VII. *Ueber die Spectren der Verbindungen und
der einfachen Körper;
von Alexander Mitscherlich.*

In einer früheren Abhandlung ¹⁾ habe ich gezeigt, daß Verbindungen der Metalle andere Spectra haben, als die Metalle selbst. Es schien mir diese Thatsache von großer Wichtigkeit, weil durch die Beobachtung der Spectren eine neue Methode gefunden ist, die innere Structur der bis jetzt bekannten einfachen Körper und der chemischen Verbindungen zu erkennen. Ich habe deshalb fast alle mir zugänglichen Metalle und viele ihrer Verbindungen in Bezug auf ihre Spectren untersucht und gefunden, daß die Verbindungen erster Ordnung, soweit sie flüchtig sind, und hinreichend erhitzt unzersetzt bleiben, immer Spectren zeigen, die von denen der Metalle vollständig abweichen. In der nachfolgenden Arbeit sind die von mir in dieser Beziehung neuerdings beobachteten Resultate mitgetheilt.

In den Spectren der Verbindungen der Metalle, auf die ich nachher weitläufig zurückkommen werde, läßt sich meist eine bestimmte Regelmäßigkeit in der Anordnung der Helligkeiten und Dunkelheiten beobachten, so z. B. im Chlor-, Brom- und Iodkupferspectrum. (Siehe die hinten gezeichneten Spectra).

In diesen Spectren befinden sich häufig oder entstehen unter besonderen Umständen Linien, die mir als nicht zum Spectrum gehörig erscheinen, weil sie gegen die Regelmäßigkeit desselben verstossen; so z. B. entstehen solche Linien in den Spectren der Kupfer- und Wismuthverbindungen. Die Vermuthung lag nahe, daß diese Linien bisher unbekannten Metallen angehörten, weil die Spectren, die dadurch entstehen, daß Verbindungen von Kupfer- oder Wismuthoxyd in die Flamme gebracht werden, und die, wenn man ein den Alkalien analoges Verhalten voraussetzt, den Metallen angehören mußten, eine bestimmte regelmä-

1) Pogg. Ann. Bd. 116, S. 499.

fsige Schattirung zeigen, durch welche sonst nur die Spectren der Verbindungen charakterisirt sind. Die Anzahl dieser vermeintlichen neuen Metalle hätte aber bald die Zahl der bereits bekannten erreicht. — Bei den Wismuthverbindungen schien die Auffindung solcher Metalle am leichtesten. Zwei Linien traten auf, die eine, die sich bald als die des schon gefundenen Thalliums ergab, und eine zweite bei dem Theilstrich 77 der gezeichneten Scala. Durch Fällungen, Sublimationen, Reductionen und Oxydationen, welche auf das vorsichtigste angestellt wurden, konnte ich nicht das zur Linie 77 gehörige Metall vom Wismuth trennen. Spätere Untersuchungen ergaben, dafs, je nachdem das Spectrum dargestellt wurde, die Linie in den Spectren der Wismuthverbindungen auftrat oder verschwand, und zwar entstand dieselbe stets, wenn desoxydirende Gase bei hoher Temperatur mit Wismuthverbindungen in Berührung kamen, und verschwand stets, wenn die Gase oxydirend waren. Die betreffende Linie kann man ganz rein für sich erhalten, wenn man metallisches Wismuth im Wasserstoffgase verflüchtigt und letzteres dann entzündet. Aus diesen Erscheinungen geht hervor, dafs diese Linie dem Wismuth als Metall angehört.

Die meisten Körper und Verbindungen, bei denen man ein Spectrum vermuthen konnte, habe ich untersucht und zwar nach verschiedenen Methoden, um nicht vielleicht durch fremde Einflüsse gemengte oder unrichtige Spectra zu erhalten. Als Lichterzeugungsmittel habe ich die Flamme und die elektrische Entladung benutzt. Ich werde kurz die Methoden, die ich zur Erzeugung der Spectren anwandte, vorführen und mit Nummern bezeichnen, damit ich mich nachher nur auf dieselben zu beziehen brauche.

1. Eine Methode, die ich schon früher in der genannten Abhandlung beschrieben habe: Aus einer oben zugeschmolzenen Röhre fließt aus dem unteren umgebogenen Ende mit kleiner Oeffnung vermittelt eines Docthes von sehr feinen Platindrähten fortwährend eine Lösung in eine Flamme von Leuchtgas oder Wasserstoffgas; das Gas strömt aus

einer engen Oeffnung. In der Flamme verdunstet schnell die betreffende Flüssigkeit, die durch den Docht hineingeführt wird. Kohle scheidet sich dabei beim Leuchtgase nicht ab, weil durch das Zugesehyn von Wasser, Wasserstoff und Kohlenoxyd gebildet und so die Ausscheidung der Kohle verhindert wird.

2. Die Substanzen werden in eine Leuchtgasflamme gebracht, die in Sauerstoff brennt. Der dazu angewandte Brenner ist ein Knallgasbrenner, aus dessen mittlerer Oeffnung Gas, und aus dessen äußerem Ringe Sauerstoff herausströmt. Die Substanzen kann man leicht je nach dem Zutritt des Sauerstoffs oder ihrer Stellung in eine reducirende oder oxydirende Flamme bringen. Das Spectrum des Kohlenstoffs, das hierbei entstehen würde, verschwindet fast ganz durch Bildung von Kohlenoxyd, welches wiederum vermöge seiner sehr geringen Lichtintensität die Reinheit der Erscheinung nicht beeinträchtigt, sobald eine zu verflüchtigende Substanz in die Flamme gebracht wird.

3. Es wird dieselbe Vorrichtung, wie bei der letzten Methode angewendet, nur statt des Leuchtgases wird Chlor, statt des Sauerstoffs Wasserstoff in den Brenner geleitet. Ein Spectrum, das durch die Verbindung beider Körper entstehen könnte, ist zur Beobachtung zu lichtschwach; man kann nur eine sehr schwache Helligkeit im Grün bemerken.

4. Es wird Brom oder Iod in Wasserstoff verdampft, dieser entweder in Luft oder in Sauerstoff verbrannt und die Substanzen darin verflüchtigt.

5. Wenn die zu untersuchenden Körper breunbare Gasarten sind, so läßt man sie statt des Leuchtgases aus der mittleren Oeffnung des Knallgasbrenners heraustreten, und kann sie so in Luft oder Sauerstoff verbrennen; sind sie nicht breunbar, so werden sie mit einem breunbaren Gase, mit Kohlenoxyd oder Wasserstoff, gemengt. Die Helligkeit, die beim Verbrennen des Kohlenoxyds und Wasserstoffs sich bildet, ist so lichtschwach, daß man sie bei

der Bildung von andern Spectren vermittelt ihrer Flammen vollständig unberücksichtigt lassen kann.

6. Die festen Substanzen werden in ein Rohr gebracht, von dem ein Ende mit einem Wasserstoffapparate nach Rose oder mit einem mit Kohlenoxydgas gefüllten Gasbehälter in Verbindung steht. Durch Erhitzen verflüchtigt man in den Gasen die Substanz und zündet dieselben am andern Ende des Rohres an. Sind die Substanzen flüssig, so wird an das Rohr eine kleine Kugel geblasen, in die dann die Flüssigkeit hineingebracht wird.

Während in den sechs angeführten Methoden das Licht durch eine Flamme erzeugt wurde, habe ich in den beiden folgenden die zu untersuchenden Substanzen durch die Entladung eines kleinen Inductionsapparates nach Stöhrer verflüchtigt.

7. In einer durch einen Kork verschlossenen Flasche liefs ich entweder zwischen zwei Drähten, die aus den zu untersuchenden Metallen bestanden, oder zwischen den Salzen, die an den Enden von Drähten befestigt waren, den elektrischen Funken überspringen. Die Flasche war mit zwei Glasröhren versehen, durch welche dieselbe entweder mit einem beliebigen Gase gefüllt und verschlossen werden konnte, oder welche dazu dienten während der Entladung einen Gasstrom hindurch zu leiten.

8. Um an Stelle fester Körper auch Flüssigkeiten als Elektroden anwenden zu können, wurden zwei Röhren, die, wie umstehende Figur zeigt, gebogen waren, in den Kork der Flasche hineingebracht und mit Flüssigkeit gefüllt, bis diese an die kleinere Oeffnung reichte. Zwei dünne Platindrähte, die mit dem Inductionsapparate in Verbindung standen, wurden in beide Röhren bis beinahe an die Oeffnung gebracht. Der Funke geht dann von Flüssigkeit zu Flüssigkeit über. Durch Röhren, die, wie bei der andern Methode, in die Flasche hineingebracht sind, läfst sich der Versuch in den verschiedensten Gasen anstellen. Es zeigt sich hierbei, dafs, wenn der Funke nur von Flüssigkeit zu Flüssigkeit übergeht, die in der Flasche

befindlichen Gase ohne jede Einwirkung auf das Spectrum bleiben, dafs also die Temperatur der Entladung durch Flüssigkeitselektroden so erniedrigt ist, dafs die Gase nicht hinreichend stark glühen können, um Lichterscheinungen zu geben. Letztere Versuche sind wichtig, weil man auf diese Weise durch Elektrizität Spectra der Metalle und ihrer Verbindungen ohne beigemengte Spectra von Gasarten hervorbringen kann.

Die nach den geschilderten Methoden erzeugten Spectren sind grossentheils in den Tafeln V und VI eingezeichnet, die Helligkeiten sind in möglichst genauer Schattirung durch die Druckerschwärze ausgedrückt. Diejenigen Linien, welche nur nach Methode 8 (flüssige Elektroden) erzeugt werden konnten, sind mit *e* in den Tafeln bezeichnet. Ueber die Untersuchungen selbst bemerke ich folgendes:

Die Spectren der Verbindungen des Kupfers und des Wismuths kann man sehr bequem rein erhalten. Chlor-, Brom-, Iodkupfer und Kupferoxydsalze, wie z. B. essigsäures und salpetersaures Kupferoxyd wurden nach Methode 6 (Verflüchtigung im Glasrohre) untersucht. Vollständig rein und sehr klar erhält man die Spectra von Chlor-, Brom- und Iodkupfer nach Methode 3 (Cl und H) und 4 (Br oder J und H), indem man beliebige Kupfersalze anwendet. Das

Spectrum des Fluorkupfers verschafft man sich am besten nach Methode 2 (H oder Gas und O) unter Anwendung von Fluorkupfer mit Fluorwasserstoff-Ammoniak. Leitet man bei letzterer Methode nur wenig Sauerstoff zu den verbrennenden Gasen, so entsteht in allen Spectren der Kupferverbindungen an derselben Stelle eine neue Linie. Steigert man die Temperatur durch reichliches Zuströmen von Sauerstoff, so verschwinden die Spectren fast vollständig, und es tritt statt dessen jene Linie sehr hell mit wenigen anderen schwächeren auf. Es könnte diese Linie vielleicht von einer Oxydationsstufe des Kupfers herrühren, dagegen spricht aber, daß sie beim vollständigen Abschluß des Sauerstoffs sich bildet, wie ich später anführen werde; sie muß demnach dem Kupfer als Metall angehören.

Es folgt daraus, daß das Spectrum, das nur aus den Sauerstoffverbindungen des Kupfers entsteht, und welches ich früher für das des Metalls hielt, einer Oxydationsstufe des Kupfers angehört. Bei diesem treten ebenso, wie bei den übrigen Kupferverbindungen durch hohe Temperatur die Linien des metallischen Kupfers auf. Es findet also bei sehr starker Glühhitze eine Zerlegung aller Kupferverbindungen in ihre Bestandtheile statt, während diese Verbindungen bei einer niedrigeren Temperatur, z. B. bei der der Wasserstoffflamme, unzersetzt bleiben.

Das durch Elektricität erzeugte Spectrum des metallischen Kupfers enthält außer den Linien, die man auch durch die Flammen erhält, noch andere Linien von verschiedener Lichtintensität. Bei andern Metallen ist dies auch der Fall, nur mit dem Unterschiede, daß die hinzutretenden Linien bei diesen stets lichtschwächer sind. Wodurch diese neuen Linien entstehen, wage ich nicht zu entscheiden, da die größere Lichtintensität des elektrischen Spectrums wohl nur das Auftreten der schwächeren von diesen neuen Linien erklären dürfte.

Die nach Methode 8 (flüssige Elektroden) untersuchten Verbindungen werden je nach der Größe der Verwandt-

schaft ihrer Bestandtheile bei dieser Temperatur mehr oder weniger zersetzt, was durch die Spectra sichtbar wird; das Chlorkupferspectrum zeigt sich sehr deutlich, während das Brom- und das Iodkupferspectrum schwerer erkennbar sind.

Metallisches Kupfer nach Methode 7 (feste Elektroden) in Chlor, Brom, Iod, Sauerstoff, Stickstoff und in anderen Gasarten untersucht, giebt stets das Spectrum des Kupfers sehr deutlich, ferner das der Gasart meist gut, und im Chlorgase noch das Spectrum des Chlorkupfers sehr schwach.

Hiernach ist die Temperatur, die durch das Ueberspringen des Funkens zwischen festen Elektroden hervorgebracht wird, viel höher wie die zwischen flüssigen erzeugte, weil bei ersterer Iod- und Bromkupfer theilweis unzersetzt bleiben, die bei letzterer vollkommen zerstört werden.

Es treten bei diesen Spectren noch neue Linien auf, die weder dem Metall, noch der Gasart angehören, und deren Entstehung und Ursache ich bis jetzt noch nicht nachgeforscht habe, da die Linien meist so unklar waren, daß ein sicheres Resultat aus denselben nicht abgeleitet werden konnte. Schwefelsaures und salpetersaures Kupferoxyd, Iodkupfer, Bromkupfer und Chlorkupfer als feste Salze in verschiedenen Gasarten nach Methode 7 (feste Elektroden) untersucht, verhalten sich wie metallisches Kupfer.

Wismuth zeigt in der Bildung seiner Spectren durchgehend fast dieselben Erscheinungen wie das Kupfer, nur werden die Verbindungen viel leichter zersetzt, indem das Spectrum des Metalles entsteht. Die Spectren des Chlor-, Brom- und Iodwismuths erhält man nach Methode 6 (Verflüchtigung im Glasrohr). Erhitzt man aber das Rohr stark, so werden die Verbindungen schon bei dieser Temperatur auf die angegebene Weise theilweis zerlegt. Das Spectrum eines Wismuthoxydes tritt leicht mit dem der Haloïdsalze zugleich auf, wenn bei letzteren Wasser zugegen ist oder sich in hinreichender Menge bildet. Das Spectrum des Metalls erhält man am besten, wenn man eine beliebige Wismuthverbindung oder das Metall selbst in die reducirende Flamme bei Methode 2 (H oder Gas und O) hineinbringt,

das jenes Oxydes, wenn man bei derselben Methode Wismuth in die stark oxydirende Flamme hält.

Auf welche Weise auch das Spectrum des metallischen Wismuths dargestellt wird, ob durch Elektricität oder durch Flamme, es ist unter allen Umständen dasselbe.

Fast eben so viel Spectra wie die Kupfer- und Wismuthverbindungen geben die Verbindungen des Calciums, Strontiums und Bariums. Dieselben rein darzustellen hat aber viel gröfsere Schwierigkeiten als bei den angeführten Metallen. Das Spectrum des Bariums und Strontiums durch die Flamme habe ich nur nach Methode 2 (H oder Gas und O) bei Anwendung einer sehr geringen Menge von Fluorbarium oder Fluorstrontium rein von andern Verbindungen erhalten. Das Spectrum des Calciums habe ich nie ganz rein von denen des Oxyds oder der Haloïdsalze durch die Flamme darstellen können. Nach Methode 7 (feste Elektroden) entsteht das letztere bei Anwendung von Wasserstoffgas und Metall frei von Beimengungen; aber es treten bei dieser hohen Temperatur zu den Linien, die in der Flamme erzeugt werden, noch eine grofse Anzahl lichtschwächerer hinzu. Es sind die Linien, die nur nach dieser Methode dargestellt werden konnten, in den beigefügten Spectren nicht gezeichnet.

Das Spectrum des Oxyds habe ich von dem des Metalls beim Barium auf dieselbe Weise befreien können wie beim Wismuth; auch gelang es, wenn ich salpetersauren Baryt mit salpetersaurem Ammoniak oder Iodbarium nach Methode 1 (Docht von Platindrähten) untersuchte, in einzelnen Theilen der Flamme das Spectrum des Bariumoxyds zu erzeugen. Neuerdings wende ich, um auch die Oxydspectra der übrigen alkalischen Erden darzustellen, die freilich meist nur gleichzeitig mit den Spectren ihrer Metalle erhalten werden können, bei Methode 1 eine Mischung von salpetersaurem Ammoniak mit den salpetersauren Salzen oder eine Lösung der Iodverbindungen an; letztere zerlegen sich bei hoher Temperatur und geben die Oxydspectren sehr schön. — Bei diesen 3 Metallen ist es mir gelungen die Spec-

tra der Haloïdsalze frei von den Spectren der Oxyde und nur sehr selten gemengt mit denen des Metalles darzustellen. Die Chlorverbindungen sind nach Methode 1 (Docht von Platindrähten) wie früher und nach Methode 3 (H und Cl) untersucht. Zu bemerken ist dabei, daß dieselben in der Chlorwasserstoffflamme selbst durchaus kein Licht geben, sogar dann nicht, wenn die durch den in Luft brennenden Wasserstoff schon verflüchtigte Verbindung in jene Flamme tritt. Es läßt sich diese Erscheinung nur dadurch erklären, daß die Temperatur, die bei der Verbindung von Wasserstoff und Chlor entsteht, nicht genügend hoch ist, um die Chlorverbindungen zum Leuchten zu bringen. Rein erhält man die Spectren dieser Verbindungen, wenn etwas mehr Wasserstoff als zur Verbindung mit Chlor nöthig ist, hinzuströmt, der in Luft verbrennend eine höhere Temperatur erzeugt.

Die Spectren der Bromverbindungen sind nach Methode 4 (Br und H) unter Anwendung von Brommetallen in Lösungen, welche nach Methode 1 in die Flamme geführt wurden, dargestellt.

Die Iodverbindungen werden, wie angeführt, zersetzt; nur das Iodbariumspectrum erhält man, wenn die Iodverbindung in einer Wasserstoffflamme, die viel Ioddämpfe enthält, verflüchtigt wird, freilich nicht rein von dem des Oxyds, so daß man schwächere Linien des Iodbariumspectrums nicht erkennen kann; die aufgezeichneten Linien treten aber mit aller Schärfe auf.

Die Fluorverbindungen sind untersucht nach Methode 2 (H oder Gas und O) bei Anwendung von einem Gemenge der Oxyde mit Fluorwasserstoff-Ammoniak in reichlicher Menge.

Die Schwefelverbindungen dieser Metalle im Spectrum zu erhalten ist nicht möglich, da sämmtliche Schwefelverbindungen durchaus nicht flüchtig zu seyn scheinen, was auch für die des Kupfers und Wisnuths gilt. Ich habe die Versuche so angestellt, daß ich die Schwefelmetalle in mit Schwefelkohlenstoff gesättigtem Wasserstoff oder in Schwe-

felwasserstoff brachte, welche in einer Sauerstoffatmosphäre verbrannten (Methode 5). Bei letzteren Versuchen zeigte sich gar kein Spectrum, bei ersteren häufig ein Spectrum, das durch die Zersetzung der Schwefelverbindungen veranlaßt war. Die Spectren der Cyanverbindungen zu erhalten ist mir ebenfalls nicht gelungen; bringt man die Salze der besprochenen Metalle in brennendes Cyan, so bilden sich dieselben Spectren wie in den gewöhnlichen Flammen.

Was die Verbindungen des Bleies, des Goldes, des Eisens und des Mangans betrifft, so ist es mir nur bei einer sehr geringen Anzahl derselben gelungen, Spectra zu erzeugen. Chlorblei, nach Methode 6 (Verflüchtigung im Glasrohr) oder essigsaures Bleioxyd nach Methode 2 (H und O) im oxydirenden Theil der Flamme untersucht, geben stets das Spectrum des Oxydes. Durch Chlorblei oder essigsaures Bleioxyd, nach Methode 2 (H und O) im reducirenden Theil der Flamme erhitzt, konnte das Spectrum des Metalls nie rein von dem des Bleioxyds erhalten werden. Auf Methode 8 (flüssige Elektroden) erhält man dieses frei von dem des Oxydes. Die Linien, die bei dieser Methode neu hinzutraten, sind mit dem Buchstaben *e* in den gezeichneten Spectren bezeichnet; es ist wahrscheinlich, daß dieselben auch im Spectrum des Bleis, das durch die Flamme gebildet wird, enthalten sind, und daß sie nur durch die Helligkeit des Oxydspectrums verdunkelt werden. Bei Anwendung von Methode 3 (H und Cl) bildet sich durch die verschiedensten Bleiverbindungen das Chlorbleispectrum, aber etwas unklar. Iodblei, Bromblei und Fluorblei nach Methode 6 (Verflüchtigung im Glasrohr) untersucht, gaben stets nur das Bleioxydspectrum, das sich dadurch bildete, daß das Blei, das bei hoher Temperatur eine große Verwandtschaft zum Sauerstoff hat, zu Bleioxyd verbrennt.

Chlorgold, nach Methode 6 (Verflüchtigung im Glasrohr) untersucht, giebt das Spectrum dieser Verbindung; auf keine andere Weise ist es mir gelungen ein Spectrum einer Goldverbindung zu beobachten, weder bei Anwendung von unterschwefligsaurem Goldoxydulnatron noch von

Kaliumgoldjodid oder Kaliumgoldcyanid. Das Spectrum des Goldes selbst ist nach Methode 8 (flüssige Elektroden) bei Anwendung von Goldchlorid dargestellt.

Von den Spectren des Eisens habe ich nur das eines Oxydes und das des Metalls darstellen können. Ersteres entsteht bei Anwendung des Chlorids und des Iodids nach Methode 6 (Verflüchtigung im Glasrohr) besonders bei Anwendung von Eisenchlorid sehr deutlich; nach Methode 2 (H oder Gas und O) erhält man dies Spectrum je nachdem man das flüchtige Eisensalz in die reducirende oder oxydirende Flamme bringt, mit dem Spectrum des Eisens zugleich oder ohne dieses. Nach Methode 8 (flüssige Elektroden) bei Anwendung von concentrirter Eisenchloridlösung erhält man das Spectrum des Metalles fast ganz frei von dem dieses Oxydes, vollständig rein erhält man es nur nach Methode 7 (feste Elektroden) durch Anwendung von Eisen und Eisenverbindungen.

Manganchlorür, nach Methode 6 (Verflüchtigung im Glasrohr) untersucht, giebt das Spectrum der Sauerstoffverbindung rein; viel schöner erhält man es zugleich mit dem Spectrum des Metalles nach Methode 2 (H und O). Diefes Spectrum ist durch seine Farbenpracht und die Schärfe seiner Linien wohl das schönste von allen. Als Linie des Metalles kann ich nach dieser Methode nur eine entdecken, weil vielleicht die hellen Theile des Spectrums der Sauerstoffverbindung das des Metalls verdunkeln; nach Methode 8 (flüssige Elektroden) untersucht, geben die Manganverbindungen außerdem noch wenige hellere und mehrere lichtschwache Linien, von denen die hellen gezeichnet sind.

Das Spectrum eines Zinnoxys, das ich nach Methode 2 (H oder Gas und O) bei Anwendung von Zinnoxid und das einer Sauerstoff- oder Chlorverbindung des Chrms bei Anwendung von Chromchlorid nach Methode 8 erhalten, habe ich nicht gezeichnet, da beide zu unklar waren. Die Spectren des metallischen Zinns und Chrms sind dargestellt nach Methode 2 (H oder Gas und O) und Methode 8 (flüssige Elektroden).

Aus den angeführten Untersuchungen geht hervor, was ich schon in meiner früheren Abhandlung ausgesprochen habe, *dass jede Verbindung erster Ordnung, die nicht zersetzt und bis zu einer für eine Lichtentwicklung hinreichenden Temperatur erhitzt wird, ein dieser Verbindung eigenthümliches, von anderen Umständen unabhängiges Spectrum zeigt.*

Die Zersetzung der Verbindungen kann durch die Gase der Flamme, aber auch schon allein durch die hohe Temperatur unabhängig von den Gasen veranlasst werden, so z. B. wird Chlorwismuth, wenn man seine Lösung an Stelle der Elektroden bei der elektrischen Entladung im Chlorgase anwendet, schon allein durch die hohe Temperatur des elektrischen Funkens zerlegt. Auch dieser Temperatur leisten noch einzelne Verbindungen Widerstand wie z. B. Bromkupfer, Iodkupfer und andere mehr, die das Spectrum des Metalles zugleich mit dem Spectrum der Verbindung zeigen. Wendet man aber statt der Lösungen, die eine Temperaturerniedrigung durch ihre starke Verdampfung veranlassen, die Salze selbst, also feste Elektroden, an, so werden bei der dann höheren Temperatur die meisten Salze zerlegt, wie z. B. diese Kupfersalze, und nur sehr wenige Verbindungen bleiben unzersetzt.

Bei einer grossen Anzahl von Metallen findet nun eine solche Zerlegung schon unter der Temperatur statt, bei der eine Lichterscheinung beobachtet werden kann, bei diesen ist es also auch bis jetzt unmöglich ein directes Spectrum der Verbindungen zu beobachten. Dies ist leider bei der gröfseren Zahl der Metalle der Fall, und es wird dadurch eine Vergleichung der Spectra aller Verbindungen bisjetzt zu einer Unmöglichkeit gemacht.

Die Metalle, deren Verbindungen schon bei einer so niedrigen Temperatur zerlegt werden und daher nur das Spectrum des Metalles selbst geben, sind Kalium, Natrium, Lithium, Magnesium, Zink, Kadmium, Silber und Quecksilber. Kalium, Natrium¹⁾, Lithium als Metalle, Cyanver-

1) Helligkeiten ohne jede Schattirung, wie solche in dem Natrium- und dem Kaliumspectrum entstehen, und die ich nur in der Flamme befind-

bindungen oder Chlorverbindungen nach Methode 6 (Verflüchtigung im Glasrohr) oder nach Methode 2 (H und O) untersucht, geben besonders in den nach ersterer Methode erzeugten Spectren mehrere Linien zu den schon von anderen Beobachtern gezeichneten.

Ferner erhält man nach Methode 2 (H und O) die Spectra von Magnesium, Zink, Kadmium, Silber, Quecksilber bei Anwendung von Chlor-magnesium-Chlorwasserstoffammoniak, von Chlorzink, von kohlensaurem Kadmiumoxyd, von Cyansilber und von Cyanquecksilber; bei Anwendung von andern Quecksilberverbindungen, wie Chlor- und Schwefelquecksilber lassen sich bei dieser Methode keine Linien bemerken. Bei der Verbrennung des Magnesiums erhält man dasselbe Spectrum wie bei der angeführten Methode.

Nach Methode 8 (flüssige Elektroden) kann man sich ebenfalls diese Spectra mehr oder weniger gut bei Anwendung von verschiedenen Lösungen verschaffen. Es treten häufig bei den nach dieser Methode erhaltenen Spectren noch andere Linien hinzu, die aber meist viel lichtschwächer sind als die durch die Flamme gebildeten. Wenn Zink in Iod verbrennt, läßt sich nur Helligkeit im Spectrum bemerken, die wohl durch glühende Iodzinktheilchen veranlaßt ist.

Dafs in Wirklichkeit bei den Natriumverbindungen das Metall das Spectrum giebt; habe ich schon in der erwähnten früheren Abhandlung gezeigt. Dasselbe habe ich jetzt gefunden, indem ich dieses Spectrum bei Anwendung des Metalls nach Methode 7 (feste Elektroden) beim Abschlufs von Sauerstoff erhielt. Dafs das bei den Verbindungen des Magnesiums, Zinks, Kadmiums, Silbers und Quecksilbers gefundene Spectrum jedesmal das Spectrum des Metalles selbst ist, habe ich auf dieselbe Art nachgewiesen ¹⁾.

lichen, glühenden festen Theilchen zuschreiben konnte, habe ich in den gezeichneten Spectren nicht berücksichtigt.

- 1) Ein Einwand, der mir nach Veröffentlichung meiner früheren Abhandlung von einem englischen Blatt (*The Photographic News*) gemacht worden ist, dafs nämlich Spectren durch Verflüchtigung von kohlensau-

Aus der Thatsache, dafs das Metall in den Natriumverbindungen das Spectrum giebt, glaubte ich in der genannten Abhandlung die Vermuthung aussprechen zu dürfen, dafs in den Sauerstoffverbindungen des Bariums, Strontiums, Calciums das Spectrum ebenfalls durch die Metalle selbst veranlafst ist; es hat sich, wie ich schon angeführt habe, diese Vermuthung nicht bewahrheitet, indem ein jedes dieser Spectra zusammengesetzt ist aus dem Spectrum des Metalles und dem des Oxydes.

In selbiger Abhandlung habe ich durch den Versuch, dafs, wenn man Chlorkaliumlösung mit viel Salmiak in eine Flamme bringt, kein Kaliumspectrum zu erkennen ist, gezeigt, dafs unter Umständen Metallverbindungen erster Ordnung, auch selbst wenn sie flüchtig sind, keine Spectra geben können. Diefs wird dadurch bestätigt, dafs selbst die gelbe Farbe der Natriumflamme beinahe verschwindet, wenn man eine Flamme, die Natrium enthält, über stark verdampfenden Salmiak bringt, ferner dadurch, dafs, wenn man beliebige Natrium-, Lithium- und Kaliumverbindungen nach Methode 3 (H und Cl) untersucht, nicht einmal eine Färbung der Flamme, noch viel weniger ein Spectrum entsteht. Aehnliches ist der Fall, wenn man die Verbindungen der Alkalien in brennendem Schwefelwasserstoffgase verflüchtigt; man kann deutlich bemerken, dafs der innere Flammenkegel vollständig seine Farbe behält, wenn diese Verbindungen sich in ihn verflüchtigen, dafs aber in dem äufseren Kegel, wo der Schwefel schon verbrannt ist, eine schwache Färbung entsteht. Selbst Metalle können unter Umständen beim Verflüchtigen in der Flamme kein Spectrum zeigen, so z. B. das Quecksilber, wenn man beliebige Verbindungen desselben mit Ausnahme von Cyanverbindungen oder das Metall selbst nach Methode 1 (Docht von Platindrähten), 2 (H oder Gas und O) oder nach Methode 6 (Ver-

rem Natron, Chlornatrium usw., die in glühende Röhren gebracht sind, deswegen nicht hätten entstehen können, weil die Temperatur zu niedrig zur Verflüchtigung dieser Salze gewesen sey, ist nicht stichhaltig, da ich die Dämpfe selbst habe beobachten können

flüchtigkeit im Glasrohr) untersucht. Werden die Quecksilberverbindungen höher erhitzt, z. B. durch den elektrischen Funken, oder wird die Cyanverbindung nach Methode 2 (H oder Gas und O) untersucht, so erhält man das Spectrum sehr deutlich.

Nickel, Kobalt und Aluminium nach Methode 2 (H und O) und Methode 6 (Verdampfung im Glasrohr) in den verschiedensten Verbindungen untersucht, gaben keine erkennbaren Spectren; ebenso verhielten sich die Verbindungen von Titan, Wolfram, Vanadin, Molybdän, Uran, Platin und Palladium nach Methode 6 (Verdampfung im Glasrohr) und nach anderen Methoden untersucht. Beim Verbrennen des Aluminiums in Brom liefs sich wie beim Verbrennen des Zinks in Iod nur eine continuirliche Helligkeit bemerken. Arsenik und Antimon nach Methode 3 (H und Cl) bei Anwendung der Chlorverbindungen und nach Methode 6 (Verdampfung im Glasrohr) in andern Verbindungen und als Metall untersucht, zeigten eine Helligkeit ohne hellere oder dunklere Stellen im Spectrum. Nach Methode 7 (feste Elektroden) liefsen sich bei allen aufgeführten Metallen, die ich so untersucht habe, Linien erkennen. Die noch selteneren Metalle und ihre Verbindungen habe ich nicht untersucht.

Aus den Zersetzungen, die nach diesen Untersuchungen in der Flamme vor sich geben, würde folgen, dafs, wenn man z. B. metallisches Kupfer mit Kochsalz erhitzt, das Chlor, welches durch die Zersetzung des Kochsalzes bei hoher Temperatur frei wird, sich mit dem Kupfer verbindet und ein Chlorkupfer-Spectrum giebt, da Chlorkupfer bei dieser Temperatur nicht zersetzt wird; und ferner, dafs, wenn man Kupferoxyd mit Kochsalz mengt, das freie Chlor ebenfalls sich theilweise mit dem Kupfer verbinden würde, da Kupferoxydsalze nach Methode 3 (H und Cl) untersucht, das Chlorkupferspectrum geben. Diese Zersetzungen finden in der That statt. Nimmt man z. B. Kochsalz, schmilzt dieses auf einem blanken Kupferblech, so bemerkt man bei höherer Temperatur, dafs das blanke Kupferblech angegrif-

fen wird, und erhitzt man es stärker, so beobachtet man leicht das Chlorkupfer in der Flamme durch den Spectralapparat.

Durch die Spectra kann man auf diese Weise die chemischen Vorgänge bei hohen Temperaturen studiren. Das schönste Mittel dazu giebt uns das Sonnenlicht an die Hand; für Verbindungen, die ein mehr continuirliches Spectrum haben, würde ein solches Studium schwieriger seyn, für die Haloïdsalze des Bariums, Strontiums und Calciums aber sehr leicht. Ich gedenke in der nächsten Zeit derartige Vergleiche anzustellen.

Es lassen sich auch durch diese Zersetzungen auf interessante Weise, wie ich dies schon in meiner früheren Abhandlung vermuthete, die Temperaturen vergleichen, welche zu Lichtentwickelungen verschiedener Art Veranlassung geben, so z. B. die Temperatur elektrischer Entladungen mit der Temperatur des Lichtes, das man durch Verbrennung erhält, oder mit der des Sonnenlichtes. Es geht aus den angeführten Versuchen, namentlich aus den mit Kupferverbindungen angestellten, hervor, daß die elektrischen Funken eine niedrigere Temperatur haben, wenn sie von flüssigen Elektroden kommen, daß diese Temperatur ungefähr der des Knallgasgebläses entspricht, daß aber die Temperatur, die beim Ueberspringen der Funken zwischen festen Elektroden entsteht, viel höher ist als die irgend einer Flamme.

Die Spectren der Metalloide und ihrer Verbindungen unter einander sind wenig zahlreich.

Die Spectra von Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff und Chlor entstehen nur durch den elektrischen Funken; sie sind bekannt, ebenso die von Iod und Brom, welche durch den elektrischen Funken oder durch Absorption von weißem Lichte dargestellt werden können.

Untersucht man Iod nach Methode 6 (Verflüchtigung in Glasrohre), so erhält man das gezeichnete Spectrum; verflüchtigt man dabei sehr viel Iod, so entsteht das Absorptionsspectrum. Auf diese Erscheinungen werde ich später

noch zurückkommen. Ein Spectrum von Chlor oder Brom auf eine ähnliche Methode darzustellen ist mir nicht gelungen, selbst nicht beim Brom, wenn Wasserstoff, in dem Bromdämpfe verflüchtigt waren, in Sauerstoff verbrannte; es liefs sich hierbei nur eine continuirliche Helligkeit beobachten.

Das Spectrum des Schwefels ist nach Methode 7 (feste Elektroden), die von Selen und Tellur sind nach Methode 6 (Verflüchtigung im Glasrohr) dargestellt.

Das Phosphorspectrum, erhalten nach Methode 6 (Verflüchtigung im Glasrohr), ist nur sichtbar, wenn sehr viel Wasserstoff mit Spuren von Phosphor verbrennt; es bildet sich, wenn mehr Phosphor angewendet wird, viel Phosphorsäure, die sich als glühender fester Körper ausscheidet und wie alle solche Körper ein continuirliches Spectrum giebt, welches durch seine Helligkeit das Spectrum des Phosphors verdeckt. Ueber die Verwandtschaft des Wasserstoffs zum Sauerstoff im Vergleich mit der des Phosphors zu diesem Körper bei hohen Temperaturen giebt dieser Versuch Aufschluss, indem zuerst der Phosphor, wahrscheinlich zu phosphoriger Säure mit grüner Farbe, später das Wasserstoffgas zu Wasser und die phosphorige Säure zu Phosphorsäure verbrennt.

Kohlenstoffverbindungen nach Methode 5 (Verbrennen von Gasarten) und 6 (Verflüchtigung im Glasrohr) untersucht, geben je nach der Natur des mit dem Kohlenstoff verbundenen Körpers verschiedene Spectren. Kohlenwasserstoffe und Chlorkohlenstoffe zeigen stets das bekannte Spectrum der Leuchtgasflammen, es rührt dies also vom Kohlenstoff als solchem her; bei Methode 7 (feste Elektroden) beobachtet man zugleich das Spectrum des Wasserstoffs und meist eine Abscheidung von Kohle. Ist die Kohle aber mit Sauerstoff oder Schwefel verbunden, wie im Kohlenoxyd und Schwefelkohlenstoff, so zeigt sich beim Verbrennen eine continuirliche Helligkeit, in der es mir nicht gelungen ist, dunklere oder hellere Linien zu entdecken. Das Metalloid, das mit dem Kohlenstoff verbunden ist, so

z. B. Chlor, Brom, Iod und Schwefel, läßt sich nach den Methoden 1 bis 6 untersucht in der Verbindung mit sehr wenig Ausnahmen nie durch das Spectrum erkennen; bei Stickstoff ist dies nicht der Fall, man kann ihn, wenn die Verbindung nicht sehr reich an Sauerstoff ist, durch die Bildung von einem Spectrum des Ammoniaks erkennen.

Die Spectren von Kiesel und Fluor habe ich erhalten, indem ich in Kieselfluorwasserstoffgas und in Fluorwasserstoffgas die elektrische Entladung vornahm. Das Spectrum des Fluors, das ich mit dem des Wasserstoffs allein erhielt, wurde von dem des Fluorkiesels abgezogen und so das letztere erkannt. Es bestehen beide Spectren aus einzelnen Linien. Diese Spectra wie die übrigen, die nur entstehen durch Ueberspringen der Funken von trocknen Elektroden, habe ich nicht gezeichnet. Kiesel und Fluor nach Methode 5 (Verbrennen von Gasen) bei Anwendung von Fluorkiesel mit Wasserstoff untersucht, giebt nur Helligkeit in der sich keine Schattirungen erkennen lassen.

Das Spectrum des Bors unter Anwendung von Borsäure ist nach Methode 6 (Verdampfung im Glasrohr) und 8 (flüssige Elektroden) und unter Anwendung von Fluorbor nach Methode 7 dargestellt; in beiden Fällen erhielt ich das nämliche Spectrum.

Spectren der Verbindungen der Metalloide untereinander konnte ich nur in geringer Zahl beobachten. Die meisten Verbindungen geben ein Spectrum, das man, wegen der geringen Lichtintensität nicht untersuchen kann, so z. B. Wasser und Chlorwasserstoff, andere geben ein continuirliches, wie z. B. Schwefelwasserstoff, Schwefelkohlenstoff, Schwefelstickstoff, Kohlenoxyd. Es ist mir nie gelungen, in den Spectren dieser Verbindungen dunkle oder helle Linien zu erkennen. Unter den Verbindungen der Metalloide untereinander habe ich nur von Cyan und Ammoniak Spectren erkennen können; das erste ist bereits bekannt, jedoch nicht ganz rein; man hat die Linien des Kohlenstoffspectrums, die durch die Zersetzung des Cyans bei der Verbrennung im Sauerstoff entstehen, zum Cyanspec-

trum gerechnet; das Spectrum des Ammoniaks ist neuerdings, während meiner Arbeit von Hrn. Dibbits gezeichnet. — Es ist interessant, bei beiden Verbindungen die Eigenschaften der ihnen ähnlichen einfachen Körper in den Spectren wieder zu erkennen. Während das Ammoniak in den Spectren seiner Verbindungen stets mit mehr oder weniger Intensität entsteht, sich also wie die Metalle verhält, so verliert das Cyan, wie Iod, Brom usw. in den Verbindungen die Eigenschaft ein Spectrum zu erzeugen, demgemäfs geben Cyanwasserstoff, Schwefelcyan, Cyansäure usw. kein erkennbares Spectrum.

Das Spectrum des Ammoniaks ist nach Methode 5 (Verbrennen von Gasarten) bei Anwendung von Sauerstoff am besten zu zeichnen; lichtschwächer erhält man es nach Methode 6 (Verdampfen im Glasrohr) aus Ammoniakverbindungen oder am besten aus Harnstoff.

Interessant ist die Zerlegung und Bildung des Cyans bei hoher Temperatur, welche man durch die Spectra leicht verfolgen kann. Läßt man nämlich in Cyangas die elektrische Entladung vor sich gehen, so wird das Cyan, indem sich ganz dichte Kohle in eigenthümlichen Curven absondert, zerlegt; setzt man aber viel Kohlenoxydgas hinzu, so bleibt es unzersetzt. Läßt man kurze Zeit durch Luft, die einen Kohlenwasserstoff enthält, den elektrischen Funken schlagen, so bildet sich Cyan. Es wird also bei derselben Temperatur diese Verbindung zerstört und gebildet.

Bringt man zum brennenden Cyangas Wasserstoff, so bemerkt man sogleich eine Farbenveränderung in der Flamme, und es läßt sich durch das Spectrum die Bildung von Ammoniak nachweisen. Bringt man Kohlenoxydgas zum Cyan, so geht, wie schon angeführt, keine Veränderung vor sich. Es hat also bei der hohen Temperatur Wasserstoff gröfsere Verwandtschaft zum Stickstoff als Kohlenstoff.

Untersucht sind ferner noch von den Verbindungen der Metalloide nach Methode 6 (Verflüchtigung im Glasrohr) oder Methode 5 (Verbrennen von Gasen) Stickoxydul, Stickoxyd, salpetrige Säure, Salpetersäure, Chlorschwefel

Phosphorchlorid, Phosphoroxychlorid und ferner mit Chlor gemengt Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff; ich erhielt bei all diesen Körpern nur Helligkeiten ohne Schattirungen. Durch Zersetzung der Verbindungen geben selenige Säure und Selsensäure das Selsepectrum und Chlorjod das Iodspectrum.

Wenn man die Spectra unter einander vergleicht, so findet man, daß die Metallspectren aus einzelnen scharfen hellen Linien bestehen, daß die der Verbindungen derselben mit Metalloiden, ausgenommen die Haloïdsalze des Calciums, Strontiums und Bariums, deren Spectren aus einzelnen Linien bestehen, aus breiten Helligkeiten mit schmalen dunklen Linien zusammengesetzt sind, die in bestimmten Entfernungen wiederkehren.

Vermöge jener Eigenschaft lassen sich die Spectren der Haloïdverbindungen des Calciums, Strontiums und Bariums leicht mit einander vergleichen, und auf den ersten Blick bemerkt man, daß einzelne charakteristische Linien in den Spectren eines und desselben Metalls wiederkehren, die je nach den Salzbildnern mehr oder weniger von einander entfernt sind, wodurch man leicht das Metall in den Spectren seiner Verbindungen erkennen kann. Eine Ausnahme davon machen die Fluorverbindungen.

Untersucht man diese Erscheinung bei den Bariumverbindungen nach den gezeichneten Spectren genauer, so findet man, daß die Entfernungen der zwei scharf hervortretenden Linien in den verschiedenen Spectren sich zu einander verhalten wie die Atomgewichte dieser Verbindungen. — Es giebt dieß Verhalten zu weiteren interessanten Folgerungen Veranlassung; so lassen sich aus einer beobachteten Entfernung von solchen Linien die Entfernungen der entsprechenden Linien in den Spectren der andern Verbindungen des Bariums berechnen. Ferner läßt sich aus der Entfernung und einem bekannten Atomgewicht das der andern Verbindungen bestimmen.

Geht man von den Chlorbariumlinien, die man sich am bequemsten verschaffen kann, aus, und stellt man aus den

Atomgewichten der Verbindungen und der Entfernung der Hauptlinien des Chlorbariumspectrum, welche durch 3,9 Grade der Scala ausgedrückt wird, die Gleichung für die Entfernung der Linien im Spectrum des Iodbariums auf, so lautet diese, das Atomgewicht für Iodbarium = 195,5, das für Chlorbarium = 104 gesetzt: $\frac{3,9}{x} = \frac{104}{195,5}$, daraus $x = 7,3$ nach der Zeichnung 7,3.

Wie sich diese Gleichungen für die Linien von Iodbarium aus denen des Chlorbariums aufstellen lassen, so lautet für Brombarium, dessen Atomgewicht 148,5 ist, die Gleichung $\frac{3,9}{x} = \frac{104}{148,5}$; daraus $x = 5,5$, nach der Zeichnung 5,2.

Die Atomgewichte der besprochenen Bariumverbindungen lassen sich aus den Spectren selbstverständlich ebenso berechnen, wie aus den Atomgewichten die Spectra. — Andere Gleichungen lassen sich aus den angeführten ebenfalls entwickeln, die die Beziehungen von Brombarium zu Iodbarium ausdrücken.

Wie die starken Linien könnte man auch die schwächeren der Chlor- und Brombariumspectrum vergleichen; diese waren aber beim Iodbarium nicht zu zeichnen und hatten bei dem Brom- und Chlorbarium nicht die nöthige Schärfe und Deutlichkeit, um daraus Berechnungen aufzustellen.

In den Spectren derjenigen Haloïdsalze des Bariums, deren Licht aus stärker gebrochenen Strahlen besteht, sind die Entfernungen der einzelnen Linien von einander geringer als in jedem Haloïdsalzspectrum, dessen entsprechende Linien durch Licht von größerer Wellenlänge hervorgebracht werden. Es ist mir gelungen auch für diese Beziehung einen Ausdruck zu finden.

Es verhält sich nämlich die Entfernung der stärker gebrochenen hellen Linie des Chlorbariums von einem bestimmten Punkte der Scala zu der Entfernung der andern hellen Linie dieses Spectrums von demselben Punkte, wie sich in den Spectren des Iod- und des Brombariums die entsprechenden Entfernungen von demselben Ausgangspunkte

verhalten. Um nun diesen Ausgangspunkt zu finden, dessen Entfernung von der am stärksten gebrochenen Linie des Chlorbariumspectrum durch y bezeichnet wurde, stellte ich aus den Spectren des Chlorbariums und Brombariums folgende Gleichung auf, in welcher die Einheit ein Grad der Scala ist:

$$\frac{\text{die Entfernung der ersten Chlorbariumlinie}}{\text{die Entfernung der zweiten Chlorbariumlinie}}, \quad \frac{y}{y + 3,9} =$$

$$\frac{\text{die Entfernung der ersten Brombariumlinie}}{\text{die Entfernung der zweiten Brombariumlinie}}, \quad \frac{y + 3}{y + 8,2}$$

daraus ist $y = 9,0$.

Aus den Spectren des Chlorbariums und Iodbariums ergibt sich die Gleichung:

$$\frac{y}{y + 3,9} = \frac{y + 9}{y + 16,5}, \text{ daraus } y = 9,5$$

aus denen des Brombariums und Iodbariums

$$\frac{y + 9}{y + 16,5} = \frac{y + 3}{y + 8,2}, \text{ daraus } y = 10,5.$$

Es ergibt sich aus den obigen Gleichungen für die Lage des gemeinsamen Ausgangspunktes $96,1 - y$, d. h. $96,1 - 9,7 = 86,4$ Grad ').

Aus diesen Gleichungen und den vorübergehenden folgt, daß, wenn man zwei Spectren der Chlor-, Brom- oder Iodverbindungen des Bariums kennt, man aus diesen durch die ersteren Gleichungen die Entfernung der Hauptlinien von einander im Spectrum der dritten Verbindung berechnen kann. Aus den letzten Gleichungen, welche den Ausgangspunkt ergeben haben, berechnet man die Lage dieser Linien.

Für Fluorbarium lassen sich diese Beziehungen nicht aufstellen.

Vergleicht man die Spectra der HaloIdverbindungen des Calciums, die meist aus drei hellen Linien bestehen, von denen zwei sehr nahe an einander, die dritte aber et-

1) Die Ausgangslinien habe ich in den Spectren der Metalle mit den Buchstaben α bezeichnet.

was entfernter liegt, mit dem Atomgewichte dieser Verbindungen, so findet man, daß die *Entfernungen der entsprechenden Linien von einander den Atomgewichten umgekehrt proportional sind*.

Wenn man für das Atomgewicht von Iodcalcium 147, von Bromcalcium 100 und von Chlорcalcium 55,5 setzt, ergibt sich zur Berechnung der Entfernung der am meisten von einander abstehenden Linien des Bromcalciums, die ich mit x bezeichne, aus der Entfernung der Chlорcalciumlinien, die für letztere Verbindung nach der Beobachtung $= 6$ ist, folgende Gleichung:

$$\frac{x}{6,5} = \frac{55,5}{100}; \text{ daraus } x = 3,6.$$

Nach der Zeichnung des Bromcalciumspectrums ergibt sich dasselbe Resultat: $x = 3,6$.

Aus der beobachteten Lage der Linien der beiden Verbindungen ist die Gleichung für den Ausgangspunkt der Spectren der Calciumverbindungen, in welcher y die Entfernung der am wenigsten gebrochenen Linien des Chlорcalciumspectrums von dem Ausgangspunkte bezeichnet, der hier dem in den Spectren der Bariumverbindungen gefundenen Ausgangspunkte entgegengesetzt ist, wenn man den Berechnungen beim Barium analog verfährt, folgende:

$$\begin{aligned} & \frac{\text{die Entfernung der ersten Chlорcalciumlinie}}{\text{die Entfernung der zweiten Chlорcalciumlinie}} = \frac{y}{y+6,5} \\ & = \frac{\text{die Entfernung der ersten Bromcalciumlinie}}{\text{die Entfernung der zweiten Bromcalciumlinie}} = \frac{y-1,2}{y+2,2}, \\ & \text{daraus } y = 2,6. \end{aligned}$$

Der Ausgangspunkt liegt danach bei 129,8 der Eintheilung.

Beim Iodcalcium ist es mir, wie angeführt, nicht gelungen, ein Spectrum zu beobachten; ich werde dies aus der Entfernung der Hauptlinien des Chlорcalciums und aus den Atomgewichten berechnen, indem ich den gefundenen Ausgangspunkt zu Grunde lege; es ergibt sich danach die Gleichung für die beiden Linien des Iodcalciums, welche den größten Abstand haben:

$$\frac{x}{6,5} = \frac{55,5}{147}, \text{ daraus } x = 2,5.$$

Die Gleichung für die Stellung der Linien des Iodcalciums lautet, wenn die Entfernung von der dem Ausgangspunkte zunächst liegenden Linie von letzterem $= y$ gesetzt wird:

Entfernung der ersten Chlorcalciumlinie vom Ausgangspunkt	$2,5$	$=$	Entfernung der zweiten Chlorcalciumlinie vom Ausgangspunkt	9
Entfernung der ersten Iodcalciumlinie etc.	y	$=$	Entfernung der zweiten Iodcalciumlinie etc.	$y + 2,5$

$$\text{daraus } y = 1.$$

Es würde daher die erste Iodcalciumlinie bei dem Theilstrich 128,8 und die andern bei 126,3 liegen. Die Lage der dritten Linie dicht bei 128,8 könnte man gleich unmittelbar aus der Lage der ihr entsprechenden im Chlorcalciumspectrum bestimmen; sie müßte danach bei 128,6 liegen.

Es stimmen die Beobachtungen des Fluorcalciumspectrums nicht mit den Berechnungen überein. Nach der Berechnung aus denselben Gleichungen wie beim Iodcalcium würde z. B. die Entfernung der beiden äußersten Fluorcalciumlinien 9 Grade betragen, während sie nach der Beobachtung 22 Grad beträgt. Nach der Berechnung aus den andern Gleichungen müßten diese Linien ungefähr bei 117 und 126 liegen; sie liegen dagegen in dem beobachteten Spectrum bei 102 und 124.

In den Spectren der Haloïdsalze des Strontiums zeigt sich dasselbe Verhalten wie in denen des Calciums.

Berechnet man aus der Entfernung der äußersten scharfen Linien des Bromstrontiums die der entsprechenden Linien vom Iodstrontium bei Atomgewichten des Chlorstrontiums von 79,6 des Bromstrontiums von 123,8 und bei der Entfernung dieser Bromstrontiumlinien von einander von 6,5, so lautet die Gleichung:

$$\frac{6,5}{x} = \frac{79,6}{123,8}, \text{ daraus } x = 10,1,$$

nach der Zeichnung ebenfalls $x = 10$.

Aus beiden Spectren den Ausgangspunkt berechnet giebt, wenn man ebenso wie beim Calcium verfährt, folgende Gleichung:

$$\frac{\begin{array}{l} \text{Entfernung der ersten} \\ \text{Chlorstrontiumlinie von} \\ \text{dem Ausgangspunkt} \end{array}}{\begin{array}{l} \text{Entfernung der ersten} \\ \text{Bromstrontiumlinie} \\ \text{etc. etc.} \end{array}} = \frac{y+0,5}{y} = \frac{\begin{array}{l} \text{Entfernung der zweiten} \\ \text{Chlorstrontiumlinie von} \\ \text{dem Ausgangspunkt} \end{array}}{\begin{array}{l} \text{Entfernung der zweiten} \\ \text{Bromstrontiumlinie} \\ \text{etc. etc.} \end{array}} = \frac{y+10,5}{y+6,5}$$

daraus $y = 0,9$.

Der Ausgangspunkt liegt danach beim Theilstrich 138,4.

Wenn man ebenso wie bei den Calciumverbindungen die Entfernung der Linien im Spectrum des Fluorstrontiums aus dem Bromstrontium berechnet, erhält man die Gleichung:

$$\frac{x}{6,5} = \frac{123,8}{62,8}, \text{ daraus } x = 12,8.$$

Nach der Beobachtung $x = 18$. Es stimmt diese Beobachtung also ebenso wie bei dem Fluorcalcium und Fluorbarium nicht mit der Berechnung überein.

Das Iodstrontiumspectrum habe ich wie das vom Iodcalcium nicht beobachten können. Nach folgenden Gleichungen, die ebenso wie beim Barium aufgestellt sind, ist es berechnet.

$$\frac{x}{6,5} = \frac{123,8}{170,8}, \text{ daraus } x = 4,7.$$

Aus den Entfernungen und der Lage des Ausgangspunktes ergibt sich für die Stellung der Linien für Iodstrontium folgende Gleichung:

$$\frac{\begin{array}{l} \text{Entfernung der ersten} \\ \text{Bromstrontiumlinie von} \\ \text{dem Ausgangspunkt} \end{array}}{\begin{array}{l} \text{Entfernung der ersten} \\ \text{Iodstrontiumlinie von} \\ \text{dem Ausgangspunkt} \end{array}} = \frac{1}{y} = \frac{\begin{array}{l} \text{Entfernung der zweiten} \\ \text{Bromstrontiumlinie von} \\ \text{dem Ausgangspunkt} \end{array}}{\begin{array}{l} \text{Entfernung der zweiten} \\ \text{Iodstrontiumlinie von} \\ \text{dem Ausgangspunkt} \end{array}} = \frac{7}{y+4,7}$$

daraus $y = 0,67$.

Es liegt daher die erste Linie vom Iodstrontium beim Theilstrich 137,3 und die andere bei 132,6. Die Lage der übrigen hellen Linien des Iodstrontiums, die zwischen diesen beiden liegen, ist auf dieselbe Weise berechnet.

Es folgt somit für die Haloidverbindungen des Bariums mit Ausnahme des Fluorbariums, daß die Entfernungen der

sich entsprechenden Linien in ihren Spectren direct proportional dem Atomgewichte, und für die Haloïdverbindungen des Calciums und Strontiums mit Ausnahme der Fluorverbindungen, daß sie umgekehrt proportional dem Atomgewichte sind, und ferner, daß das Verhältniß der dem Ausgangspunkte näher stehenden Linie von diesem zu der Entfernung der weiter stehenden für die Haloïdverbindungen des Bariums, Strontiums und Calciums für dasselbe Metall stets das gleiche ist. Auch hier sind wieder die Fluorverbindungen auszunehmen.

Ich hoffe, daß es mir später gelingen wird, den Grund für dies abweichende Verhalten der Fluorverbindungen aufzufinden.

Für die Bedeutung des Ausgangspunktes in diesen Spectren scheint mir die Thatsache von Wichtigkeit zu seyn, daß ich nahe an der Stelle desselben beim Barium im Spectrum des Metalles eine deutliche Linie beobachten konnte. Diese Linie wird nur sichtbar durch Methode 6 und 7 (Elektricität) oder dadurch, daß man Bariumverbindungen in die Flamme von in Sauerstoff brennendem Cyan bringt.

Ein ähnliches Verhalten wie bei den Calcium-, Strontium- und Bariumverbindungen liefs sich bei andern Metallen nicht auffinden; Aehnlichkeit in den Spectren der Verbindungen eines Metalles erkennt man leicht beim Kupfer, z. B. in dem violetten Theil des Brom- und Chlorkupferspectrums und im grünen Theil des Chlor-, Brom- und Iodkupferspectrums; es hat sich aber keine Beziehung zwischen diesen Spectren und den andern Eigenschaften der Verbindungen auffinden lassen. —

Wie Aehnlichkeiten zwischen einzelnen Verbindungen eines Metalles in den Spectren existiren, so sind solche auch zwischen Verbindungen von verschiedenen Metallen mit Sauerstoff vorhanden. Am auffallendsten ist die Aehnlichkeit zwischen den Spectren von Kalkerde und Strontianerde; die einzelnen Theile der Spectren entsprechen sich, nur ist das Kalkerspectrum weiter ausgedehnt wie das der Strontianerde.

Die Spectren von Baryt und Bleioxyd sind einander ebenfalls in einzelnen Theilen außerordentlich ähnlich. Es läßt sich diese Aehnlichkeit in den Zeichnungen schlecht ausdrücken, während dieselbe bei der Anschauung sehr auffällig ist.

Beziehungen zwischen den Spectren dieser Verbindungen und den Atomgewichten habe ich bis jetzt nicht auffinden können, es ist aber wohl zu erwarten, daß derartige Beziehungen existiren.

Eigenschaften der Spectren der Metalle, die einen Zusammenhang der Metalle *unter einander* erkennen lassen, habe ich nicht gefunden; es scheint die Aehnlichkeit einzelner solcher Spectren bei den ähnlichen Eigenschaften der Metalle selbst auf einen solchen Zusammenhang hinzuweisen, so ist z. B. das Spectrum des Zinks dem des Cadmiums sehr ähnlich.

Die Metalloide zeigen dieselben mit regelmässigen Schattirungen versehenen Spectren wie die Metalloxyde, und vergleicht man z. B. das Spectrum der Sauerstoffverbindung des Wismuths mit dem nach Methode 6 (Verflüchtigung im Glasrohr) erhaltenen Spectrum des Iods, so findet man eine Aehnlichkeit, die derjenigen entspricht, auf welche ich als zwischen dem Spectrum des Bleioxyds und dem des Bariumoxyds bestehend, aufmerksam gemacht habe. Die Oxyde dieser beiden Metalle werden durch hohe Temperatur zerlegt und zeigen einzelne Linien als Spectren. Auch das Iod zeigt bei hoher Temperatur, nach Methode 7 (feste Elektroden) untersucht, ein ganz anderes Spectrum, bestehend aus einzelnen Linien, ähnlich wie die Spectren, die durch hohe Temperatur aus den beiden genannten Metalloxyden entstehen, und vielleicht könnte man aus der Erscheinung, daß das Iod zwei Spectra zeigt, bei der Aehnlichkeit derselben mit den Spectren der Metalloxyde und denen der Metalle und aus dem analogen Verhalten des Iods mit ersteren bei höherer Temperatur die Vermuthung aussprechen, daß das gewöhnliche Iod ein zusammengesetzter Körper ist.

Man müßte danach auch das Iod bei gewöhnlicher Temperatur und das Iod bei der Temperatur der Wasserstoffflamme als zwei verschiedene Verbindungen auffassen, weil das Spectrum des Iods, bei gewöhnlicher Temperatur gebildet, ein anderes ist als das durch die Wasserstoffflamme erzeugte. Eine Verbindung des Wasserstoffs mit dem Iod kann in dieser Flamme nicht die Ursache desselben seyn, weil man dasselbe Spectrum erhält, wenn Iod sich in einer Kohlenoxydflamme befindet; eine Oxydation des Iods bei dieser Temperatur wäre wohl schwerlich bei der leichten Zersetzbarkeit der Sauerstoffverbindungen dieses Körpers anzunehmen.

Aehnliche Spectra wie beim Iod habe ich beim Chlor und Brom durch die Flamme nicht auffinden können. Auch Brom müßte man, wenn man die vorhergehende Vermuthung für richtig hält, als einen zusammengesetzten Körper betrachten, da es zwei Spectra hat, das eine durch Absorption gebildet, das andere durch den elektrischen Funken erzeugt.

Vergleicht man die Spectra der Metalloide, die durch die Flamme gebildet werden, von Selen, Tellur, Phosphor und die durch den elektrischen Funken bei schwächeren Entladungen entstehenden von Schwefel und Stickstoff mit dem Flammenspectrum des Iods, so findet man, daß alle diese Metalloide in ihren Spectren den Charakter dieses Iodspectrums haben, und also, wenn sich die oben ausgesprochene Vermuthung bestätigt, zusammengesetzte Körper seyn würden.

Bei der Vergleichung dieser Spectren findet man noch mehrere eigenthümliche Beziehungen, so z. B. scheint in dem deutlicher ausgeprägten Theile des Schwefel- und Selenpectrums sich die Anzahl der Helligkeiten zu einander umgekehrt wie die Atomgewichte zu verhalten; es scheint hier also eine ähnliche Beziehung statt zu finden wie in den Spectren der Haloïdverbindungen des Bariums. Ich muß hier indess hinzufügen, daß das Spectrum des Schwefels, ebenso wie das des Tellurs nach den von mir bisher angewendeten Methoden nicht in derselben Deutlichkeit er-

halten werden konnte, in der sich die Spectren der übrigen Körper zeigten.

Die Mittheilungen über den Zusammenhang der Spectren unter einander und mit den Atomgewichten können nur als vorläufige betrachtet werden. Mit genaueren Apparaten werde ich die Untersuchungen fortsetzen und seiner Zeit Weiteres veröffentlichen.

Nachtrag.

Zum Schluß werde ich noch einige Beobachtungen anführen, die sich auf Bildung der Spectra gebenden Flammen beziehen.

Die Spectra gebenden Flammen werden in den meisten Fällen durch leuchtende Gase der verflüchtigten Körper erzeugt, so z. B. beim brennenden Cyan und bei den Metallen und Metallverbindungen, die in die Flamme gebracht werden.

Sind die Körper in großer Quantität in der Flamme enthalten, so daß sie sich nicht vollständig verflüchtigen können, oder sind sie überhaupt nicht flüchtig, so werden sie weißglühend und geben das Spectrum aller glühenden Körper, das heißt ein vollständig continuirliches ohne dunkle oder helle Linien. Ersteres ist z. B. der Fall, wenn man nach Methode 6 (Verflüchtigung im Glasrohr) Phosphor untersucht und diesen etwas stärker erwärmt; für letzteres giebt der sich aus den Kohlenwasserstoffflammen ausscheidende Kohlenstoff das beste Beispiel.

Hat ein solcher Körper, den man im Ueberschuß in die Flamme bringt, und der deshalb nicht hinreichend verdampft, im Spectrum nur wenige Linien, so daß auch sonst leicht ein Absorptionsspectrum desselben erhalten werden kann, so erhält man, da in der Mitte ein hellleuchtender Körper und ringsherum die Dämpfe desselben Körpers sich befinden, das Absorptionsspectrum dieser Substanz. Dies findet statt, wenn man Natrium verbrennt oder viel Natrium in einer Wasserstoffflamme verflüchtigt. Am besten kann man diese Erscheinung studiren, wenn man in eine Wasserstoffflamme

mehr oder weniger Iod hineinbringt. Befindet sich wenig Iod darin, so erhält man das von mir gefundene neue Spectrum, ist aber sehr viel Iod in der Flamme, so erhält man das Absorptionsspectrum des Iods. Die Mitte der Flamme ist weifsglühend, das weisse Licht mufs durch Ioddämpfe hindurchgehen, und diese absorbiren einen Theil desselben, wie dies der Fall ist, wenn man durch Ioddämpfe das Kerzenlicht beobachtet.

Nicht jeder flüchtige Körper, den man in die Flamme bringt, giebt ein Spectrum; es ist für einzelne Körper eine sehr hohe Temperatur erforderlich um sie so stark zu erhitzen, dafs sie Lichtentwicklung geben; dies läfst sich am besten beim Quecksilber zeigen, indem Quecksilbersalze ausser Cyanquecksilber nach Methode 1 (Docht von Platindrähten), 2 (H oder Gas und O) und 6 (Verflüchtigung in der Glasröhre), also in niederer Temperatur untersucht, kein Spectrum zeigen, während sie nach Methode 7 (feste Elektroden) und 8 (flüssige Elektroden) behandelt, ein sehr helles Spectrum hervorbringen. Ferner beobachtet man dies beim Sauerstoff, Stickstoff und bei anderen Gasen, die erst durch die elektrische Entladung hinreichend heifs werden, um ein Spectrum zu geben.

Um zu untersuchen, ob vielleicht auch feste Körper Spectra erzeugen, liefs ich durch ein mit blauem Lichte durchsichtiges Goldblättchen oder durch Gold, das durch schwefelsaures Eisenoxydul in äufserst verdünnter Lösung gefällt war, weisses Licht hindurchgehen, konnte aber weder helle noch dunkle Linien bei beiden Versuchen entdecken.

Berlin, Februar 1864.