

Das angebliche Lanthanycyanid der Verfasser ist nur Lanthanyhydrat oder Lanthancarbonat. Der Niederschlag, welchen Cyankalium in einer Lösung von Lanthansulfat erzeugt, enthält kein Cyan, wie ich jüngst gefunden habe.

Das Angeführte dürfte wohl genügen, um die Art der chemischen Untersuchungen der HH. Frerichs u. Smith darzulegen. Die Bemerkungen, welche die HH. Verfasser gegen meine Beweisführung für die Dreiwertigkeit des Lanthans und Didyms richten, will ich übergehen.

Uppsala, Universitäts-Laboratorium, April 1878.

231. Hermann W. Vogel: Ueber die Verschiedenheit der Absorptionsspektren eines und desselben Stoffes.

(Eingegangen am 1. Mai.)

In meiner Abhandlung (No. 6, p. 622 dieser Berichte) wies ich an mehreren Beispielen nach, dass ein und derselbe Körper unter verschiedenen Umständen Absorptionsspektren von total verschiedenem Charakter zu liefern vermag. Weitere Untersuchungen über denselben Gegenstand haben mir gezeigt, dass diese Eigenthümlichkeit eine fast allgemeine Eigenschaft aller absorbirenden festen und gelösten Körper ist, der organischen sowohl, als auch der unorganischen und dass diejenigen Körper, welche im festen Zustande dasselbe Spektrum geben wie im gelösten, zu den Ausnahmen gehören.

Bisher hat man fast allgemein unter dem Absorptionsspektrum eines Salzes oder eines Farbstoffs das Spektrum der Lösung desselben verstanden und oft ohne Weiteres angenommen, dass dasselbe mit dem Spektrum des festen Körpers identisch sei, obgleich Beispiele vom Gegentheil (ich weise nur hier auf Morton und Bolton's Untersuchungen über die Uransalze hin) bekannt waren. Nachfolgende Untersuchungen dürften zeigen, dass jene Annahme nicht mehr haltbar ist.

Zur Prüfung der Absorptionsspektren fester Salze und Farbstoffe benutzte ich dünne Schichten derselben, die ich durch Eindunsten einer Lösung des Körpers auf Glasplatten oder Uhrgläser herzustellen suchte. Es gelingt nach einigen Proben leicht, hinreichend durchsichtige Anflüge von einigen Millimetern Breite zu erhalten, die ich mit meinem Universalspektroskop (diese Berichte X, p. 1428) prüfte. Natürlich stellt sich das Spektrum je nach der Dicke der Schicht verschieden heraus. Es ist aber leicht, auf demselben Glase dicke und dünne Stellen neben einander zu erhalten. Zur Prüfung sehr schmaler Portionen des Anflugs, die den Spalt meines Instruments nicht mehr hinreichend deckten, benutzte ich das Mikrospektroskop von Zeiss in Jena, indem ich das Object mit diffusen Himmels- oder Sonnenlicht

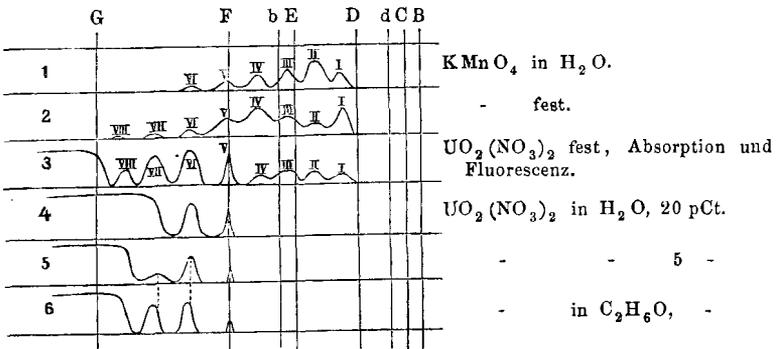
beleuchtete. Das Instrument erlaubt die Vergleichung zweier Spektren und die Bestimmung der Wellenlänge. Es erbeischt aber bei Proben an festen Körpern einige Vorsicht mit Rücksicht darauf, dass das Licht von allen Seiten einfällt, so dass man zuweilen neben dem Absorptionsspektrum auch noch das Spektrum der Oberflächenfarbe und das Fluoreszenzspektrum des Körpers sieht. Durch vergleichende Beobachtung im durchgehenden und reflectirten Licht, so wie im Lampenlicht wurden daraus entspringende Täuschungen vermieden.

I. Spektren unorganischer Körper.

Uebermangansaures Kali giebt bekanntlich in hinreichend verdünnter Lösung ein Absorptionsspektrum mit fünf sehr deutlichen verwaschenen Streifen zwischen *D* und *F* und zwei undeutlichen jenseits *F* (s. Figur 1, Curve 1, in welcher der eine Streifen auf $F\frac{1}{2}g$ fehlt). Die eingedunstete Lösung liefert einen bläulichen, in dicken Lagen schönen rothen Anflug. Letzterer gab dieselben Streifen wie die Lösung in genau derselben Lage. Vergleicht man aber mittelst Vergleichungsprisma das Spektrum des festen Stoffs mit dem einer gleich stark gefärbten Lösung, so beobachtet man, dass der Charakter des Spektrums des festen Stoffs ein erheblich anderer ist, als der des gelösten.

In dem Lösungsspektrum ist der zweite Streif von *D* ab der intensivste, in dem andern Spektrum der erste (s. Curve 2) neben *D* gelegene; ihm folgt in Intensität der vierte Streif, dann der fünfte. Der zweite Streif, der im Lösungsspektrum der stärkste ist, erscheint in dem Spektrum des festen Stoffs als der schwächste. Der Zwischenraum zwischen den fünf Streifen erscheint in dem Lösungsspektrum

Fig. 1.



klarer als in dem andern, die Streifen im Blauen, zu deren Erkennung Sonnenlicht nöthig ist, dagegen schwächer. Die Curven 1 und 2, Fig. 1 drücken die Charakter-Unterschiede der beiden Spektren hinreichend deutlich aus.

Urannitrat ($\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$) giebt im festen und gelösten Zustande Spektren, die bereits sehr gründlich untersucht und beschrieben worden sind, namentlich von Morton und Bolton, die auch auf die auffallenden Unterschiede der Spektren verschiedener chemisch sehr nahe stehenden Uranverbindungen aufmerksam machten (Chemical News 28, p. 47, 113, 164, 233, 244, 257, 268). Sie beobachteten zahlreiche Absorptionsstreifen im Blau und Violett, die beim Arbeiten im diffusen Tageslichte oder in der schwächeren Wintersonne nur theilweise sichtbar sind.

In concentrirter Lösung (20 pCt.) giebt Urannitrat im diffusen Licht in Schichten von 2 Centim. Dicke einen schmalen Streifen auf der Sonnenlinie F und einen zweiten im Blau bei $F\frac{1}{4}g$ (s. Curve 4; Fig. 1) in verdünnten Lösungen (5 pCt.) tritt noch ein zweiter schwächerer Streifen auf $F\frac{1}{2}g$ auf (Curve 5).

In Alkohol gelöst ist die Reaction des Salzes zwar ähnlich, aber dennoch von der wässrigen Lösung bestimmt verschieden in Bezug auf Lage und Charakter der Streifen. Der Streifen auf F ist bei der alkoholischen Lösung von gleichem Gehalt viel schwächer, der dritte Streifen dagegen viel stärker als bei der wässrigen Lösung (s. Curve 5 und 6). Der Streifen auf F hat bei beiden Lösungen dieselbe Lage, die beiden anderen Streifen sind dagegen in der alkoholischen Lösung merklich nach Violett hin verschoben. (Nach Kundt's Angabe sollte man in der stärker brechenden Flüssigkeit das Gegentheil erwarten.)

In dem Spektrum des festen Salzes erkennt man leicht noch den vierten Streifen bei G (Curve 3), ausserdem zeigt sich das Fluorescenzspektrum durch die bekannten hellen Streifen im Grün; dieselben ziehen jedoch die Aufmerksamkeit viel weniger auf sich als die dunklen Zwischenräume I, II, III, IV, Curve 3, so dass man Absorptionsstreifen im Grün vor sich zu haben glaubt. Hagenbach (Poggendorff's Annalen 156, S. 396) und Morton und Bolton (a. a. O.) haben bereits dieses Spektrum im Detail beschrieben.

Die Wellenlängen der Streifen ergaben sich in Milliontel Millimeter V = 486 (Mitte), VI = 425—465, VII = 460—450, VIII 440 (Mitte).

Merkwürdig ist, dass die Lage dieser Streifen mit der Lage der im Blau befindlichen Streifen des übermangansauren Kalis (vergl. Curve 2 und 3) übereinstimmt. (Diese Uebereinstimmung erstreckt sich auch auf die dunklen Zwischenräume des Fluorescenzspektrums und der entsprechenden Manganstreifen I, II, III, IV.)

Es ist dies ein Beispiel des charakteristischen Unterschiedes zwischen den Absorptionsspektren fester und flüssiger Stoffe und den Absorptionsspektren glühender Dämpfe der Elemente. Bei letzteren haben die Absorptionsspektrallinien eine fest bestimmte Lage, die für

jeden Körper eine andere ist. Die Lage ist charakteristisch für den glühenden Stoff. Bei den Absorptionsspektren kalter flüssiger und fester Körper zeigen die Absorptionsstreifen verschiedener Körper oft genau dieselbe Lage und letztere kann daher nicht als charakteristisch für den absorbirender Körper gelten.

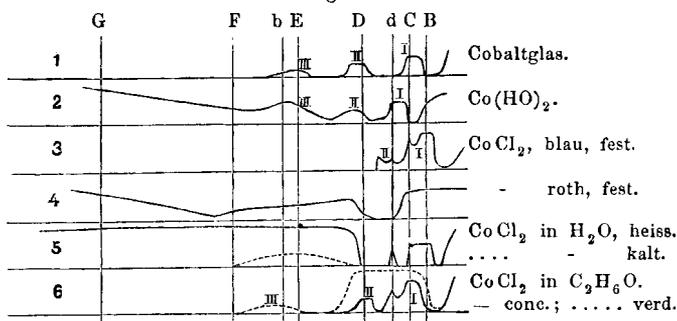
Ein anderer sehr bestimmter Unterschied fester, flüssiger und gasförmiger Körper scheint mir darin zu liegen, dass, soweit die Erfahrung reicht, die Absorptionsbanden der letzteren durch hinreichende Dispersion sich in Linien auflösen, die Absorptionsbanden der ersteren nicht.

Cobaltverbindungen bieten durch die Mannigfaltigkeit ihrer Spektralerscheinungen ein besonderes Interesse dar. Von ihren Spektren ist das des Cobaltglases am bekanntesten. In dicker Schicht lässt dasselbe nur Blau durch, in dünnerer zeigt sich ein Schatten im Grün (III, Fig. 2, Curve 1) und eine Absorption des Roth und Gelb; in noch dünnerer erkennt man drei Streifen I, II, III.

Ich machte bereits vor 3 Jahren die Beobachtung, dass diese Streifen auch in dem frischen Cobalhydrat sichtbar sind, wenn man dasselbe in verdünnter Lösung mit Kali fällt und, in der Flüssigkeit suspendirt, mit dem Spektroskop betrachtet (s. diese Ber. VIII, 1533).

Der dritte Streif ist nur undeutlich und nur in den ersten Momenten der Fällung erkennbar, die stärkeren Streifen I und II aber desto besser und erst mit der höheren Oxydation des Cobalhydrats trübt sich die Erscheinung. Bei genauerer Vergleichung erkannte ich, dass der Streifen I im Cobalhydrat nicht dieselbe Lage hat, wie der

Fig. 2.



Streifen I des Cobaltglases, er ist entsprechend dem Kundt'schen Gesetze, etwas nach Blau hin verschoben (s. Curve 2, Fig. 2). Die Streifen II und III stimmen dagegen in ihrer Lage mit den Streifen II und III des Cobaltglases überein. Der Zwischenraum zwischen den Streifen erscheint jedoch beim Cobalhydrat verwaschener als beim Cobaltglase.

Die Uebereinstimmung der Spektren zweier Körper, wie Cobaltglas und Cobalhydrat, die ausser den Cobalt und Sauerstoffgehalt

weder in ihren physikalischen noch in ihren chemischen Eigenschaften etwas gemein haben, ist jedenfalls merkwürdig genug, um so merkwürdiger, als wie ich gleich zeigen werde, schon ein Unterschied im Wassergehalt hinreicht, das Spektrum einer Cobaltverbindung, nämlich des Cobaltchlorürs CoCl_2 , total zu ändern.

Cobaltchlorür zeigt bekanntlich bei verschiedenem Wassergehalt ganz verschiedene Färbungen und dem entspricht auch die verschiedene Spektralreaction. Die rosenrothe wasserhaltige Cobaltchlorürlösung zeigt nur einen breiten Schatten im Grün zwischen F und D der Fig. 2 in der punktirten Curve 5 dargestellt ist. Bei stärkerem Gehalt an Cobaltchlorür erfolgt eine einseitige Auslöschung des Violett, Blau und Grün, so dass nur der Raum von D ab rechts durchsichtig bleibt. Das feste rothe Cobaltchlorür absorhirt ausserdem einen Theil des Roth (s. Fig. 2, Curve 4).

Beim Abdampfen bis nahe zur Trockniss wird die concentrirte Lösung schön blau; damit verschwindet die Absorption des Blau und Grün völlig und dafür treten zwei ausgezeichnete Streifen im Roth und Rothgelb auf (Curve 3), die am besten mit Sonnenlicht oder kräftigem Lampenlicht beobachtet werden können. Der eine erstreckt sich von $a\frac{1}{2}B$ bis $C\frac{1}{10}D$, der andere von $d-d\frac{1}{2}D$ ¹⁾. Der letztere zeigt im kräftigem Licht scharfe Ränder und ein durchsichtigeres Mittelfeld. Von einem dritten Streifen konnte ich nichts entdecken. Im völlig festem Zustande gelang es mir nicht, das Salz zu untersuchen, da es sich sehr rasch wieder roth färbte. Bekanntlich giebt eine conc. Lösung des rosenrothen Salzes beim Erhitzen ebenfalls Streifen im Roth. Das Spektrum einer solchen Lösung habe ich in Curve 5 dargestellt. Man erkennt sofort den Streifen I des blauen Cobaltchlorürs (Curve 3) wieder, der Streifen II ist aber auf eine schmale mit d zusammenfallende Linie zusammengeschrumpft, daneben zeigt sich eine von dem rosenrothen Salz herrührende Auslöschung der linken Seite des Spektrums bis zum Gelb.

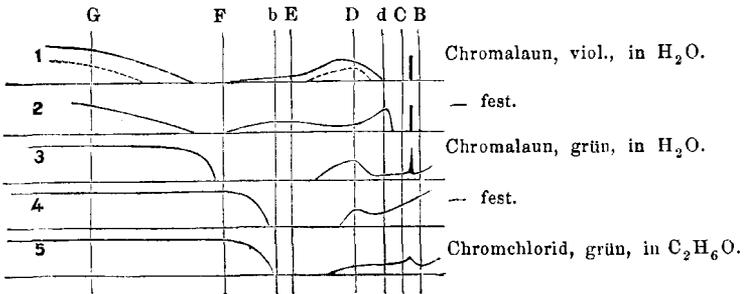
In absolutem Alkohol löst sich das Cobaltchlorür mit schön blauer Farbe auf und zeigt dann im concentrirten Zustande das punktirte Spektrum (Curve 6). Der Streif III erinnert an den entsprechenden des Cobaltglases (Curve 1), er verschwindet aber beim Verdünnen und dann erscheinen zwei Streifen, von denen einer auf D dem zweiten gleich gelegenen Streif des Cobaltglases entspricht, der andere jedoch trotz gleicher Lage eine grössere Ausdehnung nach links und eine stärkere linienartige Verdunklung auf der d -Linie zeigt als der Streif I, Curve 1. Vergleicht man das Spektrum des blauen Cobaltchlorürs in Alkohol mit dem Spektrum des wasserfeuchten blauen

¹⁾ Die Linie d , die ich hier zur Orientirung benutzte, ist eine leicht kenntliche atmosphärische, zwischen C und D , ihre Wellenlänge beträgt 630.5.

Cobaltchlorürs (Curve 3), so erkennt man zwar eine Analogie der Streifen I und II; bemerkt aber, dass dieselben entgegen Kundt's Gesetz in der wässerigen Lösung mehr nach Roth hin verschoben sind als in der alkoholischen. Jedenfalls bietet das Cobalt in seinen verschiedenen der gleichen Sättigungsstufe angehörigen Verbindungen eins der merkwürdigsten Beispiele einer „Wandlung der Spektren“.

Chromoxydverbindungen. Von den Chromidverbindungen ist das Spektrum des violetten Chromalauns in wässeriger Lösung am bekanntesten, es zeigt in gewisser Concentration (10 pCt.) einen breiten Absorptionsschatten auf *D* und eine Auslöschung des Blau (Curve 1. Fig. 3), ausserdem ist ein feiner Streif sichtbar zwischen *B* und *C*, den ich zuerst 1875 beobachtete. Das violette Chromchlorid absorbt in Lösung ähnlich, nur viel kräftiger als Chromalaun, so dass selbst in Lösungen von 1 pCt. Chromchlorid der Absorptionstreif auf *D* bei 1.5 Centim. Dicke noch deutlich zu erkennen ist, während Chromalaun solchen bei gleicher Concentration erst bei 2.5 Centim. Dicke zeigt. Die Absorption der grünen Chromidsalze in wässeriger Lösung ist von der der violetten nicht wesentlich verschieden, sie unterscheidet sich nur dadurch, dass erstere das Roth theilweise verschlucken (siehe Curve 3 und diese Berichte VIII, 1533).

Fig. 3.



Ganz anders verhält sich fester Chromalaun. Derselbe zeigt einen kräftig mit Wellenlänge 640 einsetzenden Absorptionstreif, der nach *D* hin abnimmt (Fig. 3, Curve 2). Dann tritt eine Absorption des Raumes zwischen *F* und *D* ein. Das Blau wird in gleicher Weise absorbtirt wie in der Lösung¹⁾, dagegen weicht das Spektrum des festen grünen Chromalauns sehr erheblich von dem Spektrum des festen violetten ab. Das Blau und Blaugrün und Roth werden stärker absorbtirt, von dem Absorptionstreif auf *d* ist nichts kennbar (vgl. Curve 2 und 4). Während Chromchlorid in Wasser gelöst dasselbe Spektrum zeigt, wie Lösung von Chromalaun, verhält

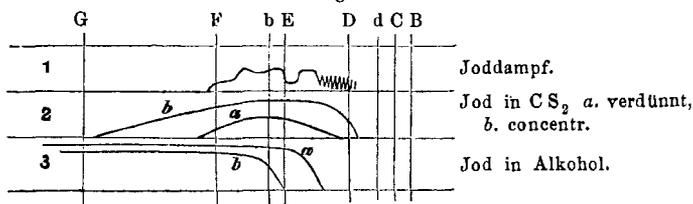
¹⁾ Den feinen Streifen zwischen *C* und *B* konnte ich nur unsicher in den festen Chromalaun wahrnehmen.

sich die Lösung des Chromchlorids in Alkohol anders. Von dem verwaschenen Streif auf *D* bemerkt man nichts, dafür aber eine allmählig ansteigende einseitige Absorption der blauen Seite und der rothen Seite des Spektrums (s. Curve 5). Boraxglas mit Chromoxyd gefärbt absorbt sehr ähnlich wie Chromchlorid in Alkohol.

Kupfervitriol ist eine der wenigen Substanzen, die in fester Form wie in Lösung dasselbe Absorptionsspektrum zeigen. Er löscht das Roth bis Wellenlänge 620 stark aus, dann nimmt die Absorption rasch ab und endigt im Gelbgrün. Grün, Hellblau und Dunkelblau gehen ungeschwächt hindurch, das Violett wird aber wieder theilweise absorbt. Besondere Absorptionsstreifen zeigen sich nicht.

Jod ist einer der wenigen Körper, die die Untersuchung ihres Absorptionsspektrums in fester, gelöster und gasiger Form gestatten. Gewöhnlich versteht man unter Absorptionsspektrum des Jod das des violetten Joddampfs, das schon Brewster beobachtet hat. Dasselbe zeigt bekanntlich bei gewisser Dicke eine grosse Zahl von feinen Linien, die sich vom Roth bis zum Violett erstrecken und bei grösserer Dicke der Schicht zu intensiven Banden zusammenwachsen. Bei Abkühlung verschwinden die Linien im Blau und Roth und es zeigt sich dann auf kurze Zeit ein Spektrum von der Curve 1, Fig. 4 ein annäherndes Bild liefert und dessen Banden beim weiteren Abkühlen sich in feine Linien auflösen.

Fig. 4.



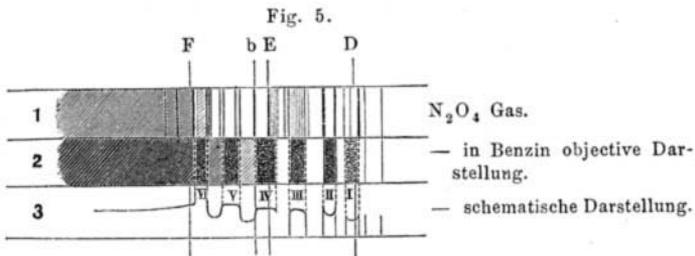
Ganz anders erscheint das Jod in Lösung. Die Lösung in CS_2 zeigt noch die violette Farbe des Joddampfs, aber statt der zahlreichen Linien und Banden bemerkt man einen homogenen Schatten (Fig. 4, Curve 1), in concentrirte Lösungen zwischen *G* und *D*, in verdünnten zwischen *D* und *F*, der in Bezug auf seine Lage dem Streifensystem des Joddampfs bei gewisser Dicke (s. Curve 1) entspricht, ohne jedoch selbst bei Anwendung mehrerer Prismen eine Spur von Streifen oder Banden zu zeigen.

Ganz anders absorbt die gelbgefärbte alkoholische Lösung des Jods. Bei dieser tritt nur eine Absorption der blauen Seite des Spektrums ein, die sich je nach der Concentration mehr oder weniger weit nach Roth erstreckt (s. Curve 3).

Festes Jod in Blättchen zeigt in der Durchsicht nur eine graue Farbe und eine theilweise Auslöschung aller Strahlen des Spektrums.

Das schöne Spektrum des Joddampfes erkennt man weder beim festen noch beim flüssigen Aggregat-Zustande wieder.

Untersalpetersäure N_2O_4 zeigt als Gas das bekannte ausgezeichnete Linienspektrum. Das Spektrum der flüssigen Untersalpetersäure beschreibt Kundt als matt schwarze Banden, die in der Lage mit den Absorptionsstreifen des Dampfes übereinstimmen (Poggend. Ann. 141, 157). Gernez bestätigt solches und giebt an, dass N_2O_4 gelöst in Benzin und CS_2 sich ähnlich verhalten (Compt. rend. 1874, 468). In der That erhielt ich beim Schütteln von rother rauchender Salpetersäure mit Benzin eine gelb gefärbte Lösung des N_2O_4 , die Banden zeigte, die in der Lage mit gewissen Liniengruppen des N_2O_4 -Gases übereinstimmten, aber im Charakter erheblich davon abwichen. Zunächst zeigte die Lösung trotz der starken Färbung eine viel schwächere Absorption des Grün und Gelb, als eine nur dünne, schwach gefärbte Schicht des Gases.



Statt der starken oder feinen Linien, aus welchen das Gasspektrum besteht, erblickt man in dem Spektrum der Lösung breite Streifen, mit nur schwachen Andeutungen von Linien, so dass man nur die Linien im Roth deutlich in der Lösung wieder erkennt. Fig. 5 stellt in der ersten Horizontale das objective Bild des Gasspektrums dar. in der zweiten das des Lösungsspektrums. Die schiefen Schraffirungen drücken continuirliche Absorption aus, die dritte Horizontale zeigt das zweite Spektrum in schematischer Darstellung.

Hier tritt trotz der Uebereinstimmung der Lage der Unterschied im Charakter des Spektrums der gasförmigen und gelösten Substanz deutlich genug hervor.

Die Schwingungen der Gasmoleküle, welche in dem Gase frei vor sich gehen und Wellen von fest bestimmter Länge bilden, erscheint in der Lösung verworren und durch Zwischentöne gestört.

Nach Kundt sollte man in der stark brechenden Lösung eine Verschiebung der Banden nach Roth hin erwarten, eine solche tritt aber nicht ein.

(Schluss folgt.)