ÜBER DEN VERLAUF DER

BUNSEN'SCHEN FLAMMENREACTIONEN IM ULTRAVIOLETTEN SPECTRUM.

FLAMMENSPECTRUM VON KALIUM, NATRIUM, LITHIUM, CALCIUM, STRONTIUM, BARIUM UND DAS VERBINDUNGSSPECTRUM DER BORSÄURE

VON

DR. JOSEF MARIA EDER

UND

EDUARD VALENTA

IN WIEN.

(Mit 2 heliographischen Spectraltafeln und 1 Textfigur.)

VORGELEGT IN DER SITZUNG AM 6. JULI 1893.

Digitised by the Harvard University, Ernst Mayr Library of the Museum of Comparative Zoology (Cambridge, MA); Original Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

Die zuerst von Bunsen und Kirchhoff beschriebenen Flammenspectren der Alkali- und Erdalkalimetalle wurden im sichtbaren Theile gründlich von Lecoq de Boisbaudran bezüglich der Wellenlängen der charakteristischen Linien studirt; in dem Werke des genannten Forschers: »Spectres lumineux (Paris 1874)« finden sich überdies ausgezeichnete Spectraltafeln, welche nach Handzeichnungen mittelst Kupferdruck hergestellt sind.

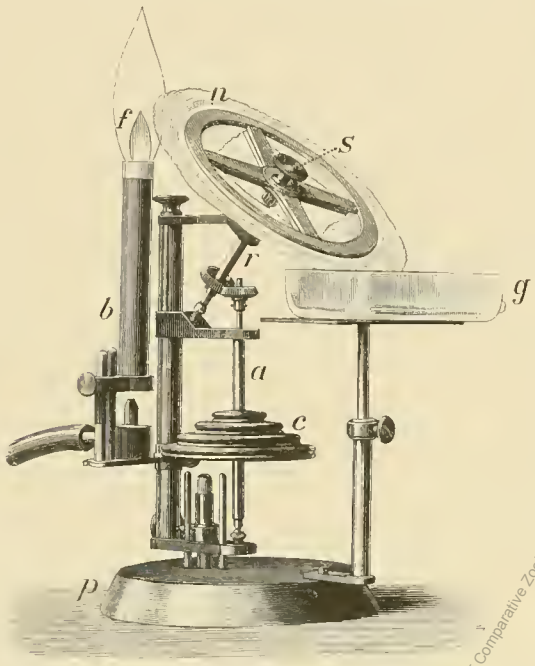
Während die sichtbaren Flammenspectren der Alkalimetall- und Erdalkalimetallverbindungen längst allgemein bekannt sind und beim chemisch-analytischen Elementarunterricht verwendet werden, ist der Verlauf dieser hochwichtigen Flammenspectren im Ultraviolett bisher völlig unbekannt geblieben.

Die vollständige Kenntniss des gesammten Verlaufes der Flammenreactionen der Metalle in einer Bunsen'schen Flamme über das sichtbare und ultraviolette Spectrum erschien uns nicht nur an und für sich von Wichtigkeit, sondern verdient auch deshalb Beachtung, weil sich daran Schlussfolgerungen über die Emissionsspectren der Metalldämpfe und der Dämpfe von Metallverbindungen bei verhältnissmässig sehr niederen Temperaturen knüpfen lassen. Da ferners die Verbindungen der alkalischen Erden in der Bunsenflamme partiell dissociiren und gemischte Spectren der Metalle und deren Oxyde, respective Chloride geben, so verlangen diese Reactionen ein genaues Studium im ultravioletten Theile, um die bisher gewonnenen Anschauungen auf Grund der Kenntniss ausgedehnterer Spectralbezirke rectificiren zu können. Andererseits ist der Zusammenhang der bei der verhältnissmässig niedrigen Temperatur der Bunsenflamme auftretenden ultravioletten Metallinien mit den Hauptlinien derselben Elemente im elektrischen Flammenbogen oder Inductionsfunken auf Grund vergleichender Spectrumphotographien in Erwägung zu ziehen.

Wir unternahmen deshalb die im Nachfolgenden beschriebenen Versuche.

Die grösste Schwierigkeit bei der Herstellung von Spectrumphotographien der Flammenreactionen macht die andauernde Erhaltung gleichmässig heller, durch Metallsalze gefärbter Bunsenflamme.

Wir haben die bis jetzt empfohlenen Mittel, um während längerer Zeit eine mit Salzdämpfen geschwängerte Flamme zu erhalten, anzuwenden versucht.[1] Zum genannten Zwecke wurden insbesonders gebogene, mit Salzlösungen gefüllte Glasröhrchen, an deren unterem Ende feine Platindrähte dochtartig herausragten, welche stets feucht blieben und von der Flamme umspült wurden, empfohlen; es zeigte sich aber, dass diese Einrichtung in der Regel nach einigen Minuten bereits den Dienst versagt, also keineswegs für eine Brenndauer von 6 bis 24 Stunden brauchbar ist. Die Methode Gouy's,[2] welche darin besteht, dass man mittelst eines sogenannten »Refraichisseurs« einen Strahl von fein zerstäubter Salzlösung in die Bunsenflamme bläst, gab weder genügend andauernde, noch entsprechend helle Flammenspectren. Wir haben deshalb nach vielen Versuchen den in der Zeichnung (s. Figur) ersichtlichen, im Nachfolgenden beschriebenen Apparat construirt, welcher den von uns gestellten Anforderungen vollkommen entspricht und die Erzielung gleichmässig heller Bunsenflammen mit beliebigen Salzlösungen gefärbt für eine Belichtungszeit von 6 bis 24 Stunden gestattet.



Der Apparat besteht im Wesentlichen aus einem aus Metall gegossenen schweren Postamente (*p*), welches den um eine verticale Achse drehbaren, mit Platinring versehenen Bunsenbrenner (oder besser Terquembrenner) *b*, und die verstellbare, gegen die Horizontale unter einem Winkel von 45° geneigte Doppelscheibe *s*, aus Nickelmetall gefertigt, trägt. Diese Scheibe besteht aus zwei Metallplatten, zwischen denen das Platindrahtnetz (aus sehr feinem Platindraht geflochten) *n* eingeklemmt ist, so zwar, dass es über den Umfang der Scheibe 2 bis 3 *cm* vorragt und in die im Gefässe *g* befindliche Salzlösung eintaucht. Die Scheibe *S* wird mittelst der Achse *a* und damit verbundenen Conus *c* durch ein Uhrwerk in Umdrehung versetzt. Das Platinnetz passirt die Wannne *g* und kommt stets mit Salzlösung imprägnirt bei *f* mit der Bunsenflamme in Berührung, wodurch eine gleichmässig helle, durch das betreffende Metallsalz gefärbte Bunsenflamme beliebig lange erhalten werden kann, wenn nur das Uhrwerk stets zur rechten Zeit aufgezogen und die Wanne *g* stets mit Salzlösung gefüllt erhalten wird. Der Luftzutritt bei der Flamme des Terquembrenners *b* muss derartig regulirt werden, dass der untere blaue Flammenkegel sich scharf abgrenzt und darüber die nicht leuchtende, fast farblose obere Gasflamme weit emporragt. Die zu möglichst untersuchenden Salze müssen an der Grenze beider Flammentheile bei *f* eingeführt, d. h. das Platinnetz muss an dieser Stelle die Flamme passiren und es darf nur das Licht des oberen Theiles der Flamme zum Spectrographiren benutzt werden, denn dieses Licht ist frei von den Swan'schen Kohlenbanden. Würde auch der untere blaue Strahlenkegel sein Licht in den Spectralapparat senden, so würden nicht nur im sichtbaren Theile, sondern auch im Ultraviolett viele Kohlenlinien neben Wasserbanden auftreten und die schwachen Metall- oder Metalloxydspectren, welche bei den Flammenreactionen entstehen, verdecken. Der obere fast farblose Theil der Bunsenflamme sendet dagegen nur das Spectrum des Wasserdampfes aus, welche Wasserbanden auf allen unseren heliographischen Spectraltafeln ersichtlich sind. Diese zuerst in den Denkschriften der kaiserlichen Akademie der Wissenschaften[3] beschriebene Beobachtung, welche die Trennung, respective Ausscheidung des Swan'schen Spectrums aus den Bunsen'schen Flammenreactionen auch im ultravioletten Theile sichert, wurde bei Vornahme dieser Versuche verwerthet.

---

[1] Vergleiche: Kayser, Lehrbuch der Spectralanalyse, 1883, S. 78.

[2] Ann. de Chimie, 1879, Bd. 18 (5), S. 5.

[3] Eder, Das Emissionsspectrum schwach leuchtender verbrennender Kohlenwasserstoffe, 1890, Bd. 57.

Unter Beobachtung dieser Vorsichtsmassregeln und der beschriebenen einfachen Vorrichtung gelang es uns ohne Schwierigkeit die Flammenspectren der Alkalimetalle, Erdalkalimetalle sowie der Borsäure viele Stunden zu erhalten und dadurch genügend lange mittels des Quarzspectrographen belichten zu können, um gut definirte Spectrumphotographien bis ins Ultraviolett zu erzielen. Die Aufnahmen der nachstehend beschriebenen Spectren wurden mit einer Spaltöffnung $= 0 \cdot 08$ *mm* gemacht.

Zum Zwecke der Ausmessung der Linien und Banden an den so erhaltenen Spectrumphotographien wurde in die Mitte des Flammenspectrums ein Vergleichsspectrum (Funkenspectrum einer Legirung von Zink, Cadmium und Blei) einphotographirt, welches auch auf allen in den beigegebenen Tafeln abgebildeten Spectren deutlich ersichtlich ist.

I.

Flammenspectren von Kalium-, Natrium- und Lithiumsalzen.

a) Kaliumsalze.

Durch die Photographie des Spectrums der mit Kaliumsalzdämpfen erfüllten Bunsenflamme erschloss sich uns die Kenntniss der in demselben auftretenden Spectrallinien weiter gegen das stärker brechbare Ende, als es vorher möglich war. Hiezu war allerdings eine 24stündige Belichtungsdauer unter Anwendung unseres lichtstarken Quarzspectrographen mit mässiger Dispersion nothwendig, aber die Photogramme liessen den Verlauf der Spectralreaction bis weit ins Ultraviolett verfolgen. Es treten im Ultraviolett folgende in der Kaliumbunsenflamme bisher noch nicht beobachtete Kaliumlinien auf: die enorm intensive Hauptlinie des Kaliums: $\lambda = 4047 \cdot 2$, dann die schwächere Kaliumlinie: $\lambda = 4045 \cdot 8$ und die Linie $\lambda = 3217 \cdot 5$. Diese ultravioletten Linien im Kaliumflammenspectrum erscheinen in der Spectrumphotographie ziemlich scharf, jedoch lassen sie sich nicht in Doppellinien auflösen, da dieselben im Flammenspectrum entschieden mehr verschwommen als im Funkenspectrum sind und andererseits die Dispersion unseres Quarzspectrographen in Anbetracht dieses Umstandes zu ihrer eventuellen Trennung auch nicht völlig ausreichte.

Die angegebenen, von uns im Flammenspectrum der Kaliumsalze aufgefundenen ultravioletten Linien finden sich auch im Bogen- und Funkenspectrum des metallischen Kaliums, wie wir uns durch Parallelversuche überzeugt haben.

Die Linie, deren Wellenlänge wir mit $\lambda = 3217 \cdot 5$ ermittelten, ist ohne Zweifel die von Kayser und Runge im eletrischen Bogenspectrum des Kaliums mittelst Gitter erhaltene Doppellinie $\lambda = \begin{cases} 3217 \cdot 8 \\ 3217 \cdot 3 \end{cases}$; stärker brechbare Linien, von denen einige sehr kräftig im elektrischen Lichtbogen auftreten, konnten von uns im Flammenspectrum nicht mehr aufgefunden werden, es scheint, dass selbe nur bei höheren Temperaturen, wie dies beim elektrischen Bogenlicht und Funken der Fall ist, auftreten, sowie überhaupt diese letzteren Spectren auch im sichtbaren Theile linienreicher als das Bunsenflammenspectrum sind.

Vergleicht man die anderen, im sichtbaren Theile des Flammenspectrums der Kaliumsalze auftretenden Linien, wie sie bereits Lecoq so vortrefflich beschrieben hat, mit den von Kayser und Runge aufgefundenen Kaliumlinien im Bogenspectrum, sowie mit den Linien im Funkenspectrum des metallischen Kaliums in einer Wasserstoffatmosphäre, so zeigt es sich, dass diese Linien alle dem elementaren Kalium angehören und offenbar von der Dissociation der Kaliumsalze in der Bunsenflamme herrühren.

Die Photographie des Spectrums der Flammen von Kaliumsalzen weist ein sehr starkes continuirliches Spectrum auf; es beginnt (im sichtbaren Theile) bei circa $\lambda = 6400$, wächst bis circa $\lambda = 5700$, bleibt anscheinend constant bis $\lambda = 4800$ oder $\lambda = 4700$ und verringert sich nun allmälig bis gegen $\lambda = 4200$, dann verschwindet es, wie Lecoq zuerst angab für das Auge bis gegen $\lambda = 4150$; die Spectrumphotographie aber zeigt, dass das continuirliche Spectrum der Kaliumsalzflamme das Maximum im Blau bei circa $\lambda = 4800$ hat und von da allmälig schwächer werdend, sich bis gegen $\lambda = 4000$ erstreckt, dann

Digitised by the Harvard University, Ernst Mayr Library of the Museum of Comparative Zoology (Cambridge, MA); Original Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

schwach, aber noch immer deutlich wahrnehmbar bis gegen $\lambda = 3000$ reicht, während die letzten Spuren sich bis $\lambda = 2800$ verfolgen lassen.

Das dem Kaliumflammenspectrum zu Grunde liegende continuirliche Spectrum erstreckt sich also mit namhafter Intensität weit gegen das brechbare Ende bis ins Ultraviolett, also wesentlich weiter als man bisher annahm.

H. W. Vogel[1] war geneigt, dieses continuirliche Spectrum dem Kaliumoxyd zuzuschreiben; wir glauben jedoch annehmen zu können, dass dies nicht der Fall ist, da wir dasselbe continuirliche Spectrum auch anderwärts im Funkenspectrum des in einer Wasserstoffatmosphäre befindlichen metallischen Kaliums beobachtet haben.

Auf Grund unserer Versuche haben wir das ganze Bunsenflammenspectrum der Kaliumsalze in nachfolgender Tabelle zusammengestellt.

Tabelle der in dem Spectrum der Kalium-Bunsen-Flamme auftretenden Linien.

	Nach Lecoq	Eder und Valenta	*i*	Bemerkungen
Roth α	7697	7699	10	Ziemlich scharfe Linie
	7663	7660	10	» » »
	7248—6825	7040	1	Mitte einer breiten schwachen Bande
Gelb β	5831	5832	5	Scharfe Linie
	5803	5802	8	» »
	5783	5783	5	» »
Grün δ	5342	5344	4	Mitte einer verbreiterten Linie
	5104	5103	3	Mitte einer etwas verbreiterten Linie
	4948	4950	3	» » » »
Violett γ	4045	4045·8	10	Breite Linie; entspricht der Doppellinie 4047·4—4044·3 des Bogenspectrums
Ultra-	—	3447·2	4	Entspricht der Doppellinie 3447·5—3446·4 des Bogenspectrums } neu für das Flammenspectrum
Violett	—	3217·5	1	Entspricht der Doppellinie 3217·8—3217·3 des Bogenspectrums }

Wie aus dem Vergleiche dieser Tabelle der Kaliumlinien des Bunsenflammenspectrums mit dem von Kayser und Runge ermittelten Bogenspectrum des metallischen Kaliums hervorgeht, erscheinen, wie erwähnt, im ersteren Spectrum manche Liniengruppen als unscharf und verbreitert, welche im letzteren Spectrum sich scharf trennen; ähnliches ist auch bei den später zu beschreibenden Flammenspectren der Alkalien und Erdalkalien der Fall.

b) Natriumsalze.

Die Natriumflamme gibt bei einer Belichtungsdauer von 24 Stunden mittels des Quarzspectrographen — ausser der bekannten gelben Natriumdoppellinie — noch ultraviolette Linien, deren Existenz in dem Flammenspectrum der Natriumsalze bis jetzt unbekannt geblieben war. Namentlich tritt die ultraviolette Natriumlinie $\lambda = 3302 \cdot 5$ und diejenige $\lambda = 2853$ deutlich und scharf auf, das Licht der Natriumflamme, welches für monochrom gilt, ist dem zufolge nicht monochromatisch.

Es ergeben sich daher für das Spectrum der Natriumbunsenflamme folgende Linien:

Tabelle der in dem Spectrum der Natrium-Bunsen-Flamme auftretenden Linien.

	Eder und Valenta			
			i	
Gelb	Na..	5896	10	
		5890	10	
Ultra-Violett	Na...	3302·5	8	Entspricht der Doppellinie 3303·1—3302·5 des Bogenspectrums (Kayser und Runge)
	Na...	2853·0	2	Entspricht der Linie 2852·9 des Bogenspectrums

[1] H. W. Vogel, Praktische Spectralanalyse irdischer Stoffe, Berlin 1889, I. Th., S. 144.

Digitised by the Harvard University, Ernst Mayr Library of the Museum of Comparative Zoology (Cambridge, MA); Original Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

Alle diese in der Bunsenflamme auftretenden Natriumlinien sind solche, welche sich im elektrischen Flammenbogen im Natriumdampfe, sowie im Inductionsfunken zwischen Natriummetallelectroden zeigen, und zwar sind es Linien, welche sich im elektrischen Flammenbogen leicht umkehren. Es treten jedoch nur die weniger brechbaren Linien im Flammenspectrum auf, während die brechbarsten Linien, welche im Bogen- und Funkenspectrum sich zeigen, fehlen. Alle Natriumlinien im Spectrum der Natriumbunsenflamme gehören, wie der Vergleich ergibt, dem elementaren Natrium an.

Ausser diesen Linien gibt die Natriumflamme ein continuirliches Spectrum, welches nicht so hell ist, wie bei der Kaliumflamme und ziemlich gleichmässig verläuft, so dass es schwierig ist das Maximum zu bestimmen. Dieses continuirliche Spectrum beobachteten bereits Bunsen und Kirchhof im sichtbaren Theile; wir constatirten den Verlauf bis ins Ultraviolett (siehe heliogr. Tafel), und zwar liegt das flache, schwer bestimmbare Maximum etwas weiter gegen Violett als dies beim Kalium der Fall ist.

c) Lithiumsalze.

In der Lithiumflamme treten im Blau und im Ultraviolett nach 24stündiger Belichtung zwei ziemlich schwache Lithiumlinien auf, und zwar die Linien $\lambda = 4602 \cdot 4$ und $\lambda = 3232 \cdot 8$. Hiezu kommen noch die zwei bereits bekannten rothen und gelbrothen Linien. Das gesammte Spectrum der Lithiumbunsenflamme erscheint in folgender Tabelle wiedergegeben.

Tabelle der in dem Spectrum der Lithium-Bunsenflamme vorgefundenen Linien.

Eder und Valenta			
		J	
Roth	6708	10	Hauptlinie
Rothgelb	6103	3	neu für das Flammen-spectrum
Blau	4602·4	2	
Ultraviolett	3232·8	4	

Die Lithiumflamme gibt nur ein ganz schwaches continuirliches Spectrum, das weitaus schwächste von den genannten Alkalimetallen.

II.

Flammenspectren von Calcium-, Barium- und Strontiumsalzen.

a) Calciumsalze.

In dem Flammenspectrum der Kalksalze treten, wie insbesondere Lecoq[1] gezeigt hat, neben wenigen Metallinien zahlreiche Banden auf, welche theils dem Calciumoxyd, theils dem Chlorcalcium angehören. Durch Einblasen von Salzsäure in die Flamme gelang es Mitscherlich und Lecoq einige Chlorcalciumbanden zu erkennen und zu messen. Auch durch Einführung von einer Salmiakperle unter die in der Flamme verdampfende Chlorcalciumperle erhält man Chloridlinien.[2] Unsere Absicht ging dahin, die Chlorcalciumbanden neben den Chloridbanden in den Flammenspectren der Calciumsalze sicherzustellen und das Auftreten derartiger Banden neben Metallinien im ultravioletten Theile zu constatiren.

Mittels des geschilderten Rotationsapparates gelang es uns unter Benützung von Calciumnitrat bei circa 30 Stunden andauernder Belichtung das Flammenspectrum des Calciumoxydes zu photographiren und zwar bis ins Ultraviolett;[3] ferner photographirten wir das Spectrum einer Chlorcalciumflamme, welches

[1] Lecoq, Spectres lumineux. Paris, 1874.

[2] Vogel, Praktische Spectralanalyse, I. Thl., Berlin, 1889, S. 145.

[3] Die Calciumnitratflamme ist relativ sehr lichtarm; es treten selbst unter günstigen Bedingungen die charakteristischen Calciumoxydbanden nur schwach auf. Am Platinnetze des Apparates scheidet sich kohlensaurer Kalk ab, welcher die Maschen

Digitised by the Harvard University, Ernst Mayr Library of the Museum of Comparative Zoology (Cambridge, MA); Original Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

heller ist, so dass eine Exposition von 20 Stunden zur Aufnahme genügte; überdies zogen wir das Funkenspectrum des metallischen Calciums in einer Wasserstoffatmosphäre in den Kreis unserer Untersuchungen und waren hiedurch in den Stand gesetzt, die Banden des Calciumoxydes von jenen des Chlorcalciums zu trennen und die einzelnen im Calciumflammenspectrum auftretenden Metallinien zu identificiren.

Tabelle der in dem Spectrum der Calcium-Bunsenflamme auftretenden Linien und Banden.

	Nach Lecoq	Nach Eder und Valenta	*i*	Bemerkungen: Gehörig zu:
Orange ε	6441	6442	4	Calciumoxyd
	6348	(6349)	2	(Chlorid)
	6320	(6322)	2	»
α	6265	6265	10	Oxyd
	6202	(6202)	10	(Chlorid)
	6181	(6183)	10	»
δ	6068	(6069)	5	»
	6044	(6044)	5	»
	5982	5983	5	Oxyd
γ	5933	(5934)	8	(Chlorid)
ζ	5817	(5816)	3	»
	5728	5727	2	Oxyd
	5644	5644	2	»
Gelb β	5543	5543·5	8	»
	5517	5517	8	»
	5427	5428	2	»
	5372	5374	2	»
Blau		4550	1	» (Neue Linien)
		4515	1	»
		4465	1	»
		4435	1	»
		4396	1	»
		4362	1	»
		4324	1	»
		4294	1	»
		4257	1	»

	Nach Lecoq	Nach Eder und Valenta	*i*	Bemerkungen
Violett	4220	4227	10	Metallisches Calcium (Scharfe Linie)
Ultra-violett		4159	1	Calciumoxyd
		4122	1	»
		4084	1	» (Neue Linien)
		4042	1	»
		4002	1	»
		3972	1	»
		3942	1	»
		3909	1	»
		3880	1	»
		3840	1	»
		3815	1	»
		3771	1	»
		3722	1	»
		3687	1	»
		3644	1	»
		3608	1	»
		3569	1	»
		3531	1	»
		3494	1	»
		3463	1	»
		3429	1	»

In nachstehender Tabelle sind jene Linien (Banden), welche in dem Calciumsalz-Flammenspectrum auftreten, verzeichnet, und zwar mit der genauen Bezeichnung, ob dieselben dem Calciumoxyd, Calciumchlorid oder dem elementaren Calcium angehören. Die Calciumoxyd- und Calciumlinien treten in jeder Calciumsalzflamme auf, einerlei ob Nitrat oder Chlorid benutzt wurde. Bei Verwendung von Calciumchlorid, insbesondere wenn Salmiak oder Salzsäure zugegen ist, treten sowohl Oxyd- als auch Calciumchloridbanden auf, welche in unserem Verzeichniss ausdrücklich angeführt und eingeklammert sind.

Unsere Wellenlängenbestimmungen der Calciumoxydbanden von $\lambda = 6441$ bis $\lambda = 5644$ stimmen hinlänglich mit den Lecoq'schen Angaben überein; weil bei der Verschwommenheit der Banden die Lage des Maximums nicht sicher zu bestimmen ist, so sind diese Wellenlängen nicht einmal in der vierten Decimalstelle (1 Angström'sche Einheit) als ganz sicher zu bezeichnen. Die Banden kleinerer Wellenlänge $\lambda < 4644$ dürften auf unseren Spectrumphotographien sicherer als bei Lecoq, welcher direct beobachtete, sein.

Im ultravioletten Theile entdeckten wir eine Reihe neuer schmaler Calciumoxydbanden, welche ziemlich regelmässig vertheilt sind. Diese Banden sind durch die Linie $\lambda = 4227$, dem elementaren Calcium angehörig, unterbrochen; darüber hinaus, gegen das brechbare Ende zu, treten schmale Oxydbanden auf einem continuirlichen schwach leuchtenden Grunde auf, welche schwer zu finden oder zu messen sind, weil bei längerer Belichtung das continuirliche Spectrum die Banden deckt und bei kurzer Belichtung dagegen dieselben so schwach werden, dass sie nicht mehr messbar sind. Bei correcter Belichtung lassen

des Netzes verlegt, worauf die Calciumoxydreaction noch schlechter auftritt. Deshalb ist es nöthig, der Calciumnitratlösung etwas Salpetersäure zuzusetzen.

Digitised by the Harvard University, Ernst Mayr Library of the Museum of Comparative Zoology (Cambridge, MA); Original Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

sich einige dieser verwaschenen ultravioletten Oxydbanden in eine Art von Doppelbanden auflösen, von denen immer je zwei durch einen gemeinsamen leuchtenden Untergrund verbunden erscheinen.

Die Tabelle gibt eine Übersicht der gesammelten, von uns nachgewiesenen Oxyd-, Chlorid- und Metallinien (respective Banden) der Bunsen'schen Kalksalzflammen, unter diesen Linien (Banden) befinden sich 30 neuentdeckte Calciumoxydbanden.

b) Strontiumsalze.

Strontiumnitrat gibt selbst bei grosser Verdünnung ein gutes Flammenspectrum, jedoch benutzten wir zu unseren Versuchen ziemlich concentrirte Lösungen weil nur in diesem Falle sich die ganze Flamme gleichmässig intensiv roth färbt. Dabei entweichen viele Salzdämpfe in die Luft, welche (trotz Ventilation) den Aufenthalt im Arbeitsraume sehr unangenehm machen, was bei der Verwendung von Chlorbarium nicht der Fall ist. Wir erhielten bei Belichtungen von 12 bis 20 Stunden Dauer gute Spectren.

Im Spectrum der Strontiumflamme treten die Oxydbanden sehr stark im sichtbaren Theile auf, indem insbesondere die rothen Banden eine grosse Helligkeit besitzen. In der Spectrumphotographie erscheinen im Ultraviolett noch mehrere Strontiumoxydbanden,[1] welche jedoch an Deutlichkeit weit hinter den ultravioletten Kalkbanden zurückstehen (wie dieselben auch weniger hell als die Bariumoxydbanden sind). Es sind die Strontiumoxydbanden allerdings bezüglich der mässigen Breite und Verschwommenheit ähnlich den Calciumoxydbanden, aber die letzteren sind etwas schmäler und einige der Strontiumoxydbanden scheinen Doppelbanden zu sein. Diese schmalen verwaschenen Banden sind ziemlich regelmässig vertheilt in ein schwaches continuirliches Spectrum eingebettet. Das letztere erstreckt sich bis zur ersten Wasserbande.

Im Nachstehenden geben wir eine Tabelle der Linien und Banden des Strontium-Flammenspectrums, wobei in ähnlicher Weise, wie dies beim Calcium geschah, die dem Strontiumoxyd entsprechenden Banden (unter Benützung von Strontiumnitrat erhalten) ebenso wie die Strontiumchloridbanden eingeklammert sind, wogegen die Linien des elementaren Strontiums, welche durch Dissociation der Strontiumsalze entstehen, nicht eingeklammert sind. Die Chlorstrontiumflamme gibt ein Spectrum, welches sämmtliche Linien und Banden der Tabelle enthält.

Tabelle der in dem Spectrum der Strontium-Bunsenflamme vorkommenden Linien und Banden.

	Nach Lecoq	Nach Eder und Valenta	*i*	Gehört zu:		Nach Lecoq	Nach Eder und Valenta	*i*	
					Blau β	4607	4608	10	Metallisches Strontium
Roth ζ	6862	6863	4	Strontiumoxyd	Violett		4505	1	Oxyd
	6827	6828	4	Oxyd			4470	1	»
	6729	(6731)	1	(Chlorid)			4430	1	»
γ	6694	6695	8	Oxyd	Ultra-		4391	1	»
	6604	6605	8	»	violett		4357	1	»
ε	6627	6628	6	»			4328	1	»
	6597	(6597)	6	(Chlorid)			4292	1	»
Orange δ	6464	6464	6	Oxyd			4259	1	»
η	6350	(6351)	5	(Chlorid)			4032	2	Metallisches Strontium (entspricht der Doppellinie 4032·5—4030·5 im Bogenspectrum)
	6276	6275	1	Oxyd					
	6233	6233	1	»					
	6191	6192	1	»					
α	6059	6060	10	»			3806	2	Breite, verschwommene Banden
	6031	6032	10	»			3778	2	
	5970	5968	2	Metallisches Strontium			3738	2	Breite, verwaschene Banden (Mitte gemessen)
	5940	5940	1	Oxyd			3692	3	
ε	5911	5910	3	»			3647	3	
	5890	5891	3	»			3012	1	Breite, nebelige Bande.

[1] In der heliographischen Abbildung des Spectrums fehlen dieselben.

Digitised by the Harvard University, Ernst Mayr Library of the Museum of Comparative Zoology (Cambridge, MA); Original Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

c) Bariumsalze.

Bariumsalzflammen geben erst nach 15 bis 30stündiger Belichtung bei Verwendung von concentrirten Salzlösungen ein gutes Negativ im Ultraviolett. Die Flamme ist lichtschwach und die Färbung verschwindet rasch, wesshalb es geboten erscheint, concentrirte Lösungen zu verwenden und dem Netze eine ziemlich rasche Bewegung zu ertheilen. Das Platinnetz belegt sich rasch mit einer Kruste von Bariumcarbonat, insbesondere wenn Bariumnitrat verwendet wurde, deshalb ist es nöthig circa jede Stunde eine Auskochung und gründliche Reinigung mit Salpetersäure vorzunehmen. Die besten Spectren erhält man unter Anwendung von Bariumnitrat, da dieses Salz in der Flamme decrepitirt und die letztere durch die dabei herumgeschleuderten Theile durchwegs grün gefärbt wird

Bariumchlorid erfordert eine langsamere Bewegung des Netzes und verdünntere Lösungen als Bariumnitrat. Die Färbung der Flamme ist aber selbst bei Einhaltung dieser günstigen Bedingungen stets lichtärmer als jene des Nitrates. Die erhaltenen Spectren sind bei beiden Salzen fast oder ganz identisch, weil das Chlorid rasch Chlor verliert und ein Oxydspectrum gibt.

In der folgenden Tabelle, welche die Resultate unserer Beobachtungen der Spectren der Bariumsalzflammen enthält, finden sich zumeist Oxydbanden und nur wenige Chlorid- und Metallinien. Die im sichtbaren Theile vorfindlichen Bariumoxydbanden sind bereits von Lecoq beobachtet worden, während wir im ultravioletten Theile des Spectrums mehr als zwanzig neue Bariumoxydbanden auffanden. Auch gelang es uns, einige der in Blau und Violett gelegenen, von Lecoq als einfach bezeichnete Oxydbanden in Doppelbanden aufzulösen.

Tabelle der in dem Spectrum der Barium-Bunsenflamme auftretenden Linien und Banden.

	Nach Lecoq	Nach Eder und Valenta	*i*	Bemerkungen: Gehört zu:	Nach Lecoq	Nach Eder und Valenta	*i*	Bemerkungen: Gehört zu:
λ	6819	6820	1	Baryumoxyd		4736	1	Oxyd
ζ	6499	6497	2	Metall. Baryum (vielleicht begleitet von einer Oxydbande?)		4694	3	» (neu)
						4681	2	» (neu)
						4644	1	» (neu)
	6448	6450	1	Oxyd		4630	1	» (neu)
γ	6297	6297	2	»		4589	1	» (neu)
	6239	6240	4	»		4567	1	» (neu)
	6178	6177	4	»		4554 (?)	1	» (neu)
	6108	6109	4	»				In der vorigen Oxydbande scheint die Barium-Metalllinie 4554 zu liegen (?)
β	6044	6044	4	»				
	5995	5997	1	»				
μ	5938	5938	8					
η	5881	5882	8			4535	1	Oxyd (neu)
	5824	5827	1	»		4488	1	» (neu)
	5768	5768	4	»		4443	1	» (neu)
	5719	5720	6	»		4398	1	» (neu)
α	5661	5660	8	»		4353	1	» (neu)
δ	5613	5612	3	»		4309	1	» (neu)
	5536	5536	10	Metallisches Baryum		4270	1	» (neu)
ε	5492	5493	8	Oxyd		4235	1	» (neu)
	5461	5460	1	»		4200	1	» (neu)
	5346	5346	9	»		4165	1	» (neu)
		5316	1	»		4128	1	» (neu)
	5314	(5314)	2	(Chlorid) (neu)		4088	1	» (neu)
		5280	1	Oxyd (neu)		4047	1	» (neu)
ϑ		5255	1	» »		4009	1	» (neu)
ι	5242	(5243)	2	(Chlorid)		3984	1	» (neu)
	5215	5215	8	Oxyd		3951	1	» (neu)
	5089	5089	9	»		3918	1	» (neu)
	5019	5022	2	»				Spuren anscheinend regelmässig vertheilter schmaler Banden erstrecken sich bis gegen λ = 3400.
κ	4974	4977	2	»				
		4954	1	»				
	4873	4873·5	10	»				
	4794	4796	3	»				
		4756	1	» (neu)				

Digitized by the Harvard University, Ernst Mayr Library of the Museum of Comparative Zoology (Cambridge, MA); Original Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

III.

Flammenspectrum der Borsäure.

Bereits in einer früheren Abhandlung[1] haben wir das Emissionsspectrum des elementaren Bor beschrieben. Wir zogen in der Folge das sehr charakteristische Verbindungsspectrum der Borsäure, wie selbes bei der durch Borsäure grün gefärbten Wasserstoff- oder Leuchtgasflamme auftritt, in den Kreis unserer Untersuchungen. Dieses Spectrum weist keine Linien des elementaren Bor auf; es wurde bereits früher untersucht, doch erstreckten sich diese Untersuchungen nur auf den sichtbaren Theil desselben.

Th. Simmler[2] beschrieb im Jahre 1860 das Borsäure-Flammenspectrum, wie es in der durch Borsäure (auf einem Platindraht befindlich) grün gefärbten Bunsenflamme beobachtet werden kann Er gibt drei in gleichen Abständen befindliche grüne und eine blaue Linie an, davon sind die beiden weniger brechbaren grünen Linien (Banden) die intensivsten. Gegenwart von Alkalien oder Erdalkalimetallen hindert die Reaction nicht, falls man Schwefelsäure zufügt. Simmler fand, dass mittelst dieser Spectralreaction noch 0·00119 Gramm Borsäure nachgewiesen werden können, jedoch ist die Curcuma-Reaction empfindlicher.

G. Salet (Traité de Spectroscopie, I. Bd., 1888, S. 179) erhielt brillante breite Banden im Spectrum einer Wasserstoffflamme, welche Chlorbor, Fluorbor oder Borsäure enthält; sie erscheinen in der Oxydationszone der Flamme. Auch die Bunsenflamme gibt mit Borsäure dasselbe Spectrum. Die Maxima der Borsäurebanden liegen nach Salet bei

$\lambda = 640$	$B_2O_3\beta$, $\lambda = 520$
620	B_2O_3, δ 461
603	470
$B_2O_3\gamma$ . . . 580	454
$B_2O_3\alpha$ . . . 548	

Das spectroscopische Verhalten der Borsäure in der Bunsenflamme beschrieb ferner auch Lecoq de Boisbeaudran[3] sehr genau; er brachte etwas Borsäure mittelst feinem Platindraht in die Flamme des Bunsenbrenners und mass die schön definirten Borsäurebanden.

Als die am meisten charakteristischen gab er die Banden von $\lambda = 5480$, 5807 und 4941 an (die übrigen von Lecoq gemessenen Banden sind in unserer Tabelle weiter unten angeführt). Während das Flammenspectrum sehr deutlich ist, sagt Lecoq vom Funkenspectrum einer Borsäurelösung, dass letzteres schwach sei und die Borsäurebanden des Flammenspectrums erkennen lasse.[4] Diese letzteren treten deutlich hervor, wenn man der Borsäurelösung eine Spur Salzsäure zufügt.

Das ultraviolette Spectrum der grünen Borsäureflammen war bis jetzt noch nicht untersucht worden, weshalb wir dasselbe in das Bereich unserer Untersuchungen einbezogen haben, in der Erwartung neue ultraviolette stark brechbare Linien oder Banden zu erhalten oder einen eventuellen Zusammenhang zwischen dem Borfunken- und dem Borsäureflammenspectrum zu finden.

Unsere Versuche haben gezeigt, dass das Borsäureverbindungsspectrum nur rein in der Borsäureflamme auftritt, und zwar sowohl in der Flamme eines mittels auf Platindraht befindlicher fester Borsäure gespeisten Bunsenbrenners als auch, und zwar besser, in einer farblosen Leuchtgas- oder Wasserstoffflamme, welche mit Borsäure-Äthyl gespeist worden ist. Die in letzteren Fällen erzielte grüne Flamme ist

[1] Eder-Valenta, Denkschr. d. kais. Akad. d. Wissensch., 1893. Bd. LX.

[2] Th. Simmler, Jahrb. d. bündnerischen naturforschenden Gesellschaft f. 1860, von da übergegangen in Poggendorf Annal. 1862, (IV. Reihe, Bd. 25) p. 250.

[3] Spectres lumineux, 1874, S. 191.

[4] Bei starkem Flaschenfunken tritt nur das Spectrum des elementaren Bor in Folge Spaltung der Borsäure auf. (Siehe Eder und Valenta a. a. O.)

Digitised by the Harvard University, Ernst Mayr Library of the Museum of Comparative Zoology (Cambridge, MA); Original Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

sehr hell und gibt regelmässig breite Banden, deren Verlauf im Violett und Ultraviolett wir eingehend studirt haben.

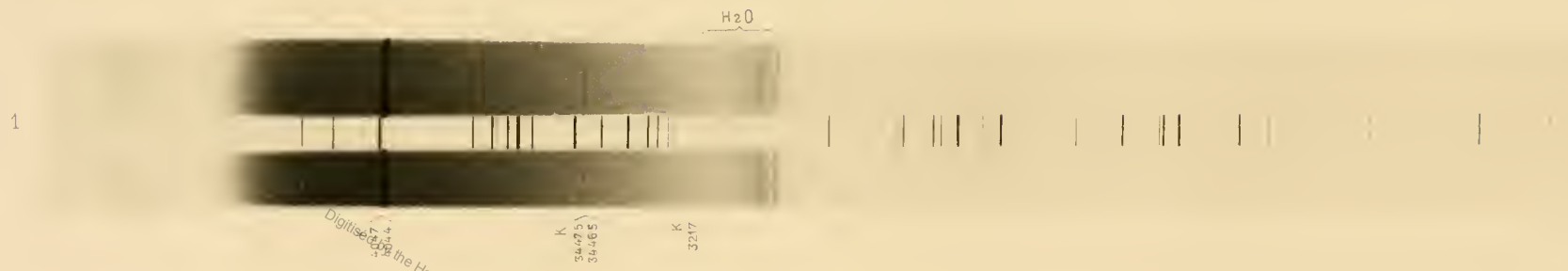
Wir erhielten bei Verwendung von mit Borsäureäthyl geschwängertem Leuchtgas, welches im Linneman'schen Gebläse unter Benützung von Sauerstoff zur Verbrennung gelangte, bei einstündiger Exposition sechs neue violette und ultraviolette Banden, welche bezüglich ihres Charakters und bezüglich der regelmässigen Abstände von einander den sichtbaren Banden gleichen. Selbst bei gesteigertem Drucke des in die Borsäureflamme einströmenden Sauerstoffes (bis 20 *cm* Quecksilbersäule) und 3stündiger Belichtung erhielten wir keine weiteren Banden von kürzerer Wellenlänge. Die Versuchsanordnung war eine derartige, dass solche stärker brechbare Banden der Beobachtung keinesfalls entgehen konnten, da sogar die lichtarme Wasserbande (γ), welche sich bis weit in's Ultraviolett erstreckt, deutlich hervortrat, ohne dass in diesem stärker brechbaren Bezirke eine Borsäurebande auf der Platte zu sehen war.

Das Borsäureverbindungsspectrum weist überhaupt nur weniger brechbare Banden auf, von denen die charakteristischen im sichtbaren Theile liegen; die Hauptbande ist die Bande α, bei $\lambda = 5478$ gelegen. Von da erstreckten sich die Banden über das Violett und allmälig schwächer werdend bis Beginn des Ultraviolett. Die Banden sind breit, nach beiden Seiten annähernd gleichmässig abschattirt. Nur bei der Bande α, $\lambda = 5478$, konnte eine deutliche starke Linie, in der Mitte der Bande gelegen, constatirt werden, bei allen übrigen treten keine Linien auf. Es ist auffallend, dass das Verbindungsspectrum der Borsäure keine kurzwelligen Banden oder Linien aufweist, während das Spectrum des elementaren Bor seine charakteristischen Linien gerade im brechbareren Theile und im stark brechbaren Ultraviolett zeigt.

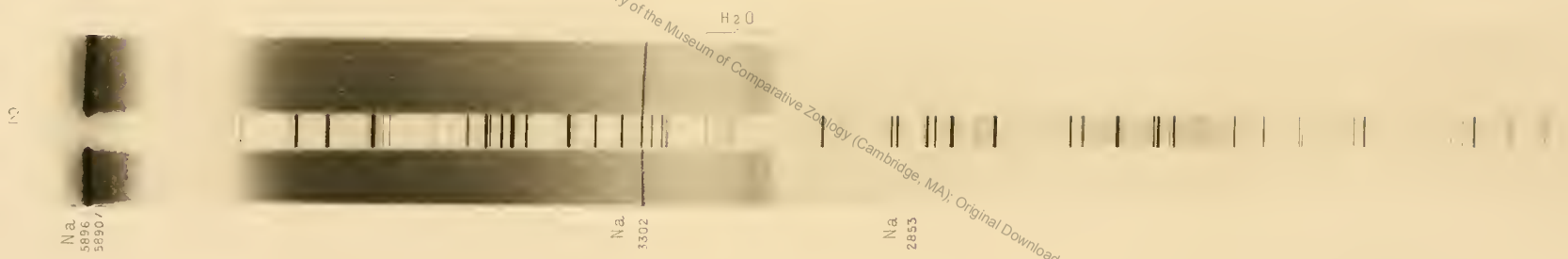
Tabelle der im Borsäure-Flammenspectrum auftretenden Linien und Banden.

	Salet	Lecoq	Eder und Valenta	*i*	
					Alle Banden und Linien gehören der Borsäure selbst an.
Orange..	6400	6397	6398	3	
	6200	6210	6208	3	
	6030	0031	6030	3	
Gelb....	5800	5807	5795	5	Erstes Maximum der Bande
			5594	4	Zweites » » »
Grün . .	5480	5480	5478	10	Mitte einer starken breiten Linie, die im ersten Maximum der Bande liegt
		5439	5440	8	Zweites Maximum der Bande.
	5200	5192	5212	6	Erstes Maximum der Bande
			5172	8	Zweites » » »
	4910	4941	4920	6	Mitte des Maximums einer breiten Bande
Blau . . .	4700	4721	4709	6	Mitte einer ziemlich breiten Bande
	4540	4529	4529	5	» » » » »
			4334	5	» » » » »
			4191	5	» » » » »
Violett ..			4094	6	Erstes Maximum der Bande — neu
			4020	4	Zweites » » »
Ultra-violett ..			3894	3	Mitte einer schwachen Bande
			3768	1	» » » »

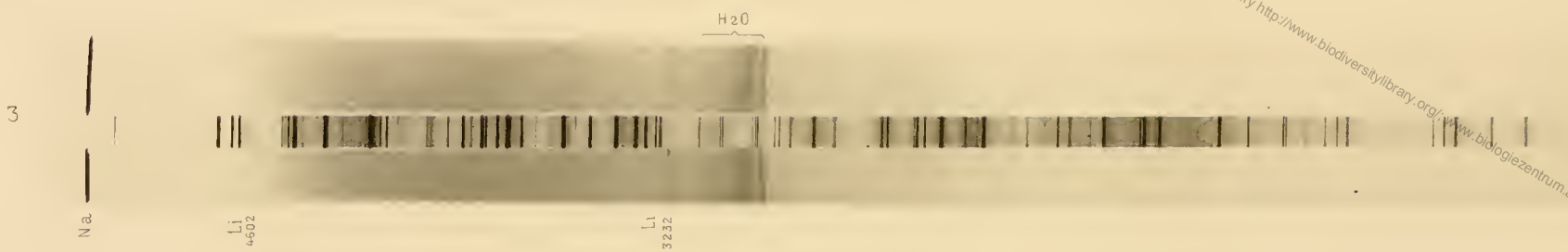
Digitised by the Harvard University, Ernst Mayr Library of the Museum of Comparative Zoology (Cambridge, MA); Original Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at



Flammenspectrum der Kaliumsalze.



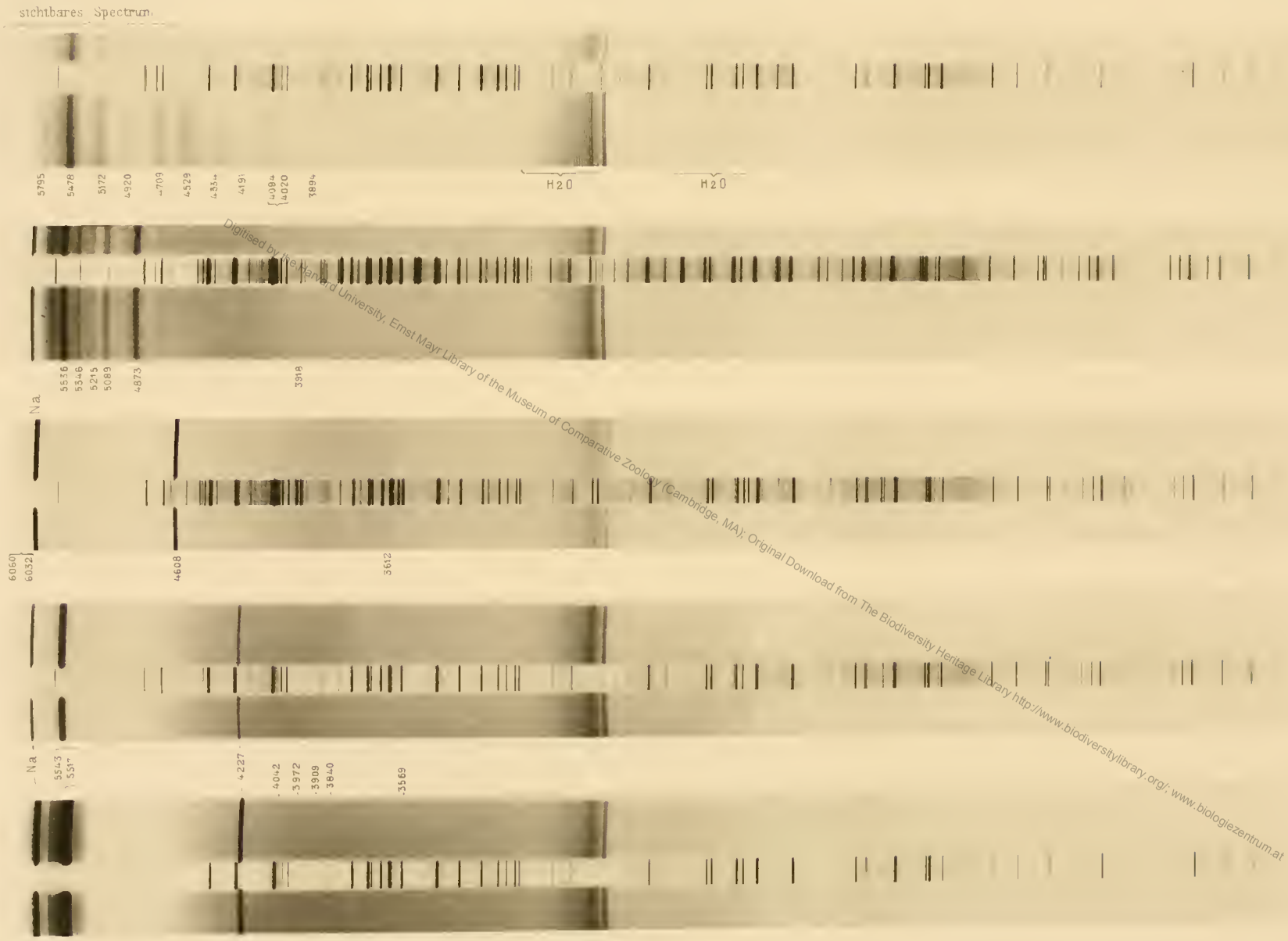
Flammenspectrum der Natriumsalze.



Flammenspectrum der Lithiumsalze.

Digitised by the Harvard University, Ernst Mayr Library of the Museum of Comparative Zoology (Cambridge, MA); Original Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

Digitised by the Harvard University, Ernst Mayr Library of the Museum of Comparative Zoology (Cambridge, MA); Original Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at



Digitised by the Harvard University, Ernst Mayr Library of the Museum of Comparative Zoology (Cambridge, MA); Original Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum.at

1. Flammenspectrum der Borsäure. 2. Flammenspectrum der Barytsalze. 3. Flammenspectrum der Strontiumsalze. 4. Flammenspectrum des Calciumnitrates. 5. Flammenspectrum des Calciumchlorides.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: Denkschriften der Akademie der Wissenschaften.Math.Natw.Kl. Frueher: Denkschr.der Kaiserlichen Akad. der Wissenschaften. Fortgesetzt: Denkschr.oest.Akad.Wiss.Mathem.Naturw.Klasse.

Jahr/Year: 1893

Band/Volume: 60

Autor(en)/Author(s): Eder Josef Maria, Valenta Eduard

Artikel/Article: Über den Verlauf der BunsenÅ½schen Flammenreactionen im ultravioletten Spectrum. Flammenspectrum von Kalium, Natrium, Lithium, Calcium, Strontium, Barium und das Verbindungsspectrum der Borsäure.(Mit 2 heliographischen Spectraltafeln und 1 Textfigur.) 467-476