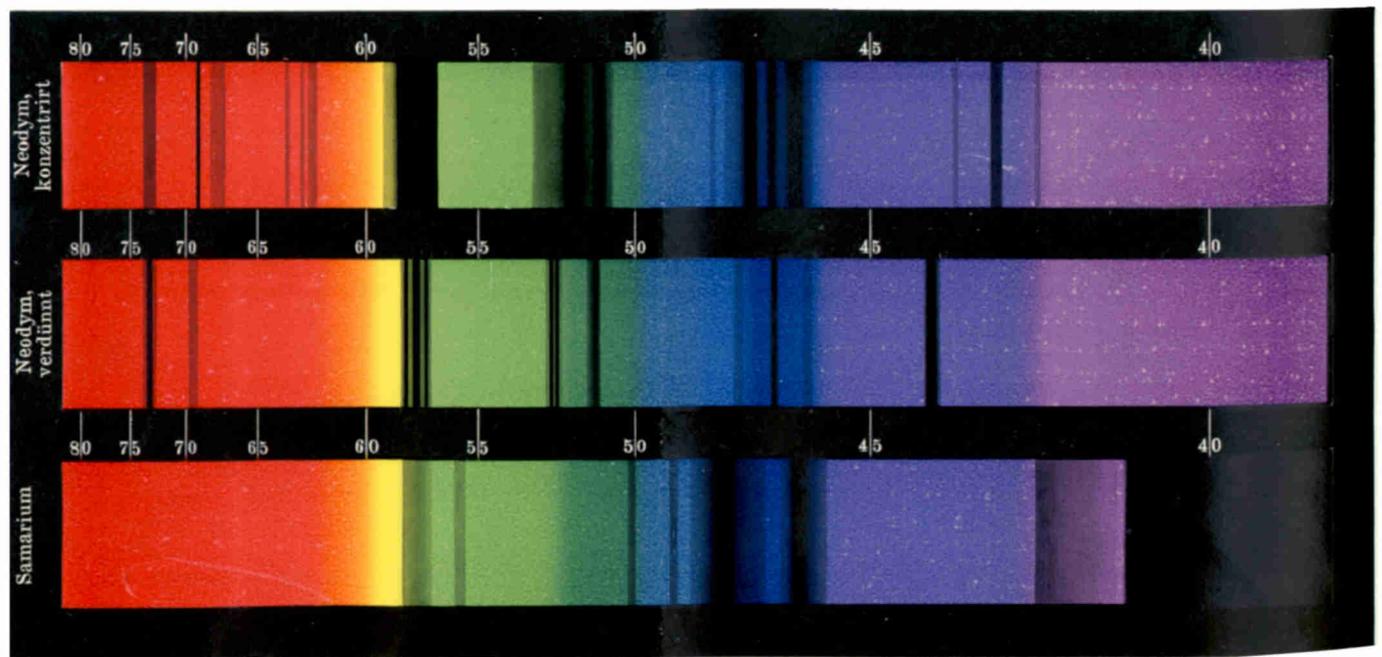
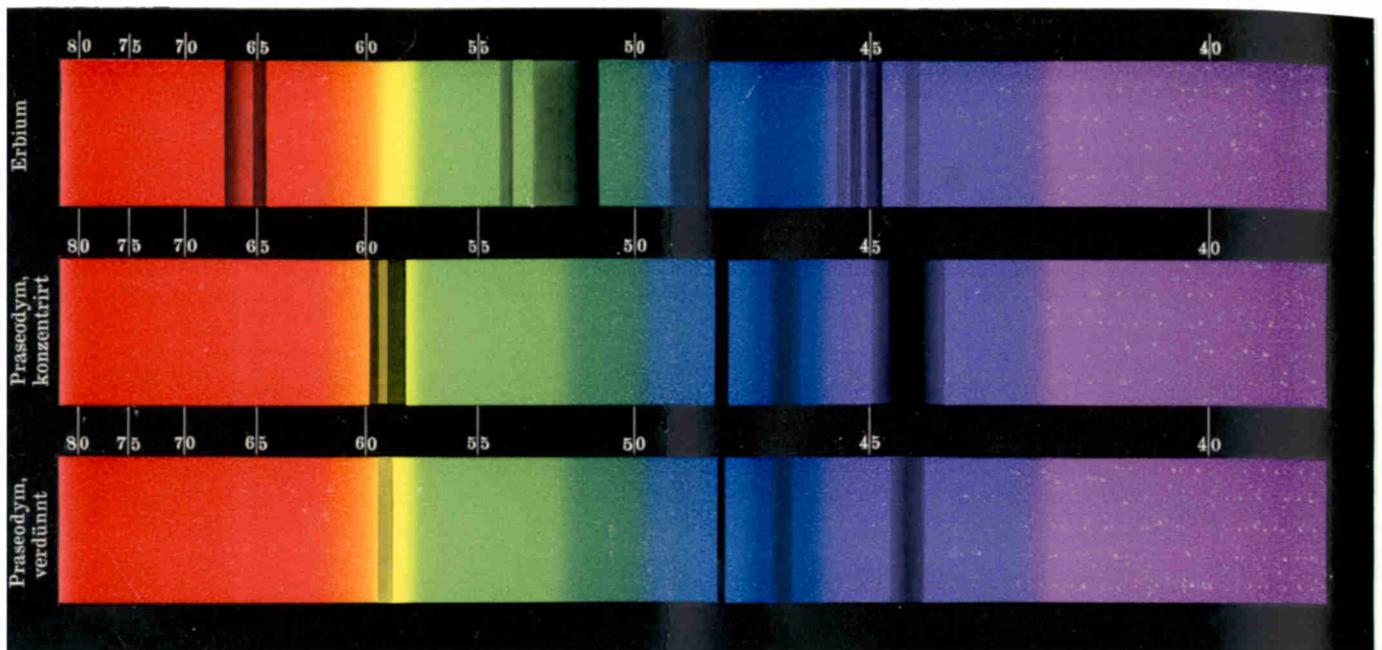
²⁾ Formanek, *Qualitative Spektralanalyse anorganischer und organischer Körper*, II. Aufl. Berlin 1905, S. 85.

³⁾ *Zeitschrift für physikalische Chemie* 1902, 40, 465.

⁴⁾ *Ann. d. Physik* 1903, (4) 10, 655.

H. Erdmann und O. Hauser: Über die farbige Abbildung der Spektre
der Edelerden, des Radiums und des Stickstoffs.

Tafel IV. Edelerden.



Farbenänderung, die immer sehr undeutlich und schwach bleibt. Entweder müssen wir also annehmen, daß geschmolzener Quarz in dieser Hinsicht dem kristallisierten ganz unähnlich ist, oder das Heraeusche Quarzglas enthält doch noch kleine Mengen basischer Bestandteile, welche diese Färbung veranlassen. Die Färbung des Quarzglases hat mit derjenigen des blauen Steinsalzes das gemein, daß sie beim Erhitzen verschwindet. Bringt man ein durch Radium gefärbtes Quarzgefäßchen im Dunkeln in eine nichtleuchtende Bunsenflamme, so erhält man kurze Zeit lang eine prachtvolle grüne Lumineszenz, die sehr an belichtetes Uranglas erinnert. Nach dem Aufhören dieser Lumineszenz ist das Quarzglas wieder ganz farblos; eine Gewichtsveränderung bei Färbung oder Entfärbung des Quarzes war nicht zu beobachten ¹⁾.

Endlich hat sich, nach den interessanten Beobachtungen von E. Goldstein ²⁾, noch die Notwendigkeit herausgestellt, das Stickstoffspektrum neu zu zeichnen. Goldstein hat die Bedingungen genau kennen gelehrt, unter welchen das gewöhnliche Bandenspektrum des Stickstoffs in das von Physikern bereits mehrfach beobachtete ³⁾ Linienspektrum übergeht. Für dieses Linienspektrum möchten wir den Namen „Grünes Stickstoffspektrum“ vorschlagen. Die Bedingungen für seine Entstehung sind:

1. Zylindrische, nicht wespenartige Form des Plückerrohres (gleichmäßiger Durchmesser von 2¹/₂ bis 3¹/₂ cm);

2. hohe Reinheit des Stickgases, speziell absolute Freiheit von Sauerstoff;

3. niedere Temperatur.

Auf chemischem Wege ein so reines Stickgas zu erzeugen, daß nach dem Einfüllen in das Spektralrohr auf die dritte Bedingung (Abkühlung) verzichtet werden konnte, ist uns nicht gelungen. Auch E. Goldstein scheint nur nach außerordentlichen Mühen einmal zu einem Gasrohre gelangt zu sein, welches eine derartige Erscheinung zeigte. Wir bedienen

¹⁾ Der Schluß, daß es sich hier um keine chemische Reaktion im Glase handle, darf daraus nicht gezogen werden. Die in Betracht kommenden Gewichtsveränderungen sind gewiß viel zu klein, um mit der Wage wahrgenommen werden zu können. Im Besitze größerer Mengen dunkelblau, fast schwarz gefärbten natürlichen Steinsalzes habe ich es schon vor Jahren mit den Hilfsmitteln des Physikalischen Instituts der Universität Halle unternommen, dessen Entfärbung durch Hitze mit der Wage zu verfolgen. Bei Anwendung von 10 g Substanz war mit einer auf Hundertstel Milligramm ziehenden Wage keine Gewichtsveränderung zu bemerken. Die Mengen metallischen Natriums, welche die Ultramikroskopie in diesem blauen Mineral entdeckt hat, müssen außerordentlich gering sein. Die Färbekraft des Natriums in dieser Form ist also sehr beträchtlich und derjenigen unserer besten organischen Farbstoffe vergleichbar. Damit stimmt überein, daß die alkalische Reaktion einer wässrigen Lösung von blauem Steinsalz sehr schwach und mit Lackmuspapier kaum erkennbar ist.

²⁾ Über elektrische Ladungserscheinungen und ihre Spektren, Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft 1904, 6, 315.

³⁾ Plücker und Hittorf, Phil. Trans. 1864, 155, 1.

uns daher eines von Herrn E. Goldstein uns freundlichst zur Verfügung gestellten 6 cm langen Rohres, unter einigen Centimetern Quecksilberdruck mit reinem Stickgase gefüllt, welches bei Zimmertemperatur das gewöhnliche Bandenspektrum gab. Kühlten wir aber dieses Rohr durch Eintauchen in flüssige Luft oder noch besser in flüssigen Stickstoff ¹⁾ ab, so trat in kurzer Zeit eine schon für das bloße Auge höchst auffällige Änderung der Lichterscheinung ein, indem das rotviolette Licht in Grüngelb umschlug. Um diese Erscheinung in ihrer vollen Schönheit zu erhalten, ist es wichtig, einen kräftigen Induktor zu verwenden; aber auch die Spannung im primären Stromkreis ist keineswegs gleichgültig. Wir bedienten uns gewöhnlich einer Batterie von neun Akkumulatoren, von denen je drei hinter einander geschaltet waren, so daß der primäre Strom etwa 7 Volt Spannung hatte. Ein in den primären Stromkreis eingeschaltetes Ampèremeter zeigte unter diesen Umständen als Durchschnittsstromverbrauch 3—4 Ampère, und der Induktor gab in freier Luft Funken von 10 cm Länge.

Unter diesen Bedingungen verbreitert sich der anfangs rotviolette Entladungsfunken mit zunehmender Abkühlung erheblich, und die schließlich grüngelbe Lichterscheinung füllt den ganzen Innenraum der zylindrischen Entladungsröhre. Kühlt man das Rohr erst vollständig ab und läßt dann die Entladung übergehen, so vergehen doch einige Sekunden, bis das Spektrum in voller Reinheit auftritt. Darin darf man wohl eine Stütze für die Ansicht erblicken, daß die Verunreinigung, welche das Bandenspektrum veranlaßt, Sauerstoff ist. Erst durch die Entladung selbst geht dieser Sauerstoff in die bei der Temperatur des siedenden Stickstoffs nur eine geringe Tension besitzenden und daher unter den gewählten Bedingungen leicht verdichtbaren Verbindungen N₂O₃ oder N₂O₄ über.

Im Spektroskop zeigt das grüne Stickstoffspektrum im Rot, Orange und Gelb das nämliche Gitter wie das gewöhnliche Spektrum. Doch das Grün erscheint schon stark verändert, und im Blau und Violett fehlen die Banden gänzlich, welche man bisher meist als charakteristisch für den Stickstoff ansah; an ihre Stelle treten nur einige ganz scharfe und ziemlich feine Linien ²⁾.

¹⁾ H. Erdmann, Über einige Eigenschaften des flüssigen Stickstoffs, Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft 1906, 39, 1208.

²⁾ Die hier beschriebenen Spektren sind in der Offizin der Verlagsbuchhandlung Friedr. Vieweg u. Sohn in Braunschweig für die soeben erschienene IV. Auflage von Erdmanns Lehrbuch der anorganischen Chemie farbig reproduziert worden. Der genannte Verlag hat auch freundlichst gestattet, daß unsere Spektren der Edelerden als IV. Tafel in dieser Rundschau erscheinen. Bezüglich der Spektralbilder des Stickstoffs, des Radiums und des Quecksilbers, welche den in der Naturwissenschaftlichen Rundschau (Jahrgang 1898, S. 465) bereits früher veröffentlichten Tafeln ergänzend beigegefügt worden sind, müssen wir aber auf das genannte Lehrbuch (Tafel I, S. 126 und Tafel IV, S. 560) verweisen.