

# 586. Gerhard Krüss: Ueber den Einfluss der Temperatur auf spektralanalytische Beobachtungen und Messungen.

[Mitth. aus dem chem. Laboratorium der Akad. der Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 25. November.)

Untersuchungen, welche ich zur Erforschung des Einflusses der Temperatur auf spektralanalytische Beobachtungen und Messungen ausführte, ergaben, dass dieser Einfluss der Temperatur nicht unterschätzt und vernachlässigt werden darf, und dass er von jedem Chemiker zu berücksichtigen ist, welcher richtig spektralanalytisch beobachten will.

Je mehr die Spektralanalyse als eine gute analytische Methode in Anwendung kam, um so grösser wurde die Anzahl der in jedem Jahre zu den schon bekannten Thatsachen hinzukommenden neuen Beobachtungen und Daten. In gleichem Maasse vermehrte sich das Bedürfniss einer möglichst genauen Ortsbestimmung im Spektrum. Es zeigte sich desshalb für chemische Untersuchungen, bei welchen man auf die Resultate spektroskopischer Beobachtungen als auf sichere Resultate rechnen wollte, die einfache Messvorrichtung mittelst reflektirter Skala nach R. Bunsen nicht mehr als eine ausreichende. Dieselbe wird jetzt meistens durch Messvorrichtungen ergänzt, wie deren von C. H. Wolff<sup>1)</sup>, dem Verfasser<sup>2)</sup> und Anderen Erwähnung gethan wurde<sup>3)</sup>. Sie gestatten für Ortsbestimmungen im Spektrum im Durchschnitt eine Genauigkeit, vermittelt welcher noch Abstände gemessen werden können, die Lichtarten von circa 0.00000000015 mm Differenz der Wellenlänge entsprechen.

Die Genauigkeit, welche nach diesen Methoden scheinbar erreicht werden kann, ist wohl selten erreicht worden, denn bei spektroskopischen Messungen wurde die Temperatur, welche während der Beobachtung herrschte, bisher nicht berücksichtigt, wie ich bei eingehenderem Studium aus der Fachliteratur ersah<sup>4)</sup>.

Dieser Einfluss der Temperatur fiel mir schon vor längerer Zeit auf, als ich an zwei der Temperatur nach sehr verschiedenen Tagen die Constanten meines Spektralapparates bestimmen, d. h. die Ablesungen am Apparat in Skalen- beziehungsweise Mikrometer-Theilen

<sup>1)</sup> Correspondenzblatt d. Vereins anal. Chemiker 1880, 56.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVI, 2053.

<sup>3)</sup> Dieselben sind Vereinfachungen complicirter Messmethoden, wie solche schon zu astronomischen und anderen Zwecken in Gebrauch waren.

<sup>4)</sup> Siehe Publikationen über spektroskopische Messungen, sowie die betreffenden Abschnitte in ausführlicheren Lehrbüchern der Spektralanalyse: H. Schellen I, 214—220; H. Kayser, 60—61; H. W. Vogel, 68—70.

ein für alle Male auf Wellenlängen reduzieren wollte<sup>1)</sup>. Bevor ich jedoch auf diese Veränderungen des Apparates durch Temperaturunterschiede eingehe, möchte ich daran erinnern, dass nach den Untersuchungen von Newton, Dale, Gladstone, Jamin, Schrauff, Landolt und Anderen in allen Flüssigkeiten — mit Ausnahme des Wassers bei 0° bis 4° — das Brechungsvermögen mit Zunahme der Dichtigkeit, beziehungsweise Abnahme der Temperatur, wächst. Dass verschiedene feste Körper, wie Arragonit und Quarz, demselben Gesetze folgen, zeigte Rudberg, zugleich jedoch, dass es auch Ausnahmen von diesem Gesetze giebt. Zu Letzteren gehört das Glas, wie dieses vor Rudberg schon Arago und Neumann erkannt hatten, welche nachwiesen, dass das Brechungsvermögen des Glases mit Zunahme der Temperatur wächst<sup>2)</sup>.

Um nun zu entscheiden, ob diese Ab- und Zunahme des Brechungsvermögens der Prismen bei Veränderungen der Temperatur, verbunden mit den durch Temperaturdifferenzen hervorgerufenen Veränderungen der sonstigen Theile eines Spektralapparates von sicher erkennbarem, und zu berücksichtigendem Einflusse auf spektralanalytische Messungen sind, wurden die folgenden Versuche angestellt.

Die Messvorrichtung, deren ich mich hierbei zu Ortsbestimmungen im Spektrum bediente, bestand aus einem Fadenkreuz, welches auf einer in einem Okularschieber befindlichen Glasplatte eingeritzt war. Dasselbe konnte einerseits durch eine Mikrometerschraube, welche mit Messtrommel und Index für ganze Umdrehungen versehen war, für sich, andererseits zugleich mit dem Beobachtungsfernrohr durch Mikrometerbewegung mit einer grossen Messtrommel und Index für ganze Umgänge bewegt werden. Da das Verhältniss der Wirkungen beider Mikrometerschrauben bekannt war, so konnten die Messungen mittelst der einen Bewegung durch die andere controllirt werden. Die Einrichtung des Apparates gestattete es ferner, das in demselben befindliche 60° Glasprisma durch andere Prismen zu ersetzen.

Der Apparat wurde in ein und derselben, für den Beobachter passenden Einstellung bis zur Beendigung der Versuche belassen und

---

<sup>1)</sup> Bei Ausführung früherer spektralanalytischer Arbeiten (Diese Berichte XV, 1243, XVI, 2051), controllirte ich desshalb, um möglichst alle Fehler auszuschliessen, die Constanten meines Apparates immer kurz vor Ausführung der Versuche.

<sup>2)</sup> Da dieses durch die neueren Untersuchungen von C. S. Hastings (Amer. Journ. of Science XV, 269) vollkommen bestätigt wurde, so sind auch die Schlüsse, welche H. Blaserna (Bibl. univ. Aout 1871) aus seiner vermeintlichen Erkenntniss, dass »die Ablenkung des Lichtes im Glase mit sinkender Temperatur zunimmt«, zog, nicht richtig.

jede Erschütterung, sowie überflüssige Berührung desselben vermieden. Das Zimmer, in welchem sich der Apparat befand, wurde auf verschiedene Temperaturen erwärmt und auf einer bestimmten Temperatur immer mehrere Stunden möglichst constant erhalten, was so weit gelang, dass keine grösseren Schwankungen, als solche von  $0.4^{\circ}$  vorkamen. Der Apparat bedurfte, um bei Unterschieden von  $15^{\circ}$  C. die neue Temperatur vollständig angenommen zu haben, 1 bis  $1\frac{1}{2}$  Stunden, weshalb die Messungen auch immer erst ca. 2 Stunden, nachdem der Apparat sich in Luft von anderer Temperatur befand, begonnen wurden. Ob die Temperatur eines Apparates constant war, oder sich noch veränderte, wurde auf die Weise festgestellt, dass die Lage irgend einer Linie des Sonnenspektrums durch das Fadenkreuz fixirt, hierauf die Stellung des Letzteren unverändert belassen und in Zeitintervallen von ca. einer halben Stunde beobachtet wurde, ob sich die Lage jener Linie noch verändert hatte oder nicht, welch' Ersteres durch Temperaturveränderungen, wie aus den unten mitgetheilten Tabellen ersichtlich ist, bewirkt wird.

Um den Einfluss der Temperatur auf diese Messungen zu zeigen, genügt es, die relativen Lagen von vier bis fünf Hauptlinien des Sonnenspektrums, in den am Apparat beobachteten Zahlen der Messtrommel ausgedrückt, anzuführen.

#### A. Spektralapparat mit einem Glasprisma von $60^{\circ}$ .

##### I. Temperatur = $15^{\circ}$ .

	C	$\frac{D_1 + D_2^1)}{2}$	E	b	F
I.	2561.5	2723.2	2942.3	2980.0	3140.1
II.	2561.4	2723.7	2942.9	2979.3	3140.0
III.	2561.0	2723.1	2942.1	2979.2	3141.4
IV.	2561.3	2722.9	2943.2	2979.1	3141.2
Mittel	2561.3	2723.2	2942.6	2979.4	3140.7

<sup>1)</sup>  $\frac{D_1 + D_2}{2}$  wurde bestimmt, indem das Fadenkreuz auf die Mitte zwischen  $D_1$  und  $D_2$  eingestellt wurde.

## II. Temperatur = 30°.

	C	$\frac{D_1 + D_2}{2}$	E	b	F
I.	2565.5	2727.9	2948.7	2983.8	3145.9
II.	2565.9	2727.2	2948.9	2983.6	3147.0
III.	2566.0	2728.1	2947.9	2984.2	3145.9
IV.	2565.9	2728.1	2948.4	2984.0	3146.4
Mittel	2565.8	2727.8	2948.5	2983.9	3146.3

## B. Spektralapparat mit einem Quarzprisma von 60°.

## I. Temperatur = 18°.

	$\frac{D_1 + D_2}{2}$	E	b	F
I.	313.9	398.0	413.9	469.6
II.	313.1	397.2	414.6	469.9
III.	313.9	368.0	414.6	470.5
IV.	313.0	396.8	414.0	470.0
Mittel	313.5	397.5	414.3	470.0

## II. Temperatur = 29°.

	$\frac{D_1 + D_2}{2}$	E	b	F
I.	311.8	396.5	411.5	468.0
II.	311.0	396.0	411.9	467.6
III.	311.9	396.7	411.5	468.1
IV.	312.1	396.9	411.0	468.8
Mittel	311.7	396.5	411.5	468.1

## C. Spektralapparat mit dreifachem Rutherfordprisma.

## I. Temperatur = 14°.

	C	$\frac{D_1 + D_2}{2}$	E	b
I.	1172.0	1436.3	1804.5	1866.9
II.	1172.4	1436.0	1805.1	1866.5
III.	1172.0	1435.9	1804.9	1866.3
IV.	1173.0	1436.7	1805.2	1865.9
Mittel	1172.4	1436.2	1804.9	1866.4

## II. Temperatur = 16°.

	C	$\frac{D_1 + D_2}{2}$	E	b	F
I.	1173.5	1437.8	1806.8	1867.8	2150.5
II.	1173.2	1437.0	1805.9	1867.6	2150.4
III.	1172.7	1436.8	1806.4	1868.1	2151.4
IV.	1173.0	1437.0	1806.8	1867.2	2151.3
Mittel	1173.1	1437.2	1806.5	1867.7	2150.9

## III. Temperatur = 20°.

	C	$\frac{D_1 + D_2}{2}$	E	b	F
I.	1174.2	1438.0	1807.5	1868.0	2153.1
II.	1174.0	1439.0	1807.0	1869.0	2152.4
III.	1174.3	1438.5	1807.0	1868.1	2152.5
IV.	1174.9	1438.0	1807.8	1869.0	2153.0
Mittel	1174.4	1438.4	1807.3	1868.5	2152.8

## IV. Temperatur = 30°.

	C	$\frac{D_1 + D_2}{2}$	E	b	F
I.	1178.2	1442.1	1810.8	1872.2	2158.3
II.	1177.6	1441.9	1811.0	1872.2	2158.0
III.	1177.2	1442.0	1811.0	1872.2	2159.0
IV.	1177.9	1441.9	1811.2	1872.3	2159.2
Mittel	1177.7	1442.0	1811.0	1872.2	2158.6

Aus diesen Zahlen geht hervor, dass die Verschiebung der Spektrallinien durch die Temperatur im Vergleich zu dem möglichen mittleren Fehler einer Beobachtung eine ziemlich grosse ist, denn es kann nach denselben eine Differenz von 25° C., wie sie in nicht ständig geheizten Arbeitsräumen unter dem Einflusse der verschiedenen

Jahreszeiten nicht unmöglich ist<sup>1)</sup>, die Lage der Linien um folgende Grössen<sup>2)</sup> verändern:

	C	$\frac{D_1 + D_2}{2}$	E	b	F
60° Glasprisma . . .	+ 7.50 <sup>3)</sup>	+ 7.67	+ 9.83	+ 7.50	+ 9.33
60° Quarzprisma . .	—	— 4.10	— 2.27	— 6.36	— 4.32
Rutherfordprisma .	+ 8.28	+ 9.06	+ 9.53	+ 9.06	+ 13.75

Durch Temperaturerhöhungen werden also alle Absorptions- und Emissionerscheinungen bei Anwendung von Glasprismen gegen das violette, bei Anwendung von Quarzprismen gegen das rothe Ende des Spektrums verschoben, und zwar werden diese Verschiebungen im Allgemeinen um so grösser, in je brechbareren Regionen des Spektrums dieselben stattfinden<sup>4)</sup>.

Bei den zu obigen Versuchen benutzten Glasprismen betragen diese Verschiebungen also zwischen C und F im Durchschnitt 9.151 Trommeltheile bei Veränderung der Temperatur um 25°.

Es geht ferner aus den oben angeführten 148 Beobachtungen hervor, dass der mittlere Fehler einer Beobachtung bei Ortsbestimmungen im Mittel ungefähr 0.31 Einheiten der Skala beträgt. Da nun eine Temperaturdifferenz von 1° eine Verschiebung aller Linien um ca. 0.366 Einheiten bewirkt, so kann man die Temperaturveränderung eines Spektralapparates um 1° mit Sicherheit beobachten, wenn man einige Ortsbestimmungen einer Linie ausführt<sup>5)</sup>.

<sup>1)</sup> Ist im Sommer ein Apparat eine Zeit lang der direkten Bestrahlung durch die Sonne ausgesetzt, so sind die Temperaturdifferenzen noch viel grössere. Wenn man jedoch dazu gezwungen ist in der Sonne zu beobachten, so wird die Feststellung der Temperatur des Apparates schwierig und deshalb die Superstition von Spektren das beste Mittel für Ortsbestimmungen sein.

<sup>2)</sup> Diese Grössen sind ausgedrückt in Einheiten der auf der Messvorrichtung angebrachten Theilung.

<sup>3)</sup> Das Vorzeichen + bedeutet eine Verschiebung gegen Violett, — gegen Roth.

<sup>4)</sup> Die Unregelmässigkeiten in der Steigerung des Zuwachses an Brechbarkeit der Linien E und b sind wohl zum Theil charakteristische Eigenschaften obiger Glassorten, zum Theil können sie auch durch unregelmässige Ausdehnung der diesen Regionen des Spektrums entsprechenden Theile der Messvorrichtung hervorgerufen sein.

<sup>5)</sup> Führt ich ca. 6 Ortsbestimmungen einer Linie aus, so konnte ich in meinem Spektralapparat, dessen Constanten für die verschiedenen Temperaturen sicher festgestellt waren, noch Temperaturdifferenzen von 0.5° unterscheiden.

Um die Fehler, welche man durch Vernachlässigung der Temperatur bei spektralanalytischen Messungen begeht, an einem praktischen Beispiele zu zeigen, führe ich in der folgenden kleinen Tabelle unter  $\lambda$  die Grösse der Wellenlängen an, welche der betreffenden Stellung des Fadenkreuzes im Beobachtungsfernrohr (durch T Trommeltheile ausgedrückt) bei  $5^0$ , und unter  $\lambda_1$  diejenige, welche derselben Stellung bei  $30^0$  entspricht.

Spektralapparat mit Rutherfordprisma.

T	$\lambda$ (bei $5^0$ )	$\lambda_1$ (bei $30^0$ )
1169.4	656.8 <sup>1)</sup>	658.9
1432.9	589.7	592.0
1801.5	527.4	529.0
1863.1	517.7	519.2
2144.8	486.5	488.0

Hieraus ersieht man, welche Irrungen durch Vernachlässigung der Temperatur bei Wellenlängenangaben hervorgerufen werden können, da, nach obigem Beispiel berechnet, eine Temperaturerhöhung von ca.  $5^0$  schon genügt um D<sub>1</sub> auf die Stelle von D<sub>2</sub> zu verlegen. Bei genauerer Beobachtung der Temperatur dagegen werden wohl manche Differenzen in den Angaben verschiedener Autoren mehr und mehr wegfallen. Im Besonderen sind die Resultate solcher Messungen mit Vorsicht aufzunehmen, welche Verschiebungen und Verzerrungen<sup>2)</sup> von Linien in den Spektren der Himmelskörper constatiren.<sup>3)</sup>

Jedoch nicht nur die qualitative, sondern auch die quantitative Spektralanalyse wird aus der Berücksichtigung der Temperatur bei Beobachtungen den Nutzen ziehen, dass ihre Resultate um Vieles genauer werden. Dieses wird im Besonderen in solchen Fällen eintreten, in welchen man gezwungen ist, Theile des Spektrums zu benutzen,

<sup>1)</sup> Die Wellenlängen sind in Milliontel eines Millimeters ausgedrückt und unter Zugrundelegung der Angström'schen Zahlen berechnet.

<sup>2)</sup> Verzerrungen von Linien kann man auch durch schnelle Erwärmung eines Prismas in der Sonne hervorbringen.

<sup>3)</sup> Es sind deshalb vielleicht auch nicht alle Beobachtungen Lockyer's, auf welche er seine Theorien der Dissociation der Elemente gründet, ganz richtig. Ferner sind nur die Geschwindigkeiten von Gestirnen aus Verschiebungen von Linien nach dem Doppler'schen Prinzipie richtig berechnet, welche aus Beobachtungen mittelst Superposition von Spektren gefolgert wurden oder in Zukunft durch Beobachtung mittelst eines der Temperatur nach graduirten Apparates angestellt wurden.

deren benachbarte Regionen bedeutend grössere oder kleinere Absorptionsverhältnisse, als sie selbst, besitzen.

Um also wirklich richtig beobachten und messen zu können, ist es bei der Bestimmung der Constanten eines Apparates erforderlich, erstens wie bisher üblich<sup>1)</sup> die Skalentheile bei einer beliebigen Temperatur auf Wellenlängen zu reduciren, zweitens die Lagen einer grösseren Anzahl von Linien bei einer Temperaturdifferenz von mindestens 15° gemessen zu haben<sup>2)</sup>, um dann nach den erhaltenen Resultaten die Correktionen für jede Temperatur anbringen zu können.<sup>3)</sup>

**587. Clemens Zimmermann: Zur Abhandlung von H. Fritz:  
»Ueber gegenseitige Beziehungen physikalischer Eigenschaften  
der Elemente.«**

[Aus dem chem. Laborat. der kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 25. November.)

H. Fritz veröffentlichte vor Kurzem unter obigem Titel in diesen Berichten (XVII, 2160) eine Abhandlung, in welcher er den Satz aufstellt, dass »das Produkt aus Atomwärme ( $A \cdot s$ ) und relativer Wärme ( $\Delta \cdot s$ ) der Elemente gleich ist der dritten Wurzel aus dem Produkte ihrer Schmelztemperatur ( $t$ ) und specifischen Wärme ( $s$ )«. Sind also die übrigen Werthe bekannt, so lässt sich die specifische Wärme eines Grundstoffes mittelst der Formel  $As \cdot \Delta s = \sqrt[3]{t \cdot s}$  berechnen. Die von Fritz für eine Reihe von Elementen berechnete specifische Wärme stimmt bis auf wenige Ausnahmen sehr gut mit der beobachteten überein; zu den Ausnahmen gehört scheinbar das Uran. Der Grund der Abweichung liegt bei diesem Metalle jedoch nur darin, dass Fritz durchgehends falsche Werthe annimmt. Die Zahl 0.0619, welche er als beobachtete specifische Wärme anführt, wurde bekanntlich von Regnault vor der Darstellung des metallischen Urans durch Pélégot ermittelt (1839) und darf deshalb nur auf mehr oder weniger reines Urandioxyd bezogen werden.

Ich erlaube mir nun, zugleich auf Wunsch des Autors der in Rede stehenden Abhandlung, die richtigen Werthe, welche ich im

<sup>1)</sup> Siehe Vogel, Kayser, Schellen (l. c.)

<sup>2)</sup> Hierzu eignen sich am besten die Wintermonate.

<sup>3)</sup> Die Grösse der Correktionen wird für jeden Apparat individuell sein.