

Spektroskopische Methoden der analytischen Chemie

Von

C. Auer-Welsbach

w. M. Akad. Wissensch.

(Mit 6 Tafeln)

(Vorgelegt in der Sitzung am 13. Juli 1922)

Die vorliegende Abhandlung enthält in etwas verallgemeinerter Form eine Schilderung der Spektralverfahren, die ich bei meinen chemisch-analytischen Arbeiten zur Anwendung gebracht habe. Diese Verfahren vereinfachen und vervollkommen die qualitative anorganische Analyse in erheblichem Maße, indem sie viele zur Ausführung chemischer Reaktionen notwendigen Trennungsprozesse ausschalten und an Stelle der chemischen Reaktion selbst die in den meisten Fällen weit bequemer auszuführende und viel sicherere Spektralreaktion setzen; sie ermöglichen es, die analytische Prüfung auf alle Öffnungsfunkenspektren gebenden Körper — und die bilden die überwiegende Mehrzahl — in müheloser Weise auszudehnen und dadurch viele chemisch nur schwierig erkennbare Substanzen in den Kreis der Untersuchung einzubeziehen.

Die für den Chemiker zunächst in Betracht kommende Untersuchungsmethode ist ihrer Einfachheit halber die visuelle Beobachtung des Spektrums. Ihr wurde in dieser Abhandlung deshalb auch der breiteste Raum gewidmet. Da die Funkenspektren zumeist aus zahlreichen Linien bestehen, deren Lage als unveränderlich gelten kann, so bedingt das Vorhandensein einer bestimmten Linie eines Spektrums auch die Gegenwart der anderen mit allen ihren Merkmalen und erst das Gesamtbild der Linien ist das Reaktionsbild selbst. Dieses zu identifizieren, ist durch den direkten Vergleich des Spektrums mit völliger Sicherheit leicht möglich. Unbeschränkt gilt dies indes nur für homogene Körper. Sobald Gemenge von Elementen vorliegen, werden die Erscheinungen im optischen Teile des Spektrums verwickelter. So zeigen die Spektren von Gemengen

nicht mehr alle jene Linien, die den Bestandteilen des Gemisches eigen sind, mit gleicher Deutlichkeit. Die am äußersten Ende des weniger brechbaren Teils des Spektrums gelegenen verblassen zuerst; ihnen folgen dann allmählich die der kürzeren Wellenlängen, was darauf hinweist, daß sich die Empfindlichkeit der visuellen Spektralprüfung, im allgemeinen gesprochen, gegen das violette Ende des Spektrums zu steigert. Einen besonderen Fall bilden jene Gemenge, in denen neben einem sehr leicht flüchtigen Körper sehr schwer flüchtige Bestandteile sich finden, wodurch es bei oberflächlicher Beobachtung leicht geschehen kann, daß die schwerer flüchtigen übersehen werden. Da die spektroskopische Prüfung in solchen Fällen die chemische Analyse nicht ersetzen, sondern nur begleiten soll, so gilt das eben Gesagte nur für diejenigen Gemenge, für die bisnun einfache chemische Trennungsvorverfahren nicht bekannt sind. Im speziellen Teile sollen diese Verhältnisse näher besprochen werden.

Es erübrigt mir nur noch einleitend zu bemerken, daß ich die vorliegende Schilderung möglichst kurz und allgemein verständlich gehalten habe. Ich habe alle selteneren fachwissenschaftlichen Bezeichnungen, sowie alles theoretische Beiwerk beiseite gelassen und stütze mich nur auf ganz elementare Kenntnisse. Wer für die eine oder andere Anordnung, für dieses oder jenes Phänomen eine theoretische Begründung oder Erklärung sucht, möge sich an die Handbücher der Physik, oder wenn es sich um eine spektroskopische Frage im besonderen handelt, an das Werk Kayser's »Handbuch der Spektroskopie« halten.

Die Funkenapparate.

Sie gründen sich auf das Phänomen des Öffnungsfunkens und gleichen in diesem Belange jenem Apparate, den ich in einer früheren Arbeit bereits geschildert habe.¹ In ihrer äußeren Gestalt jedoch, sowie auch in ihrer Funktionsweise weichen sie von dem ersten Modell völlig ab.

Den besonderen Zwecken entsprechend wurden sie in zwei Ausführungen gebaut, von denen die eine vornehmlich der visuellen Beobachtung, die andere der photographischen Aufnahme der Spektren dient.

Die der ersteren Art sind leicht gebaut, frei beweglich und können sonach mit einem einzigen Handgriff in beliebige Lage zu dem Spektralapparat gebracht werden, während die der zweiten Art etwas stärker gebaut und auf fester, unverrückbarer Wand montiert sind.

¹ Über die Erden des Gadolinites von Ytterby. Das Spektralverfahren. Sitzungsberichte der Kaiserl. Akademie der Wissenschaften. Bd. LXXXVIII. 1883.

Ich will zunächst die für den Chemiker hauptsächlich in Betracht kommende, etwas einfachere Ausführungsform besprechen. Ihr Bau ist aus der dieser Abhandlung beigegebenen Tafel I leicht zu erkennen und bedarf mit Ausnahme weniger Teile kaum einer bis in alle Einzelheiten gehenden Schilderung.

Der stark gebaute, auf der Bodenplatte befestigte vertikal gestellte Trieb gestattet die Verschiebung der Pole nach der Höhe, der an dem Seitenarm angebrachte die Verschiebung nach der Seite. Auf diesem zweiten Trieb sitzt die Mittelschiene, an der isoliert, rechts und links, zwei gleichstarke Schienen befestigt sind, von denen die eine die Tragstütze des unteren negativen Pols hält, während die andere an ihrem Ende den Schwingungshebel des drahtförmigen positiven Pols und die Tragstütze für den Elektromagnet trägt. Dieser Schwingungshebel ist einer der wichtigsten Bestandteile des Apparates und von ganz besonderer Beschaffenheit. Beide Arme sind aus Stahlfedern zusammengesetzt. Die links liegende, den Polschuh tragende Feder besteht aus dünnen, mit Zinn völlig verlöteten Drähten; sie federt nur wenig und ist gleich dick. Die andere den Anker tragende hingegen besteht aus dünnen ungleich langen, symmetrisch angeordneten Lamellen, die bis zur Hälfte ihrer Länge etwa verlötet sind. Sie federt stark und ist verjüngt. Die mittlere Lamelle reicht als längste bis zu dem die Bewegung des Schwingungshebels begrenzenden Stellschrauben. Beide Federn sind im Achsenstück des Hebels verlötet. Diese Bauart ermöglicht es, den Pol nicht nur in die richtige Schwingungsart zu versetzen, sondern auch die Federn dauernd vor Bruch zu bewahren. Die Achse des Hebels bildet ein mit einem Knopf versehener Stahlstift, der zwischen die Backen der Schiene eingelagert ist. Die Art der Befestigung und Anordnung der den Schwingungshebel niederziehenden Spiralfeder ist aus dem Bilde leicht zu sehen. Durch eine kleine Mutter, die auf dem Schraubenpolzen der Feder sitzt, läßt sich die Spannung der Feder regulieren.

Der Polschuh des negativen Pols sitzt auf einer kleinen Welle, die in axialer Richtung durchbohrt ist und durch mehrere Muttern und Vorlagescheibchen in ihrem Lager drehbar gehalten wird. Eine plattenförmige Feder außen und eine scheibenförmige innen bremsen die Drehung und vermitteln den Stromkontakt. Durch Anziehen einer seitlich am Wellager angebrachten Schraube kann die Welle festgestellt werden.

Ein an der Unterseite des Wellagers befestigter, 2 *cm* langer und etwa 2 *mm* starker Zapfen, der in die Bohrung des Mutterstückes des vertikal stehenden zylinderförmigen Triebes paßt, gestattet das Lager in horizontaler Richtung zu drehen; mit einer kleinen Schraube, die im Bilde nur teilweise sichtbar ist, kann es fixiert werden. Der zylinderförmige eine steilgängige Schraube enthaltende Trieb wird durch den nach unten gerichteten, gefrästen Schraubenkopf bewegt. Dieser Trieb ist im Gehäuse des Trägerarms verschiebbar und kann durch eine Schraube festgeklemmt werden.

Das ganze Instrument ist auf einen gußeisernen Sockel montiert, an dessen Unterseite mehrere dicke Kautschukplatten angebracht sind, welche die während des Gangs unvermeidlichen Erschütterungen zu dämpfen bestimmt sind.

Die Pole.

Die positiven Pole bestehen im wesentlichen aus Drahtstücken von Platin oder besser, aus Platiniridium (Pt mit einem Gehalt von 10% Ir.). Bei länger andauernder Benützung wählt man sie etwa 1.5 mm stark und gibt ihnen dann die Form, die im Bilde dargestellt ist, für kurzwährende Versuche hingegen nimmt man sie dünner, etwa 1.2 mm stark und wählt sie in diesem Falle solange, als es die Bauart des Apparates eben gestattet. Die negativen Pole sind von verschiedenartiger Gestalt. Bei jenen Elementen, die leicht in kohärentem und formbarem Zustande erhältlich sind und vermöge ihrer Natur dauernde Funkenbildung gestatten, benützt man einfache Draht- oder Blechstückchen von entsprechender Stärke, die in geeigneter Weise an einem kurzen Drahte, der in die Bohrung der Welle des Polträgers paßt, durch Löten oder Schrauben oder dergleichen festgemacht werden. Bei allen anderen Elementen, sowie auch dann, wenn es sich um andauernde Funkenbildung für Versuchszwecke handelt, verwendet man kreisrunde Scheibchen aus Platin von 2 cm Durchmesser und $\frac{1}{2}$ mm Stärke. In der Mitte des Scheibchens wird ein Drahtstück von 4 bis 5 cm Länge und 1.5 mm Dicke mit Gold eingelötet, derart, daß das eine Ende 5 bis 6 mm aus dem Scheibchen herausragt. Durch zwei im Bilde leicht erkennbare Schraubchen wird der Pol fixiert.

Soll der Pol aber nur eine kurzwährende Erzeugung des Funkens vermitteln, wie dies bei den gewöhnlichen Prüfungen zumeist der Fall ist, so genügt ein einfaches Drahtstück von 2 mm Stärke und entsprechender Länge, das nach Abheben des Polträgers in die Bohrung des Triebes eingeschoben und mit der seitlich stehenden Schraube befestigt wird.

Der Strom tritt bei der rechtsstehenden, am Tragarm des Elektromagneten isoliert befestigten Klemmschraube ein, durchfließt den Draht des Elektromagneten, gelangt durch die zweite am Tragarm befindliche Klemmschraube zur linken Schiene, von da durch den Schwingungshebel zu den Polen, geht durch Trieb und Träger und tritt bei der auf der rechten Schiene sitzenden Schraube, die mit der linken Schiene im Kontakt steht, wieder aus.

Die in den Stromkreis eingeschaltene Extrastromspirale bietet an sich nichts besonders Bemerkenswertes. Auf der Spule sind einige tausend Windungen eines 2 mm starken, isolierten Kupferdrahtes aufgerollt. Die weit gehaltene Bohrung nimmt die aus weichem Eisen bestehenden lackierten Stäbchen in einer der gewünschten Stromspannung angepaßten Menge auf. Auf Tafel III ist die Extrastromspirale mit abgebildet worden.

Von allen zur Herstellung der Pole in Betracht kommenden Materialien hat sich das Platin als das geeignetste erwiesen. Allerdings steht seiner allgemeinen Anwendung der heutige hohe Marktpreis hindernd im Wege. Allein ich glaube, daß dieser Umstand in Ansehung der Vorteile, die die Verwendung von Platin mit sich bringt, kaum bestimmend sein kann, um so mehr als sich beim Betriebe der Apparate ein nennenswerter Verlust von Metall nicht ergibt und es sich daher im Grunde genommen nur um eine einmalige Ausgabe handelt. Ein wirkliches Ersatzmaterial für Platin, wenigstens soweit der positive Pol in Betracht kommt, gibt es zur Zeit nicht. Für die negative Polelektrode könnte man allenfalls an die Verwendung von Kupfer oder Kohlenstoff denken. Kupfer jedoch hat, abgesehen von seiner ziemlich großen Flüchtigkeit, den Nachteil, daß sein Spektrum einige sehr lichtstarke Linien im Grün aufweist, deren Glanz die Beobachtung stört. Kohlenstoff dagegen bewirkt eine allgemeine Aufhellung des Spektrums und ist zudem in genügend reinem und dichtem Zustande nur schwer zu beschaffen. Bogenlichtkohle ebenso wie Retortenkohle kommen ihrer Verunreinigung wegen für empfindlichere Versuche nicht in Betracht.

Als Stromquelle diente bei meinen Arbeiten eine Bleiakkumulatorenbatterie von zirka 50 Volt Klemmenspannung, in deren Stromkreis außer den nötigen Sicherheits- und Schaltvorrichtungen ein Neusilberrheostat von 100 Ohm eingeschalten war.

Zur optischen Untersuchung der Funkenspektren benutzte ich einen lichtstarken, mit zwei schweren Flintglasprismen von 60° ausgerüsteten Spektralapparat von Steinheil. Zur Kennzeichnung des Auflösungsvermögens, das dieses vorzüglich gebaute Instrument besitzt, sei angeführt, daß es die zwischen der Na-Doppellinie liegende Germaniumlinie noch mit voller Schärfe zeigt.

Im folgenden bespreche ich die Inbetriebsetzung des Funkenapparates.

Der scheibenförmige Pol wird an dem kürzeren Ende seiner Achse gefaßt und in die Welle soweit eingeschoben, daß das Scheibchen etwa 1 *cm* von den kleinen, an der Welle angebrachten Schrauben absteht, worauf diese mit einem für alle Kopfschrauben des Apparates passenden Schraubenschlüssel gleichmäßig und kräftig angezogen werden, so daß das Scheibchen völlig fest sitzt. Hernach schiebt man den in diesem Falle bajonettartig abgebogenen Pol, ihn an der Biegung haltend, in den Polschuh des Schwingungshebels so weit ein, daß er nur einen Millimeter etwa über den Scheibenrand hinausragt und fixiert ihn mit der Schraube. Nun drückt man den Anker leicht nieder und beobachtet, wieviel Spiel der Schwingungshebel hat; der positive Pol soll emporgehoben zirka 5 *mm* über den Scheibenrand zu stehen kommen. Man läßt

nun den Hebel wieder fallen — die Apparate sind gegen brüske Behandlung ganz unempfindlich — stellt das Scheibchen durch Drehung des Wellgehäuses ein wenig seitlich, schraubt fest und schließt den Strom. Das Scheibchen soll sich nun in etwa 10 Sekunden einmal um seine Achse drehen. Dreht es sich nicht oder um vieles langsamer, so schiebt man es noch etwas mehr seitwärts, so daß der schwingende Pol jetzt einige Millimeter von dem höchsten Punkt des Scheibchens entfernt aufschlägt; kommt es dadurch noch immer nicht in den richtigen Gang, so ist entweder die Bremsung zu stark oder die Stärke des Aufschlages nicht richtig bemessen; durch langsames Heben oder Senken des negativen Pols läßt sich das letztere leicht feststellen. Setzt sich das Scheibchen auch dann noch nicht in Bewegung, so ist es zu stark gebremst; durch vorsichtiges Aufbiegen der Feder läßt sich die Bremsung leicht verringern. Unter allen Umständen aber vermeide man es bei stillstehendem Scheibchen den positiven Pol längere Zeit in kräftigem Gange zu lassen, weil sich dadurch am Scheibchenrand leicht eine Kerbe bilden könnte, die, wenn sie einmal genügend tief geworden ist, die Triebkraft des schwingenden Poldrahts nicht mehr zur Geltung kommen ließe.

Ist das Scheibchen in gleichmäßigen und ruhigen Gang geraten, so lasse man die Pole einige Minuten kräftig aufeinander einwirken; der scharfe Rand des Scheibchens wird dadurch abgerundet und breiter gemacht. Nachdem man sich überzeugt hat, daß das Metall keine merkbaren Verunreinigungen enthält, kann die Substanz aufgetragen werden. Es ist ziemlich gleichgültig, ob sie als Lösung oder als fein aufgeschlämmtes Pulver zur Anwendung gelangt. Zweckmäßig, aber nicht unbedingt nötig ist es, dies zu machen, während der Apparat im Gange ist; sonst aber oder falls man diese Manipulation beschleunigen will, faßt man die Welle bei dem gezähnten Rädchen, das zwischen den kleinen Muttern sitzt und dreht es langsam herum. Das Befeuchten des Scheibchenrandes erfolgt am bequemsten mittels eines an einem dünnen Platindraht befestigten Baumwollknäulchens, wie man es leicht durch Aufrollen eines gereinigten lockeren Fadens am Drahtende erhält; durch beiderseitiges knappes Abbiegen des Drahts wird das Knäulchen am Aufrollen verhindert. Um sowohl die Substanz als auch den Befeuchter für den späteren Gebrauch rasch und bequem bei der Hand zu haben, bringt man die Substanz in ein röhrenförmiges Gläschen, das mit einem gut passenden Korkpfropf, in dessen Mitte das freie Ende des das Knäulchen tragenden Platindrahts eingezwängt wird, geschlossen werden kann. Man tränkt das Knäulchen mit der Lösung oder mit dem durch Schütteln aufgeschlämmten festen Körper und berührt damit den Rand des Scheibchens so lange, bis es mit der Substanz überzogen, beziehentlich der Funke zu seinem vollen Glanze gelangt ist. Nun kann die Spektralprüfung beginnen. Ich ziehe es vor, den Funken direkt, also ohne Anwendung einer Sammellinse, zu beobachten, durch

die das Spektrum zwar lichtstärker aber auch weniger ruhig wird. Bei dem großen Glanz und der Klarheit der Öffnungsfunkenspektren kann man auf eine Kondensation des Lichtes füglich verzichten.

In der Weise, wie ich es oben geschildert habe, werden die Elektroden für alle zum Vergleich heranzuziehenden Elemente vorbereitet. Es ist zweckmäßig, die Elektroden nach ihrer Formierung in ein kurzes, unverschlossenes Gläschen zu bringen, das man zusammen mit dem Substanzröhrchen in einem mit dem Symbol versehenen Präparatenglas verwahrt.

Um das Spektroskop gegen Erschütterungen durch die im Gange befindlichen Funkenapparate zu schützen, empfiehlt es sich, die Funkenapparate nicht unmittelbar auf die das Spektroskop tragende Tischplatte zu stellen, sondern ihnen eine besondere, die Tischplatte an keiner Stelle berührende Unterlage zu geben.

Ich wende mich nun zur Besprechung der in Tafel II dargestellten zweiten Ausführungsform der Funkenapparate, die, wie ich oben bemerkt habe, vornehmlich zur photographischen Aufnahme der Spektren dienen. Völlig stabile Montierung, die jede Erschütterung des Apparates verhindert, leichte Einstellbarkeit des stark kollimatisierten Strahlenbündels und die gemäß der Anwendung von Hohlspiegeln entsprechend stark ausladenden Elektroden unterscheiden sie im allgemeinen von der ersten Ausführungsform. Auch hier dürfte an der Hand der Abbildung (Tafel II) eine ganz kurze Beschreibung zum Verständnis völlig genügen.

Der Schwingungshebel ist entsprechend länger gebaut; das Ende der lamellenartigen Federn wird durch Stellschrauben festgehalten, schwingt also nicht mit. Die Welle des negativen Pols ist länger und stärker gehalten als bei der ersten Form und kann durch eine mittels Schraube regulierbare Feder in beliebig starker Weise gebremst werden. Der den negativen Pol tragende Trieb ist kräftig gehalten und gestattet derart leicht die Einstellung des Funkens in vertikaler Richtung. Der ganze Funkenapparat sitzt drehbar auf einem starken Trieb, der ihn zu heben und zu senken gestattet. Ein massiver gußeiserner Arm, dessen Drehungsachse in dem an der Wand eingelassenen Lager ruht, kann mittels einer Schraube festgelagert werden. Ein ganz gleich gebauter und ausgestatteter Apparat steht dem ersten gegenüber; er dient zur Erzeugung des Vergleichsspektrums, das vor oder nach der Aufnahme des zu prüfenden Spektrums auf der Platte mitaufgenommen wird. In der Mitte zwischen den Wandsockeln der Apparate ist ein nach allen Richtungen mittels Feintrieb einstellbarer sphärischer Hohlspiegel angebracht, der bei den nur das sichtbare Spektrum erfassenden Aufnahmen ein an der konvexen Seite versilberter Glashohlspiegel ist, während bei Aufnahmen, die auch den ultravioletten Teil des Spektrums erfassen sollen, ein Teleskophohlspiegel von 15 *cm* diam. und 30 *cm* Brennweite verwendet wird, dessen Randstrahlen durch ein Diaphragma abgeblendet werden können. Die

Pole sind von dem Spiegel etwa 25 *cm* entfernt. Die ganze Aufstellung zeigt Tafel III. Rehostat und Extrastromspirale sind in ähnlichen Dimensionen gehalten wie die des erst geschilderten Apparates.

Der Aufnahmeapparat. Das vom Spiegel des Funkenapparates zurückgeworfene, sehr spitzwinkelige Strahlenbündel fällt auf einen fein gearbeiteten Mikrometerspalt mit symmetrischer Verschiebung der Schneiden, dessen Spaltweite auf Hundertstelmillimeter genau eingestellt werden kann. Die parallel gemachten Strahlen verlassen das Objektiv des Kollimatorrohres als schmales Bündel. Ein gerad-sichtiges, fünffaches Prisma von großer Dispersion zerlegt das Lichtbündel. Die roten und grünen Strahlen treten mit geringer, die violetten hingegen mit beträchtlicher Ablenkung aus. Ein Weitwinkelaplanat von Steinheil von 45 *cm* Brennweite und F/20 Öffnung ordnet sie zum Spektrum. Während die Strahlen von rot bis grün im Objektiv keinerlei Ablendung erfahren, erleiden die blauen, namentlich aber die violetten, eine sehr starke Ablendung, die durch geeignete Blenden noch beliebig vergrößert werden kann. Man hat es dadurch in der Hand, die Intensität der Strahlen nach ihrer Wirkung auf die panchromatische Platte abzutönen, wodurch die Einschaltung eines die Lichtwirkung schwächenden Farbenfilters entbehrlich wird.

Der sphärisch und chromatisch vorzüglich korrigierte Aplanat lieferte ein völlig ebenes Spektrum; die Aufnahmen konnten daher auf gewöhnlichen Platten gemacht werden. Das Spektrum von Rot bis Violett war etwa 14 *cm* lang und in allen Teilen von gleichmäßiger und außerordentlicher Schärfe. Mit diesem Instrumentarium habe ich die Spektren aller charakteristische Öffnungsfunkenspektren gebenden Elemente aufgenommen, und zwar die der Erdalkalimetalle auf Pinacyanolplatten englischer Herkunft, die der übrigen Elemente auf Pinachromplatten von Westendorp und Wehner in Köln.

Diese Aufnahmen, die von gestochener Schärfe waren, gaben im allgemeinen, soweit dies eben durch ein Schwarz-Weißbild möglich ist, die Spektralerscheinungen ziemlich getreu wieder, nur einige Stellen im Grün waren der Eigenart der verwendeten Sensibilisatoren gemäß gegen ihre wirkliche Intensität etwas zurückgeblieben. Ich habe diese Aufnahmen teils auf hart, teils auf weich arbeitenden Platten in ungefähr dreifacher Vergrößerung übertragen. Die so gewonnenen Positive wurden, was die Linien und Banden anbelangt, nur einer geringfügigen Retouche unterworfen, und zwar wurden die durch Lichthofbildung allzubreit geratenen Linien schmaler gemacht, die dem Spektrum nicht eigentlichen Linien hingegen abgedeckt. Von diesen Platten wurden Bromsilberdrucke angefertigt, die sowohl zur Ermittlung der Indexzahlen als auch zur Herstellung der Spektralvergleichstafel, auf die ich später zu sprechen kommen werde, dienten. Tafel IV zeigt diese Spektralvergleichstafel in sehr verkleinertem Maßstabe.

Die Öffnungsfunkenspektren.

Mit Ausnahme des Sauerstoffs, des Stickstoffs, der Edelgase, der Halogene und der Elemente der Schwefelgruppe, sowie des Arsens geben alle Elemente unter normalem Druck Öffnungsfunkenspektren. Diese Spektren, die gewissermaßen zwischen den Hochspannungsfunkenspektren und den Bogenspektren stehen, bilden eine Klasse für sich. In allen Fällen sind sie, wie eingangs erwähnt, frei von Luftlinien. Durch hohen Glanz und große Klarheit ausgezeichnet, eignen sie sich vorzüglich zur spektroskopischen Erkennung der Elemente, um so mehr als sie bei Verwendung schwer flüchtiger, geeigneter Elektroden von störenden Begleiterscheinungen befreit bleiben. Unter Zuhilfenahme der Lupe läßt sich im großen und ganzen aus Tafel IV ersehen, in welchem Maße die einzelnen Spektren dem eben genannten Zwecke zu entsprechen vermögen. Fast alle zeigen charakteristische Linien oder Liniengruppen. Nur einige sind nicht deutlich gekennzeichnet. Dies gilt z. B. für Tantal und Antimon, die, sofern sie nicht rein oder in stark angereichertem Zustande vorliegen, nur schwierig zu erkennen sind. Das gleiche gilt trotz des großen Glanzes ihrer Spektren von Uran und Bor. Eine sehr auffallende Erscheinung ist es ferner, daß die Spektren mancher Elemente erst dann deutlich hervortreten, wenn Alkalien, wie Ka und Na, zugegen sind, was zum Teil mit dem Umstande zusammenhängt, daß diese Elemente relativ leicht schmelzbare, aber schwer flüchtige Verbindungen geben, die den Pol glasurartig zu überziehen vermögen. Zu diesen Elementen zählt in erster Linie das Aluminium; auch Germanium und Bor zeigen ein ähnliches Verhalten. Ich komme auf diese Beziehungen weiter unten noch zurück. Noch interessanter als die eben besprochenen Erscheinungen ist die Umwandlung des Platinspektrums. Während das Platin für sich im Funkenapparat unter allen Umständen nur das normale gewöhnliche Spektrum gibt, ändert es sich in nachhaltiger Weise, sobald Alkalien, Zinkoxyd und ähnliche leichtflüchtige, zur Bogenbildung neigende Substanzen in genügender Menge am Pol vorhanden sind und es infolgedessen, wenn auch nur für einen Augenblick, zur Bogenbildung kommt. Linien, die früher kaum sichtbar waren, werden zu glänzenden, ja zu den hellsten im ganzen Spektrum, wogegen andere, die früher zu den stärksten zählten, fast ganz verblassen. Dieses variierte Spektrum bleibt nun erhalten, trotz starker, jede eigentliche Bogenbildung ausschließender Schwingung der Pole. Ich habe dieses Spektrum, das leicht zu schweren Täuschungen Veranlassung geben kann, auf Tafel IV unter dem gewöhnlichen Funkenspektrum des Platins dargestellt und es mit Pt II bezeichnet. Bezüglich des Siliciumspektrums habe ich zu erwähnen, daß die zur Erzeugung des Funkens verwendete amorphe Kieselsäure eine Beimengung vom beim Erhitzen Kohlenstoff hinterlassender organischen Substanz enthielt, ohne die der Funke zur photographischen Aufnahme nicht leicht stark genug gewesen wäre. Auch darüber werde ich unten weiter berichten.

a) Die optische Prüfung.

Zu den gewöhnlichen Prüfungen dieser Art, bei denen es sich zumeist nur um eine verhältnismäßig kurzandauernde Funkenbildung handelt und diese bilden glücklicherweise die überwiegende Mehrzahl, benötigt man keinen scheibenförmigen Pol, sondern es genügt, wie oben erwähnt, ein einfaches Drahtstück von etwa 2 mm Stärke und 6 cm Länge, das nach Entfernung des Wellagers in die Öffnung des Steiltriebs eingeschoben und mit der seitlichen Schraube festgehalten wird. Dieses Drahtstück steht also annähernd senkrecht zum Schwingungshebel und der positive Pol trifft es demnach an der Schnittfläche. Auch bei dieser Art von Elektroden ist es gleichgültig, ob die Probe in gelöster oder fein verteilter ungelöster Form vorliegt, ja das letztere ist vom praktischen Standpunkte aus sogar das günstigere. Alle Arten von festen und nicht zu leicht flüchtigen Substanzen sind zur direkten Funkenbildung geeignet. Liegt die Probe in nicht genügend fein verteiltem Zustande vor, so zerkleinert man sie in einer Achatschale oder ähnlichem sorgfältig, verreibt das Pulver mit Wasser zu einem dünnen Brei, von dem man ein winziges Tröpfchen auf die Schnittfläche des Pols bringt. Es sei gleich hier bemerkt, daß die Gestaltung der Schnittfläche von erheblichem Einfluß auf die Art der Funkenbildung ist. Eine glatt abgefeilte oder schräge geschnittene Elektrode eignet sich nicht oder wenigstens nicht in allen Fällen. Die richtige Form ist ein glatter, gegen die Mitte zu eine feine schneidenartige Erhöhung zeigender Abschnitt. Man erhält ihn leicht und mühelos mittels einer doppelhebeligen, sogenannten amerikanischen Zange, deren Schneiden außen nur eine ganz geringe Kerbung zeigen. Diese schneidenartige Erhöhung soll nahezu senkrecht zur Längsrichtung des positiven Pols stehen. Mit ein paar Worten sei dies begründet. Die zur Funkenbildung dienenden Substanzen sind nämlich fast durchwegs schlechte Leiter und verhindern daher, sofern sie den Pol gleichmäßig überziehen, den Stromschluß. Nur durch Reiben oder kräftigen Aufschlag könnte dem begegnet werden; das aber wäre unzweckmäßig, weil dadurch die zu prüfende Substanz von dem Pol zum großen Teil wieder abgestoßen werden würde. Hat dagegen der Pol an richtiger Stelle eine schnittförmige Erhöhung, so wird sich die Substanz beim Aufbringen in den seitlich liegenden kleinen Mulden reichlicher als an der Schneide ansammeln. Unter diesen Umständen wird schon bei ganz leichter Berührung der Pole die an der Schneide sitzende Substanz bei Seite geschoben, wodurch der Kontakt alsbald erfolgt.

Als positiven Pol verwendet man bei dieser Art von Prüfungen stets ein gerades Drahtstückchen. Sind die Pole in ihre richtige Lage gebracht, so stellt man den Funkenapparat rechtwinkelig zum Spaltrohr und nähert ihn so weit, daß die Pole etwa 4 cm vom Spalt entfernt sind und ungefähr in der optischen Achse des Spaltrohrs liegen. Nun stellt man den Rheostathebel auf entsprechend

großen Widerstand und faßt, nachdem man seinen Platz vor dem Instrument eingenommen hat, mit der rechten Hand den Schwingungshebel und hebt ihn ab, während man mit der linken die Einschaltvorrichtung auf Stromschluß stellt. Hierauf berührt man, zuerst ganz sachte, mit dem Schwingungshebel den negativen Pol. Je nach der Art der angewandten Substanz treten nun die mannigfachsten Erscheinungen auf. Von plötzlicher Bogenbildung, die den positiven Pol auf einige Millimeter lang zum Abschmelzen bringen kann, bis zum fast gänzlichen Ausbleiben jeder Funkenbildung. Der weitere Vorgang richtet sich nach diesem Ergebnis. War Gefahr der Bogenbildung vorhanden, so wird der Strom geschwächt, war die Lichtentwicklung zu gering, so wird er verstärkt. In letzterem Falle wiederholt man das Betasten des Pols; kommt es dadurch noch immer nicht zur Funkenbildung, so reibt man den positiven Pol, indem man ihn knapp hinter dem Polschuh faßt, anfangs gelinde, dann etwas stärker am negativen Pol. Nun erfolgt unter allen Umständen die Funkenbildung. Man läßt jetzt den Hebel los, stellt das Spektrum ein und beobachtet es.

Oftmals kann man, die Kenntnis der Spektren vorausgesetzt, schon auf den ersten Blick erkennen, mit welchen Körpern man es zu tun haben dürfte. Ein direkter Vergleich mit den betreffenden Elementspektren gibt darüber sofort klaren Aufschluß. Mitunter aber läßt sich aus dem ersten Anblick des Spektrums kaum irgend etwas Bestimmtes sagen. Der Funke mag noch so glänzend sein, das Spektrum bietet dennoch kein charakteristisches Bild. Einem kontinuierlichen Spektrum ähnlich zieht es sich als helleuchtendes, von zahllosen feinen Linien durchzogenes Band durch das Gesichtsfeld. Wohl kann man durch direkten Vergleich auf die Gegenwart des einen oder anderen Elementes schließen, aber ein sicherer Nachweis ist damit nicht zu erbringen. Solche Proben müssen, wie ich später zeigen werde, einer chemischen Trennung in bestimmte Gruppen unterworfen werden, wodurch das anfänglich ganz verworrene Spektralbild zu einem leicht deutbaren wird.

In anderen Fällen wieder bleibt der Funke lichtschwach, trotz der bis zum Glühen der Pole gesteigerten Intensität des Stroms, ein mattleuchtendes Platinspektrum ist im günstigen Falle alles, was mit Sicherheit zu erkennen ist.

Diese Art von Spektren bieten der Spektralprüfung jedoch keine erheblichen Schwierigkeiten. Bringt man nämlich eine kleine Menge der Probe neuerdings auf den negativen Pol und berührt ihn nach entsprechender Ausschaltung von Widerstand flüchtig mit dem positiven Pol, so fühlt man, daß die Pole fritten, daß sonach eine Art Glasurbildung an den Polen eingetreten ist. Dies läßt auf kieselsäure- oder tonerereiche Substanzen schließen. Man mischt nun der Probe ein wenig einer konzentrierten Lösung von gebranntem Rohrzucker bei, stellt das Fernrohr auf den roten Teil des Spektrums ein und beobachtet, ob die Doppellinie des Si

erscheint; bei Gegenwart von Kieselsäure ist dies unter diesen Umständen sicher der Fall. Ein wenig einer zweiten Probe versetzt man mit einem winzigen Körnchen Kochsalz und prüft neuerdings. Bei Gegenwart von Al-Verbindungen oder Aluminaten tritt nun ein überaus glänzendes Spektrum auf, das leicht zu identifizieren ist. Anschließend an diese Erörterungen möchte ich noch einiger Kunstgriffe gedenken, die es öft ermöglichen, fast unwägbare Mengen von Substanzen der spektroskopischen Prüfung zu unterwerfen. Dies ist nicht unwichtig, denn in der wissenschaftlichen chemischen Analyse stößt man häufig auf Spuren von Niederschlägen, Anflügen und ähnlichem, deren Untersuchung von großem Interesse ist. Zur Illustration des Gesagten will ich aus meinen Arbeiten einen solchen Fall herausgreifen. In den Mutterlaugen der Aktiniumfällungen reichert sich bekanntlich ein Spaltprodukt des Aktiniums an, das man mit AcX bezeichnet. Nach Abdampfen der gereinigten Lösung und gelindem Glühen des Rückstandes blieb bei einem Versuche ein noch eben sichtbarer Hauch in der Platinschale zurück. Um diese verschwindend kleine Substanzmenge zu prüfen, wurde sie auf ein kleines Stückchen fast aschefreies Filtrierpapiers, das mit Wasser befeuchtet worden war, durch leichtes Wischen übertragen. Hernach wurde das Papier gerollt, mit einer zarten Platinzange an einem Ende gefaßt und vorsichtig über einer kleinen Flamme verascht. Das eben merkbare Skelettchen riß ab und flog, vom Luftstrome getrieben, in die Höhe. Auf einer reinen Glasplatte wurde es aufgefangen. Nun wurde die Platinelektrode an ihrer Schnittfläche mit einem winzigen Tröpfchen Wasser benetzt und die Kuppe des Tröpfchens vorsichtig der Probe genähert, die bei leichter Berührung alsbald aufgesogen wurde. Noch feucht wurde der Draht in seine Stellung im Funkenapparat gebracht, der Strom stark gedrosselt und, da die Probe voraussichtlich nur für wenige und ganz schwache Funken genügen würde, einmal behutsam mit dem Pol berührt. Der entstandene Funke gab ein scharfes, aus wenigen, aber glänzenden Linien bestehendes Spektrum, das ich vorher noch nie beobachtet hatte. Mit Hilfe der Skala konnte ich annähernd die Wellenlängen feststellen. Aus den Exner-Haschek-Tabellen ergab sich dann, daß ich es mit dem Funkenpektrum des Stickstoffs zu tun hatte. Das war deswegen besonders merkwürdig, weil weder Stickstoff als solcher, noch auch Stickstoffverbindungen im Öffnungsfunken unter gewöhnlichen Verhältnissen irgendeine Andeutung von Linien geben.

Nicht unerwähnt will ich es lassen, daß bei bestimmter Handhabung des Apparates oft eine Art von Fraktionierung am Pol stattfindet. Berührt man nämlich bei schwachem Strom den Pol anfangs nur ganz leicht und hebt ihn alsbald wieder ab, so daß es zu einer dauernden Funkenbildung nicht kommen kann, so treten zuvörderst die Spektren der leichter flüchtigen Metalle auf; bleiben die Pole dann eine Weile im Gang, so kommen allmählich auch die schwerer flüchtigen zur Geltung; durch leichtes Abrücken des

positiven Pols von seiner ursprünglichen Schwingungslage, wie man es durch gelinden, mit der Hand ausgeführten Druck auf den Schwingungshebel unschwer bewerkstelligen kann, tritt dies in erhöhtem Maße auf, wobei es oftmals zu einem förmlichen Intermittieren der Spektren kommt.

Um die Pole nach erfolgter Beobachtung für eine andere Prüfung wieder verwendbar zu machen, genügt es, sofern sie durch abgeronnene Substanzen nicht etwa verunreinigt worden sind, die Enden der Poldrähle etwas zurückzuschneiden und zwar den positiven um etwa 4 bis 5 *mm*, den negativen um etwa 2 *mm*. Eine unmittelbar darauffolgende Prüfung läßt erkennen, ob das genügend war oder nicht. Treten die früher beobachteten Spektrallinien abermals auf, so kürzt man den negativen Pol neuerdings oder man scheuert ihn gründlich ab. Auch die scheibenförmigen Pole kann man leicht dadurch wieder gebrauchsfähig machen, daß man den wulstförmigen Rand mit einer kleinen, aber kräftigen Schere abschneidet, dann den Pol in Salpetersäure auskocht und ihn darauf mit einem Tuche blank scheuert. Ein einfaches Auskochen in Säuren führt, wie ich an anderer Stelle schon einmal erwähnt habe, nicht zum Ziel, weil die am Rande des Scheibchens entstandenen Platinlegierungen von denjenigen Säuren, die das Platin selbst nicht angreifen, nicht gelöst werden.

Die kritischen Fälle, deren ich oben gedacht habe, bei welchen sich aus dem ersten Anblick des Spektrums keinerlei Schluß auf die Bestandteile der Proben ziehen läßt, sind gewissermaßen nur als Grenzfälle zu betrachten. Zumeist ist die Spektralerscheinung eine viel übersichtlichere. Gleichwohl ist es bei Übereinanderlagerung mehrerer Spektren oft schwer zu sagen, welchem Körper einzelne starke Linien angehören, welche Spektren also zum Vergleich heranzuziehen wären. Man kann dies mit Hilfe einer Funkenlinientabelle und einer sorgfältig geeichten Skala festzustellen versuchen. Allein dieses Verfahren ist umständlich und unsicher. Weit besser und bequemer ist es, die Spektren mit ihren, in bestimmter Weise ausgeführten Spektraldiapositiven direkt zu vergleichen. Diese Diapositive werden selbstverständlich nicht als einzelne Bilder verwendet, sondern man ordnet sie zu Gruppen oder vereinigt sie auf einer einzigen Platte.

Die Herstellung einer solchen Diapositivplatte sei im folgenden kurz beschrieben. Aus den Brombildern, die ich oben erwähnt habe und die ich zur Ermittlung der Indexzahlen benutzte, wurden schmale, etwa 2 *cm* breite Streifen derart ausgeschnitten, daß sie sowohl das Pt-Spektrum als auch das Elementspektrum enthielten. Diese Streifen wurden dann lagerichtig auf einer ebenen Tafel knapp übereinander befestigt. Nach oben kamen die Millimeter- und die Wellenlängenskala, nach unten die Absorptionsspektren jener seltenen Erden, die sich durch ihre Funkenspektren nur schwer erkennen lassen. So entstand ein Bild von etwa 60 *cm* Länge und 40 *cm* Breite, das fast alle für die spektroskopische

Prüfung in Betracht kommenden Elementenspektren enthielt. Die typischen Linien wurden durch deutlich sichtbare Punkte besonders gekennzeichnet. Mit dem Weitwinkelaplanate, der zu den photographischen Aufnahmen der Spektren gedient hatte, wurde das Bild auf einer etwas hart und dicht arbeitenden Platte aufgenommen. Tafel IV stellt einen direkten Abdruck dieser Platte dar. Wie man daraus ersieht, beträgt die Bildgröße auf dieser Diapositivplatte 12 : 18 *cm* und die einzelnen Spektren sind somit 12 *cm* lang. Dieses Größenverhältnis bedingt naturgemäß die Ersetzung des einfachen Fernrohrobjektivs durch ein photographisches Objektiv und weil die Bilder ohne Rücksicht auf die Brennweite des Objektivs aufgenommen worden sind, die Zwischenschaltung einer achromatischen Konkavlinse, die die Brennweite veränderlich zu machen gestattet. Eine derartige Linsenzusammenstellung ist in der photographischen Praxis vielfach im Gebrauch und führt den Namen »Fernobjektiv«. Das von mir benutzte Objektiv stammt von der Firma Steinheil in München. Der mit Irisblende versehene Gruppenantiplanet hat eine Brennweite von 16 *cm*. Die Anordnung des Fernobjektivs ist aus Tafel V zu ersehen. Der das Objektiv tragende Arm ist drehbar und kann durch eine unterhalb der Prismenplatte angebrachte Flügelschraube festgeklemmt werden. Eine Mikrometerschraube gestattet die Feineinstellung. Die Diapositivplatte wird, entsprechend zugeschnitten, in dem Rahmen des »Vergleichsapparates«, wie ich die ganze Vorrichtung nennen will, befestigt. Die Bauart dieser Vorrichtung ist sehr einfach und auf dem Bilde Tafel V deutlich erkennbar. Die Ausschnitte der beiden an der Seite des Rahmens angebrachten beweglichen Blenden entsprechen der Größe der einzelnen Spektren, beziehungsweise der Größe der Skalenbilder. Durch eine Soffitenlampe wird die Diapositivplatte beleuchtet. Zwischen Lampe und Platte ist ein mit Wasser gefülltes Glasrohr eingeschaltet.

So vorbereitet kann nun der Apparat etwa mit Hilfe des Pt-Spektrums in die richtige Stellung gebracht werden. Das ist eine meist recht mühselige Arbeit. Im allgemeinen wird, da die Prismen der gewöhnlichen Spektralapparate zumeist aus dem völlig luftbeständigen Leichtflint hergestellt werden, die dispergierenden Prismen des Aufnahmeapparates dagegen aus schwerstem Flintglas bestanden, eine mehr oder minder starke Schrägstellung der Platte notwendig sein, um die Funkenlinien mit den Platinlinien zur Koinzidenz zu bringen. Es ist nicht ausgeschlossen, daß dies bei Prismen von besonderen Glassorten mit voller Schärfe für alle Linien nicht zu erreichen ist. Groß indes werden diese Abweichungen in keinem Falle sein und sie stören auch weiter nicht, weil eine genügend große Zahl von Leitlinien zur bezirksweisen Einstellung vorhanden ist. Die Schrägstellung der Skalenplatte bringt es mit sich, daß die Öffnung des Objektivs, der Erhöhung der Tiefenschärfe wegen, oft ziemlich klein gemacht werden muß. Das hat aber nicht viel auf sich, weil selbst eine nur 20 Kerzen starke Lampe unter den gegebenen Verhältnissen genügend Licht gibt, die Skala oder

die Spektren deutlich sichtbar zu machen. In der vorstehenden Schilderung habe ich nur die wichtigsten Momente angeführt, soweit es zum Verständnis der Sache nötig ist, im übrigen aber unterlassen auf Einzelheiten einzugehen, in der Annahme, daß die Herstellung dieser Vergleichsapparate ausschließlich Sache der optischen Werkstätten ist, denen zu diesem Zwecke auch alle erforderlichen Behelfe übergeben werden sollen. Sie werden vermutlich nur für die erste Zeit Verwendung finden, denn ich zweifle nicht daran, daß, falls diese Methode des Vergleichens in der chemischen Praxis sich einbürgern sollte, man sehr bald Mittel und Wege finden wird, die Platten in viel vollkommenerer Weise herzustellen, als mir dies mit Hilfe der gewöhnlichen, im Handel erhältlichen Bromsilberplatten möglich war.

b) Die photographische Prüfung.

Bei manchen chemisch-analytischen Arbeiten ist es nötig, die Spektren nicht direkt, sondern durch ihre Photogramme zu vergleichen. So z. B. dann, wenn es sich darum handelt, geringe Mengen von fremden Körpern in einer ein linienreiches starkes Spectrum gebenden Substanz festzustellen. Bei derartigen Spektren kann das Auge leicht vom Glanz der Linien so geblendet werden, daß es schwache Lichteindrücke nicht mehr zu beurteilen vermag; ferner dann, wenn eine Reihe von Spektren untereinander verglichen werden sollen, oder ein sehr linienreiches Spektrum in seine Bestandteile zu zerlegen ist. Wissenschaftlich von ganz besonderer Bedeutung werden die photographischen Aufnahmen weiters, wenn in einer Substanz neue, bisher unbekannt gebliebene Körper vermutet werden.

Sollten nur einige Spektren auf derselben Platte aufgenommen werden, so kann man das bequem durch ein vor dem Spalt verschiebbares, mit den entsprechenden Ausschnitten versehenes Diaphragma erreichen. Sollte aber eine größere Anzahl dargestellt werden, dann wird die Kassette verschoben. Ich habe in dieser Weise bis zu einem Dutzend Spektren auf einer Platte aufgenommen. Um ein Spektrum genau kennen zu lernen, muß man seine Linien bestimmen, d. h. deren Wellenlängen messen.

Die Wellenlängenmessung.

Im Laufe der letzten Jahrzehnte hat diese Art von Bestimmungen bekanntlich einen bewundernswerten Grad von Vollkommenheit erreicht. Allein die hierzu nötigen Mittel sind nicht einfach und deren Handhabung nicht leicht. Das erklärt es, daß die Wellenlängenmessungen heute fast ganz Sache des Physikers geworden sind und es wohl auch bleiben werden. Bei dem Umstande aber, daß diese Messungen nicht nur schwierig, sondern auch mühevoll und zeitraubend sind, kann der Chemiker nicht erwarten, daß alle ihm wichtig erscheinenden Proben in solcher Weise untersucht

werden. Ich war deshalb bestrebt, die Wellenlängenmessung, die der auf anorganischem Gebiete forschende Chemiker nicht ganz entbehren kann, zu vereinfachen und handlicher zu machen. Darüber habe ich in meiner Arbeit »Die Zerlegung des Ytterbiums in seine Elemente«, Sitzungsber. der Kais. Akad. der Wiss., Bd. C XVI, Abt. II b, 1907, p. 14 bis 17, bereits berichtet. In Ergänzung dieses Berichtes füge ich noch eine kurze Schilderung des von mir benutzten Meßapparates dieser Abhandlung bei. Siehe Tafel VI. Auf der längeren Schiene des im Bilde hell gehaltenen rechtwinkligen Rahmens sind zwei massiv gebaute, bewegliche Schlitten aufgelagert, deren über die Breitseite des Rahmens hinausgreifende Backen durch Schrauben festgestellt werden können. Der links sitzende Schlitten nimmt den in keilförmigen Nuten verschiebbaren Fernrohrträger, der durch eine fein gearbeitete Schraube bewegt wird, auf. Um diese Bewegung ohne Betätigung der Schraube rasch ausführen, das Fernrohr also über den ganzen Rahmen aus freier Hand bewegen zu können, besteht die Mutter aus zwei Teilen, die durch seitlich angebrachte Schrauben geöffnet oder geschlossen werden können.

Als Objektiv des Beobachtungsfernrohrs dient ein Steinheil'scher Orthostigmat 7 cm Brennweite, der mit Irisblende ausgestattet ist. Das von Hilger in London stammende Mikrometerokular ist mit einer gezähnten Einlage versehen, deren Zinken und Kerben in korrespondierende Lage mit den Teilstrichen der Skalenphotogramme gebracht werden können.

Der zweite, im Bilde rechts sitzende Schlitten ist dem oben besprochenen ähnlich gebaut; er ist in seinen Dimensionen etwas schwächer gehalten und der die Spektrogramme aufnehmende Träger hat seitlich nur eine geringe Bewegungsfreiheit; die Mutter der nur in der Mitte Gewinde tragenden Schraube ist kompakt. Die dünnen Spektrogrammplatten werden an beiden Enden an zweimal nahezu rechtwinkelig abgebogene, also bajonettartig geformte Blechstreifen mit Siegelack aufgekittet. So vorbereitet, werden sie in die Klammern des Trägers, die im Bilde deutlich sichtbar sind, eingeschoben und mittel der Schrauben festgeklemmt, derart, daß die Spektralaufnahmeplatte sich leicht nach außen krümmt.

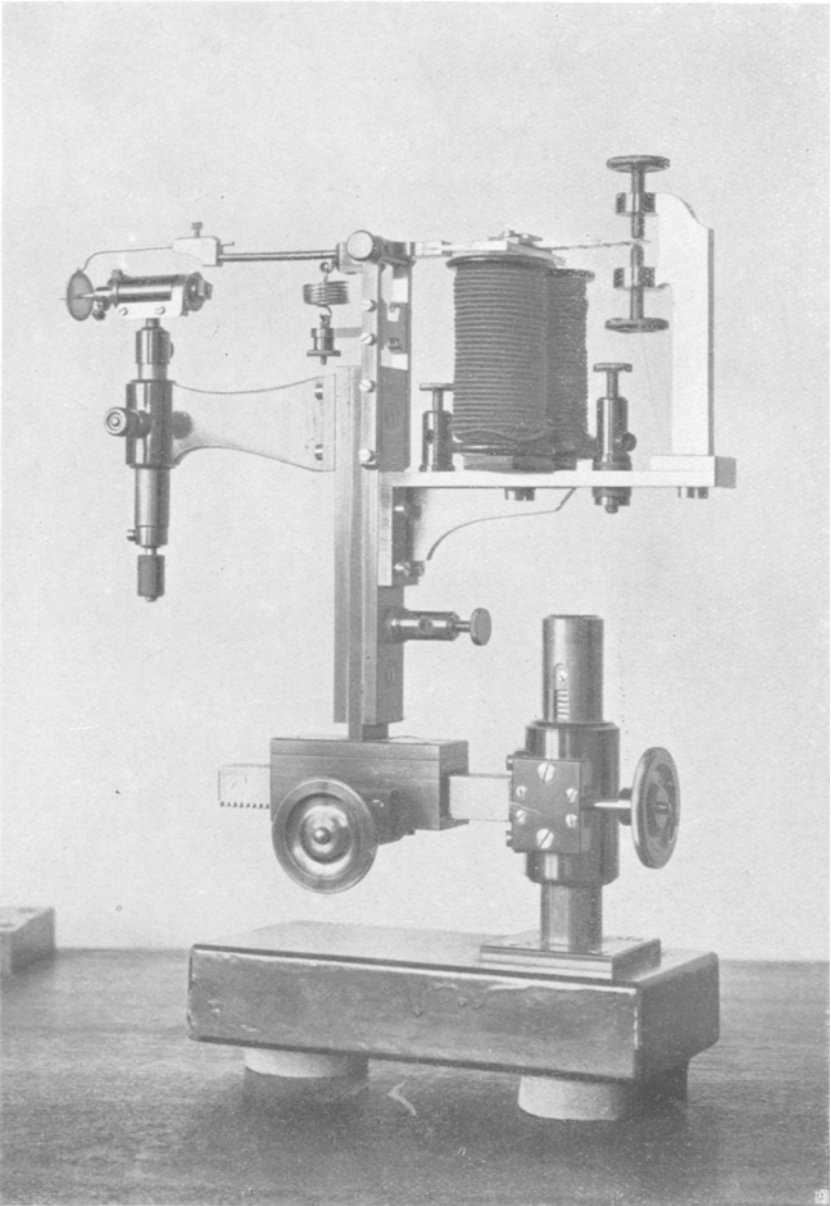
An der rechten Schmalseite des Hauptrahmens ist senkrecht darauf eine rahmenartige Vorrichtung angebracht, die die Skalenphotogramme aufzunehmen bestimmt ist; durch Zahngestänge und Trieb kann sie auf- und abbewegt werden.

Die zur Messung oder Prüfung des Spektrums nötigen Vorbereitungen sind sehr einfach.

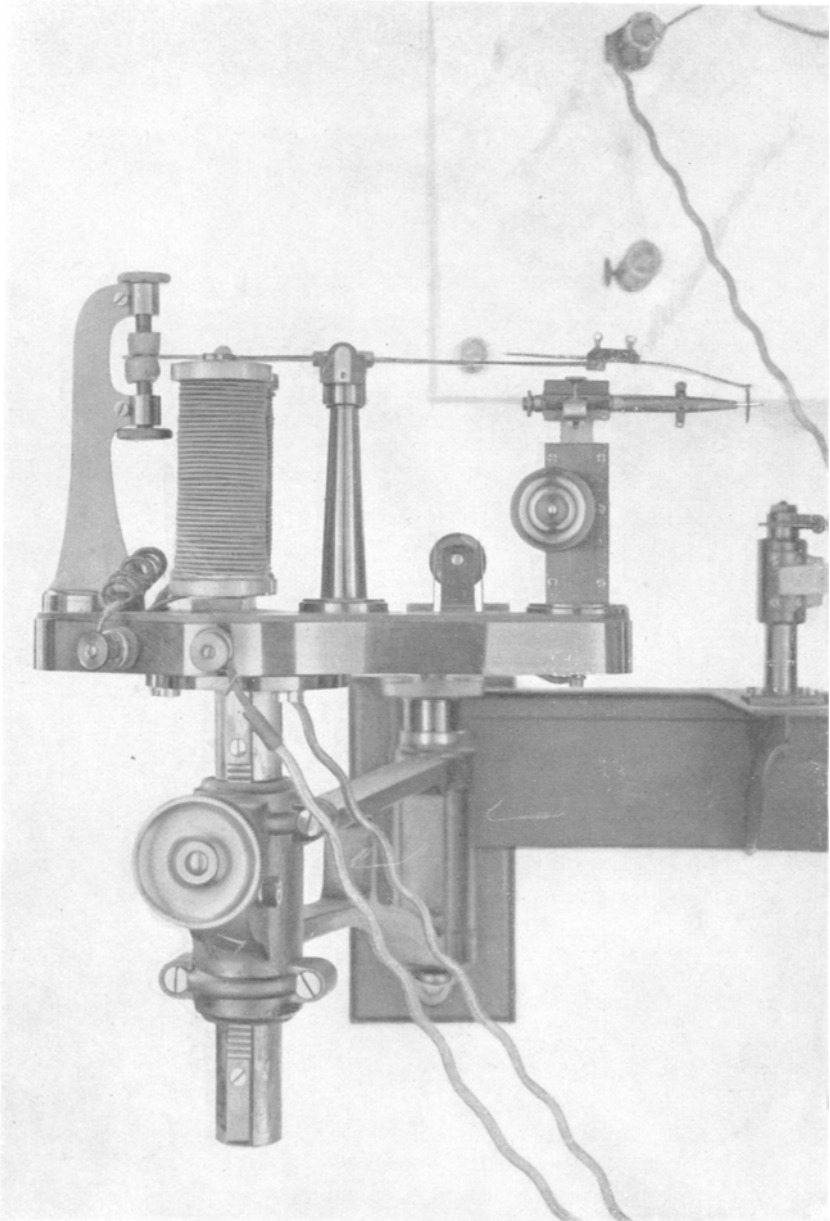
Das der Aufnahmeplatte entsprechende Skalenphotogramm wird zunächst nahezu lagerrichtig zur Aufnahmeplatte eingestellt, dann diese an die Skalenplatte dicht angeschoben und hernach der Schlitten festgestellt. Mittels des Fernrohrs werden die Linien der beiden Platten in Koinzidenz gebracht.

Zum Schlusse obliegt es mir noch anzuführen, daß die in den Tafeln I bis III und Tafel V und VI abgebildeten neuen Apparate nach meinen Angaben und Zeichnungen von Camillo Hlubuček, Präzisionsmechaniker und Uhrmacher, derzeit Atzgersdorf bei Wien, in mustergültiger Weise ausgeführt worden sind.

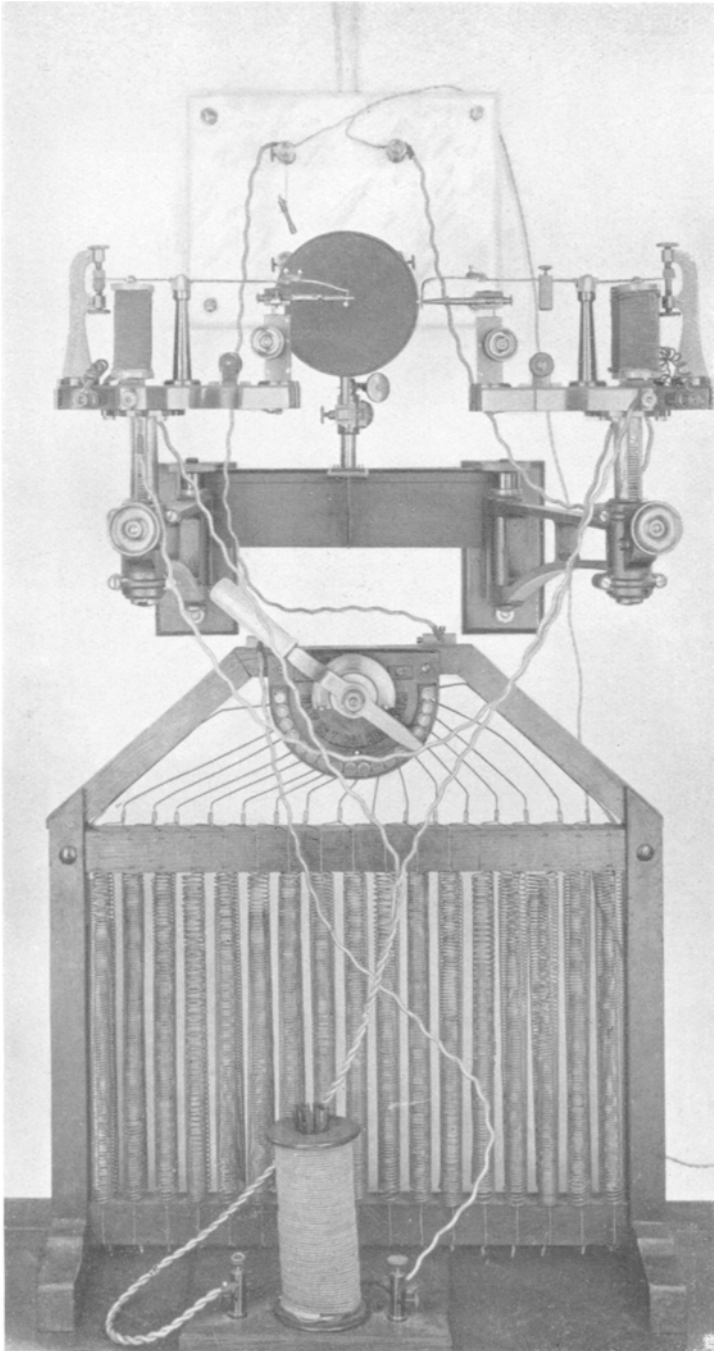
Anmerkung. Nach Veröffentlichung des zweiten Teils dieser Abhandlung, in welcher der Gang der chemischen Analyse, gestützt auf die Beobachtung der Öffnungsfunkenspektren besprochen werden soll, beabsichtige ich, die gesamte Arbeit in ausführlicherer Darstellung unter Beigabe der Tabellen und aller für die Reproduktion nötigen Abbildungen in Buchform erscheinen zu lassen.



$\frac{2}{5}$ der natürl. Größe.

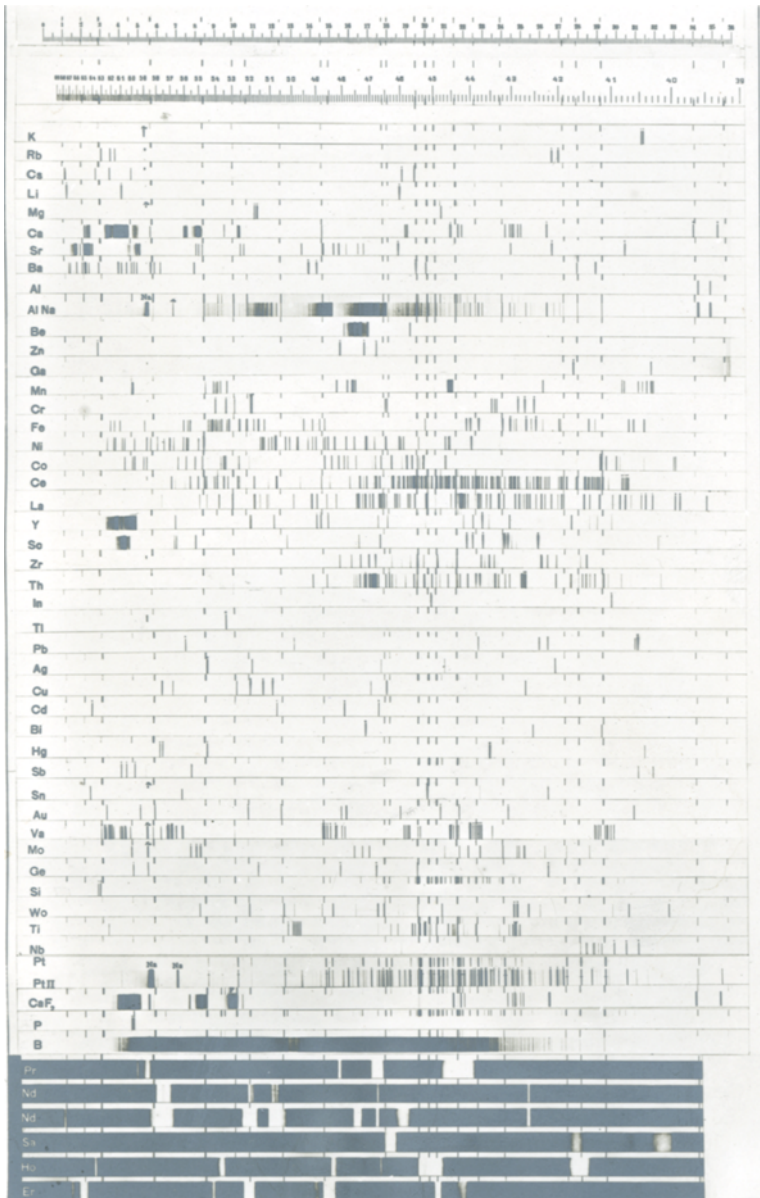


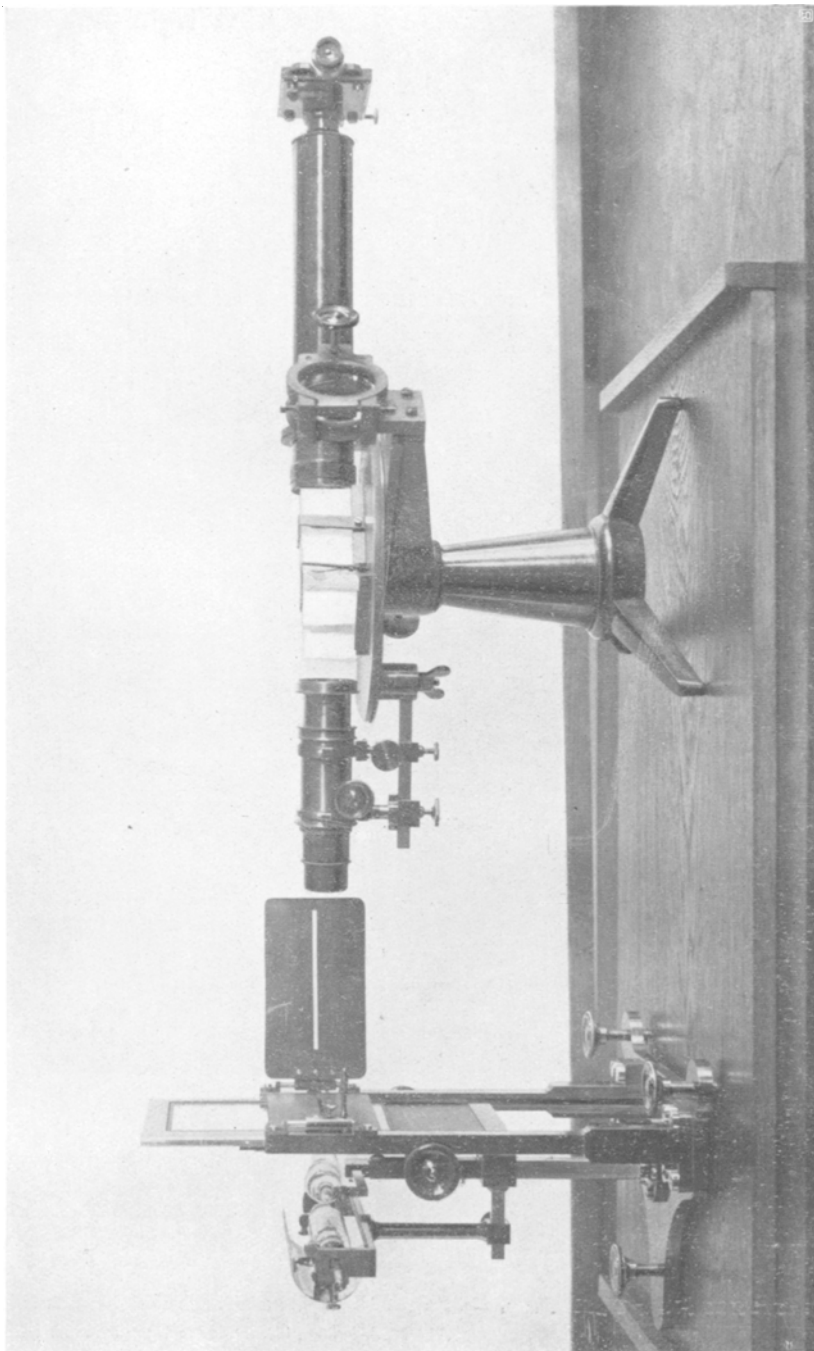
$\frac{1}{3}$ der natürl. Größe.



$\frac{1}{9}$ der natürl. Größe.

Spektroskopische Methoden der analytischen Chemie.





$\frac{1}{15}$ der natürl. Größe.