

# Fünfundsiebzig Jahre Spektralanalyse

Autor(en): **Hagenbach, Aug.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Verhandlungen der Schweizerischen Naturforschenden Gesellschaft = Actes de la Société Helvétique des Sciences Naturelles = Atti della Società Elvetica di Scienze Naturali**

Band (Jahr): **116 (1935)**

PDF erstellt am: **26.09.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-90402>

## **Nutzungsbedingungen**

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern. Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

## **Haftungsausschluss**

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

# Fünfundsiebzig Jahre Spektralanalyse

Von

AUG. HAGENBACH, Basel

(Der Vortrag war durch 36 Projektionen — meistens Originalaufnahmen von Spektren aus der Physikalischen Anstalt Basel — bereichert.)

Im Jahre 1860, also vor 75 Jahren, erschien in den Annalen der Physik die Abhandlung von KIRCHHOFF und BUNSEN, betitelt „Chemische Analyse durch Spektralbeobachtungen“, von der man mit Recht behaupten kann, dass sie das gewaltige Gebiet der Spektralanalyse einleitete.

Mit einem einfachen Spektralapparat, bestehend aus Kollimator, Fernrohr und drehbarem Prisma, beobachteten sie die Flammen, die durch die Chloride der Alkalien und Erdalkalien gefärbt wurden. Sie verwendeten verschiedene Flammen, Schwefelkohlenstoff, Alkohol usw., vor allem die nicht leuchtende Leuchtgasflamme, den Bunsenbrenner, der damals aus dem Bedürfnis heraus, die Störung durch die Leuchtkraft der Flamme zu vermeiden, entstanden ist. Als erstes wichtiges Resultat erwähnen die beiden folgendes: „Man kann auf diese Linien eine Methode der qualitativen Analyse gründen, welche das Gebiet der chemischen Reaktion erheblich erweitert und zur Lösung bisher unzugänglicher Probleme führt.“

Den Chemiker BUNSEN interessiert vor allem auch die ungeheure Empfindlichkeit spektralanalytischer Reaktionen und er stellt fest, dass z. B. weniger als ein Millionstel mg Na noch zu erkennen ist. Verschiedene Salze der Alkalien gaben das nämliche Spektrum, so dass man daraus schliessen muss, dass nur die Metalle leuchten. Sie sprechen von der Bedeutung der Methode für die Auffindung neuer chemischer Elemente, die infolge ihrer Seltenheit chemisch nicht gefunden werden können. Sie sagen, „dass es wirklich solche bisher unbekannte Elemente gibt, davon haben wir uns bereits zu überzeugen Gelegenheit gehabt.“ Sie finden spektralanalytisch das

Cäsium und das Rubidium. Heute können wir noch viele weitere Elemente nennen, die ihre Entdeckung dieser Methode verdanken. Ich erinnere vor allem an die Reihe der Edelgase.

Zum Schlusse kommen sie darauf zu sprechen, dass die Spektralanalyse auch auf die Sonne und Sterne anzuwenden sei und sie begründen damit die Astrophysik, ein Gebiet, das heute in einem Stadium höchster Entwicklung steht.

Die FRAUNHOFERSchen Linien des Sonnenspektrums waren damals bekannt, ihre Bedeutung aber nicht. Die Lösung dieses Problems verdankt die Physik KIRCHHOFF.

Zu gleicher Zeit erschien von KIRCHHOFF eine Publikation, deren Bedeutung erst im Lauf der Jahre und Jahrzehnte voll erkannt worden ist. Sie enthält den Beweis des Satzes, dass für jede Temperaturstrahlung die Emission der Absorption bei gleicher Temperatur proportional ist. Natriumdampf sendet somit nicht nur die gelben D-Linien aus, sondern er verschluckt sie auch. Diese Tatsache wurde von KIRCHHOFF und BUNSEN in dem bekannten Versuch der „Umkehr der Natriumlinien“ experimentell bewiesen.

Damit waren aber auch die FRAUNHOFERSchen Linien, d. h. die dunklen Linien des Sonnenspektrums, als Absorptionslinien erklärt. Man kann ebensogut durch die Absorption wie durch die Emission die chemische Natur des Oszillators feststellen. Die Ausichten mit dem Spektroskop die Analyse der Gestirne durchzuführen, schien erfolgreich.

Nach dieser kurzen Skizze der Entdeckung der Spektralanalyse machen wir einen Sprung in die heutige Zeit und betrachten in einer schematischen Darstellung das gesamte elektromagnetische Spektrum, wie es heute bekannt ist. Das Gebiet des sichtbaren Lichtes ist nur ein kleiner Teil, aber immerhin ein wichtiger. Für unsere Betrachtungen brauchen wir neben dem sichtbaren den ultravioletten Teil, der leicht photographisch festgehalten werden kann. Diesen beiden Gebieten kommt für die Strahlung der Gase die grösste Bedeutung zu. Der ultrarote Teil ist das Gebiet der Wärmestrahlung der festen Körper, es kann mit dem Thermoelement energetisch erfasst werden. Für die experimentell erforschten Gesetze hat PLANCK eine Erklärung gesucht und ist dabei zur Quantentheorie geführt worden, wonach die Strahlungsenergie immer nur in bestimmten Paketen vorkommt. Wie wir die Materie aus Atomen und die Elektrizitätsmengen aus Elektronen

und Positronen zusammenbauen, müssen wir die Strahlungsenergien gequantelt auffassen. Die Konsequenzen dieser Hypothese für die Spektroskopie werden wir später besprechen.

Das kurzwellige Gebiet der Röntgen- und Gammastrahlen, sowie die langen, die sogenannten elektrischen Wellen lassen wir ganz weg. Generell unterscheiden sich diese Gebiete nicht anders voneinander wie die hohen von den tiefen Tönen in der Musik; aber in bezug auf die Entstehung und die Methodik der Untersuchung auch in ihren Anwendungen behalten sie ihre spezielle Eigenart. Wir beschränken uns also auf die Emission des Sichtbaren und des Ultravioletten.

Wir wollen nun verfolgen, wie der Grundgedanke von KIRCHHOFF und BUNSEN der eigentlichen Spektralanalyse in die Physik eingegriffen hat. Ein Körper in Gasform zum Leuchten gebracht, sendet Licht aus, das spektral zerlegt für das leuchtende Element charakteristisch ist. Man kann also, wenn alle Spektren der Elemente bekannt sind, aus einem Spektrum auf die Gegenwart der elementaren Stoffe schliessen, d. h. im chemischen Sinne Analysen vornehmen.

Die ersten Untersuchungen bezogen sich auf die Alkalien und Erdalkalien. Diese lassen sich leicht spektral erkennen, die Erregung in der Flamme genügt, denn der sichtbare Teil des Spektrums ist durch relativ wenige charakteristische Linien typisch.

Für die weiteren Elemente war vor allem die Flammenmethode ungenügend. Der elektrische Lichtbogen, in dem infolge seiner hohen Temperatur von fast 4000 Grad alle Substanzen verdampfen, und der elektrische Funke mit allen seinen Variationen (Kapazität, Selbstinduktion, Druck-Geisslerröhren) brachten die gewünschte Erweiterung der Lichterzeugung für alle Elemente.

Zum Zwecke der Analyse müssen häufig verschiedene Leuchtmethoden kombiniert werden, sonst ist man durchaus nicht sicher, ob man alle gesuchten Elemente im Spektrum vorfindet. Wir ersehen das z. B. aus den Flammenspektren. Die verschiedenen Salze des Kaliums zeigen im Bunsenbrenner alle das gleiche Spektrum. Wo ist aber das Cl des Chlorides, das Br des Bromids usw.? Ferner im Spektrum der Luft hat man von den Spektren der Edelgase nie etwas gefunden; erst als man die Gase stark anreichern konnte, gaben sie sich spektroskopisch zu erkennen.

Diese Beispiele, die durch viele vermehrt werden könnten, mögen uns beweisen, dass oft mehrere Erregungsarten für ein zu untersuchendes Präparat gewählt werden müssen.

Dies sonderbare Verhalten der verschiedenen Elemente ist heute geklärt. Wir wissen, dass jede Spektrallinie eine bestimmte Anregungsenergie verlangt, und wenn diese nicht zur Verfügung gestellt wird, so bleibt die Linie aus. Grosse Energien stecken im Bogen und im Funken, weshalb diesen Methoden die bedeutendste Rolle zukommt.

Um die Spektren zu beobachten, verwendet man entweder Spektroskope zur okularen Betrachtung oder Spektrographen zu photographischen Aufnahmen. Letzterer Methode kommt eine viel grössere Bedeutung zu, weil man nicht an den sichtbaren Teil gebunden ist, weil man ferner ein Attest hat, das mit einem Messmikroskop beliebig oft ausgemessen und jederzeit zum Vergleich wieder herangezogen werden kann.

Die Prismenapparate sind lichtstark, können aber nur zum Vergleich von Spektren, also zu relativen Messungen dienen.

Physikalisch ist jede Spektrallinie einer Wellenlänge in Zentimetern ausdrückbar. Die Spektralfarbe ist ein physiologischer Begriff und hat im Sichtbaren höchstens qualitative Bedeutung. FRAUNHOFER hat schon 1822 Beugungsgitter hergestellt, um optische Wellenlängen messen zu können. Glasplatten, die mit vielen parallelen Furchen — einige Hundert pro Millimeter — geritzt sind, geben Beugungsbilder, die für jede Wellenlänge an verschiedener Stelle entstehen. Sie dienen also ebenso wie Prismen zur Erzeugung von Spektren. Man kann nun aber aus dem Abstand der Gitterfurchen und dem Beugungswinkel die Wellenlängen rechnen. Dies ist prinzipiell sehr einfach, praktisch aber schwierig, sobald man grosse Genauigkeit fordert. Die Schwierigkeit liegt bei der Messung der Gitterkonstanten, d. h. des Abstandes der Gitterfurchen. Wie auf allen Gebieten der Physik, sind auch hier die absoluten Messungen schwieriger wie die relativen. Man wurde deshalb unwillkürlich darauf geführt, ein linienreiches Spektrum absolut auszumessen und dann alle weiteren Messungen an dieses Spektrum als Maßstab anzuschliessen.

Die ersten absoluten Messungen sind mit den D-Linien, d. h. mit den gelben Natriumlinien von ÅNGSTRÖM ausgeführt worden und wurden von verschiedenen Physikern wiederholt. Der Mittel-

wert diene nun zunächst als Ausgangswert für alle weiteren Wellenlängen.

Mit den Gittern kann man nach der Koinzidenzmethode eine Wellenlänge mit andern Wellenlängen, die ungefähr halb oder drittel oder viertel so gross sind, vergleichen. Dies hat vor allen zuerst ROWLAND in Baltimore systematisch durchgeführt. Er hat von 1882 an die ersten Konkavgitter mit einer von ihm konstruierten Teilmaschine hergestellt, wobei die Gitterfurchen auf einem Hohlspiegel aus einer alle Wellenlängen reflektierenden Metallegierung geteilt wurden. Durch die Anwendung des Hohlspiegels werden alle Linsen entbehrlich. Diese Gitter mit zirka 600 Linien pro Millimeter sind Kunstwerke. ROWLAND hat nun nach der Koinzidenzmethode das Eisenspektrum ausgemessen, wobei als Basis der Mittelwert der D-Linien diene. Ausserdem hat er etwa 20,000 Linien im Sonnenspektrum an dieses System angeschlossen.

Mit den ROWLANDSchen Gittern sind nun unzählige Spektren ausgemessen worden; aber je mehr man die Genauigkeit steigerte, um so mehr stellten sich Zweifel ein an der Richtigkeit des ROWLANDSchen Systems. Es folgte eine Zeit der Kritik und Untersuchung der ganzen Methoden. Das Interessanteste war die Vermutung, dass der Koinzidenzmethode nicht ihre theoretische Richtigkeit anhaften könnte. KAYSER in Bonn hat diese Vermutung durch das Experiment bewiesen. Ausserdem war man sich bewusst, dass die Basis, also die Wellenlänge der D-Linien in Zentimetern, den Ansprüchen der Genauigkeit nicht genüge.

Der Spektroskopiker, der mit den vielen Hunderttausenden von Zahlen zu tun hat, wünscht ein System, in dem er nicht jedesmal wieder Umrechnungen vornehmen muss. Wie aber sollte man Wandel schaffen?

Durch zwei französische Forscher, FABRY und BUISSON, sind Interferenzen zwischen versilberten Platten mit grossen Gangunterschieden untersucht worden und sie haben dabei nachgewiesen, dass man mit den feinsten Spektrallinien Distanzen von fast einem Meter ausmessen kann.

Diese Methode hat MICHELSON benützt, den Normalmeter mit der Wellenlänge der schärfsten uns bekannten Spektrallinie, die durch Cadmiumdampf im Geisslerrohr erzeugt wird, zu vergleichen. Dadurch hatte man eine Normale von der Genauigkeit von etwa einem Hundertmillionstel. An diese Wellenlänge ( $\lambda_{Cd} = 6438,4696.10^{-8}$  cm,

15° C, trocken, 760 mm) hat man dann das ganze linienreiche Spektrum des Eisens durch neue Messungen angeschlossen. Man nennt dies das internationale System.

Im Lauf der Jahrzehnte sind nun die Spektren aller Elemente an das internationale Wellenlängensystem angereiht worden. Die Messungen wurden veröffentlicht und in grossen Tabellenwerken gesammelt, unter denen besonders das grosse Handbuch von KAYSER, in der heutigen Weiterführung von KONEN geleitet, in erster Linie Erwähnung verdient.

Ausserdem bestand aber stets das Verlangen nach bildlichen Darstellungen. Schon KIRCHHOFF und BUNSEN haben ihre Publikation mit einer farbigen Tafel der Alkalispektren begleitet. Der erste photographische Atlas stammt von RAND CAPRON, 1877 in London erschienen. Er enthält 136 photographische Aufnahmen mit Prismen aus Glas und Quarz. Die Spektren enthalten nur ungefähr 1000 A. und sind ohne Maßstab und Zahlen. Der Atlas hat wenig Verbreitung gefunden und ist heute eine spektroskopische Seltenheit. 1905 haben dann der Sprechende mit KONEN einen Atlas von Emissionsspektren herausgegeben, 280 Spektren aller Elemente enthaltend, aufgenommen mit ROWLANDSchen Konkavgittern von 1 m. Jedes Spektrum ist geteilt in den sichtbaren und den ultravioletten Teil, und ist mit einem Maßstab versehen, mittels dem man eine Wellenlänge mit einer Genauigkeit von 1 A. ablesen kann. Der Text dazu ist in deutscher, französischer und englischer Auflage erschienen.

Der grosse Vorteil der Gitterspektren gegenüber den prismatischen beruht darauf, dass der Maßstab überall gleich ist, während jedes Prisma entsprechend seiner individuellen Dispersion einen längs des Spektrums verzerrten Maßstab aufweist.

1911 erschien ein Prachtwerk „Atlas typischer Spektren“ von EDER und VALENTA in Wien, das auf 53 Tafeln Spektren, teils mit Prisma, teils mit Gitter aufgenommen, enthält.

Das absolut verschiedene Aussehen der Banden- und Linienpektren lässt die Vermutung zu, dass der Ursprung der beiden Typen ein verschiedener ist. Es war ein langer Weg, bis diese Frage eindeutig beantwortet werden konnte. MITSCHERLICH hat schon frühzeitig nachweisen können, dass es Spektren von Verbindungen gibt. Er fand Oxyd- und Chloridverbindungen als Bandenspektren. Nach und nach hat sich die Zahl der Verbindungsspektren

vermehrt und heute bringt fast jeder Tag die Ausmessung neuer Verbindungsspektren. Ausserdem hat man aber auch bei Elementen, wie etwa Schwefel, Stickstoff, Quecksilber usw. ebenfalls Bandenspektren erzeugen können durch geeignete Erregungsart. Erst die neueste Zeit hat die feste Überzeugung gebracht, dass auch in diesen Fällen Molekülspektren vorliegen. Bandenspektren stammen von Molekülen, Linienspektren von Atomen.

Somit könnte man vermuten, dass es nur 92 Linienspektren gebe, soviel wie Elemente. Es gibt aber viel mehr. Ein Element muss also zwei oder sogar mehrere Linienspektren geben können. Man fand hauptsächlich durch Funkenerregung kompliziertere Spektren als im Bogen. Man bezeichnet deshalb die Spektren als Funkenspektren. Sie sind meistens mit den Bogenspektren gemischt. Über die heute geltende Erklärung werden wir später hören.

Aus allem dem geht hervor, dass es ungeheuer viele Spektrallinien gibt, eine Tatsache, die für die Anwendung der Spektralanalyse eine beträchtliche Schwierigkeit darstellt.

Bei der Anwendung des Spektroskopes zu chemisch-analytischen Zwecken muss man verschiedene Probleme unterscheiden. Das allgemeinste besteht in der Auffindung aller Elemente, die in einem vorliegenden Präparat vorhanden sind. Als einfaches Beispiel diene eine Metallegierung. Wir müssen Spektralaufnahmen im Sichtbaren und U. V. mit Bogen oder Funken, eventuell mit beiden Methoden erzeugen, und zu allen Aufnahmen das Einspektrum in Kontakt hinzuphotographieren. Die Spektren werden ausgemessen und mit den Tabellen verglichen. Intensitätsschätzungen helfen aus Tabellen, die der Reihe nach alle bekannten Linien aufführen, die Elemente festzustellen. Je genauer die Messung, um so leichter wird das gelingen. Bei linienreichen Spektren ist die Methode mühsam, zeitraubend, aber sicher. Sie ist der rein chemischen Analyse überlegen bei der Feststellung kleiner Beimengungen. Es gibt Fälle, gerade bei Metallegierungen, wo kleine Beimengungen wichtig sind. Eine Probe von Al, die uns zur Analyse übergeben wurde, hat 14 Elemente neben Al ergeben, während die chemischen Analytiker nur 6 finden konnten.

Diese Art der Analyse spielt in der Metallographie eine bedeutende Rolle; sie kommt nun auch bei den Mineralogen in Anwendung, denen sie manche Probleme lösen soll. Eine Schwierigkeit bei den Gesteinen ist die Tatsache, dass vor allem zur

Untersuchung mit dem Funken eine chemische Behandlung vorausgehen muss, ein Aufschliessen, und da wird es notwendig, die chemischen Reagentien auch noch spektralanalytisch zu prüfen. Wie zu den meisten wissenschaftlichen Methoden, gehört auch hier neben den apparativen Hilfsmitteln Erfahrung und Routine.

Ganz anders und viel einfacher liegen die Aufgaben, bei denen der Nachweis zu erbringen ist, ob ein bestimmtes Element vorhanden ist. Im allgemeinen genügt hier eine Aufnahme. Findet man die stärksten Linien oder eine charakteristische Gruppe von Linien dieses Elementes, so ist der Beweis erbracht. Hier kommt man gewöhnlich ohne jede Messung aus. Um ganz sicher zu sein, photographiert man das betreffende Element in Kontakt dazu.

Weitere analytische Aufgaben löst die sogenannte „lokale“ Spektralanalyse. Es liegt z. B. ein physiologisches Organ, sagen wir eine Leber, vor. Man soll nicht nur feststellen, welche Metalle, wie etwa Ag, Cu, Bi, Hg usw. darin aufgespeichert sind, sondern man soll gleich angeben, wo. Man tastet mit einem Hochfrequenzfunken das Organ ab und nimmt von allen den Physiologen interessierenden Stellen das Spektrogramm auf. Bei der spektralen Empfindlichkeit der Metalle kann man somit die Verteilung der Metalle feststellen. Dieses Problem ist hauptsächlich in letzter Zeit durch WERNER GERLACH im Pathologischen Institut Basel mit Erfolg ausgearbeitet und verwendet worden.

Ich bin überzeugt, dass auch die physiologische Botanik manche Probleme über den Aufbau der Pflanzen mit dieser Methode mit Erfolg an die Hand nehmen könnte.

Die ungeheuer kleinen Substanzmengen, bei Funkenuntersuchungen unter Umständen unwägbar kleine Mengen, ferner die grosse Empfindlichkeit vieler Elemente, die Raschheit des Verfahrens gestatten zahllose weitere Anwendungsgebiete. Man untersucht Kunstgegenstände, Farblacke, Farben von Gemälden usw., wobei die Überlegenheit über die chemische Analyse evident ist. Diese Beispiele mögen genügen, um die Fruchtbarkeit des Gedankens von KIRCHHOFF und BUNSEN darzutun.

Neben dieser qualitativen Analyse bestand natürlich von Anfang an der Wunsch einer quantitativen.

Zur quantitativen Auswertung der Spektren liegen aber die Verhältnisse recht kompliziert.

Nehmen wir z. B. ein Bogenspektrum des Messings auf, so finden wir wohl die Linien des Kupfers und des Zinks, aber aus der Intensität der Linien können wir durchaus nicht auf die Konzentration schliessen. Die Elemente sind spektral verschieden empfindlich. Jahrzehntlang sind alle Bemühungen, das Mengenverhältnis gemischter Stoffe optisch zu eruieren, erfolglos gewesen. Erst die neueste Zeit hat Wege gefunden, die Spektralanalyse auch quantitativ auszubauen, allerdings nur zu bestimmten Zwecken, aber gerade auf einem Gebiet, in dem die rein chemische Analyse nicht mehr genügt, auf dem Gebiet der Verunreinigungen, d. h. Nachweis von Beimengungen sehr kleiner Konzentration, sagen wir unterhalb ein Prozent. Wie wir schon besprochen haben, spielen solche kleine Beimengungen eine Bedeutung vor allem in der Metallurgie, weil die physikalischen Eigenschaften der Legierungen dadurch stark bedingt werden, ferner in der Biologie und bei Ursprungsbestimmung von Kunstobjekten, Schmuck usw.

Nehmen wir nun als Beispiel eine Zinnprobe in der Cadmium als Verunreinigung nachgewiesen ist. Wir möchten wissen, wie hoch ist der Prozentgehalt. Die Intensität der Cadmiumlinien ist abhängig von der Art der Lichterzeugung, sie ist also im Funken anders wie im Bogen; deshalb einigen wir uns auf eine bestimmte Methode. Wir wählen etwa den oszillatorischen Funken mit gegebenen elektrischen und mechanischen Bedingungen. Nun stellen wir Zinn-Cadmiumlegierungen her von bekannten Konzentrationen 10%, 3%, 1%, 0,3%, 0,1% und 0,03% und machen unter den gleichen Bedingungen wie mit der Probe die spektralen Aufnahmen. Wir sehen, wie die Linien des Cd immer schwächer werden. Durch Vergleich der Aufnahme der Probe mit der Skala kann man die unbekannte Konzentration wenigstens zwischen zwei Grenzen einschliessen.

DE GRAMMONT hat diese Methode verallgemeinert, indem er allgemein festzustellen suchte, wie sich das Spektrum einer Beimengung mit abnehmender Konzentration vereinfachte. Er fand, dass zum Schluss eine immer kleinere Zahl von Linien, die sogenannten Restlinien, übrigblieben, aus deren Auftreten man dann auf die Konzentration schliessen konnte. In dieser Allgemeinheit ist die Anwendung nicht sicher, weil eben unter verschiedenen Bedingungen des Funkens oder Bogens die Restlinien ungleich ausfallen.

Der Physiker WALTHER GERLACH in München hat diese Methode nun spezialisiert und durch Schätzung von Intensitäten einer Linie der Trägersubstanz mit einer Linie der Zusatzsubstanz sehr brauchbar umgestaltet.

Er sucht für gegebene Legierungen, z. B. Pb in Sn, Cd in Sn usw., ein Linienpaar, von dem eine Linie der Grundsubstanz, die andere der Zusatzsubstanz angehört und deren Intensitätsverhältnis unabhängig von andern Zusätzen und auch weitgehend von der Methode der Erregung ist (natürlich nur in gewissen Grenzen). Für jede Konzentration wird man ein Paar finden, wobei die beiden Linien gleiche Stärke haben. Man kann dann daraus die Konzentration angeben.

Diese Methode ist nach SCHEIBE noch verfeinert worden. Er kann durch einen geeigneten rotierenden Sektor vor dem Spalt erreichen, dass die Länge der Spektrallinie proportional der Lichtstärke ist.

Nach 25jähriger Entwicklung der Spektralanalyse nahm die Disziplin eine neue Wendung, sie bekam einen andern Sinn. Man interessierte sich nicht nur um die ausgesandte Strahlung, um daraus auf den Stoff zu schliessen, sondern man fragte auch nach dem Vorgang.

Wenn eine periodische Bewegung also eine Welle ein Gebilde verlässt, so muss in diesem Gebilde ein Schwingungsvorgang verlaufen. Welche Vorgänge spielen sich da ab? Das Wort Spektralanalyse erhielt damit den Sinn einer Analyse der schwingungsfähigen Systeme im Atom oder Molekel.

Man fragte sich vor allem zunächst einmal, welcher Zusammenhang besteht zwischen den Linien eines Elementes. Wenn z. B. Natrium durch hohe Temperatur angeregt zum Leuchten gebracht wird, so sendet es viele Spektrallinien aus. Alle Linien kommen aus demselben Na, müssen somit in einem Zusammenhang stehen. Um dieser allgemeineren Bedeutung der Spektralanalyse Ausdruck zu verleihen, hat KAYSER in Bonn das Wort Spektroskopie eingeführt und sein vielbändiges Werk so betitelt. Man kann sagen, das zweite Vierteljahrhundert der Spektroskopie war hauptsächlich der Beantwortung der Frage nach dem Zusammenhang der Spektrallinien gewidmet.

Schon frühzeitig hat man aus akustischen Analogien versucht, die Wellenlängen oder die Schwingungszahlen, wie es ja in der

Akustik üblich ist, miteinander zu verbinden; aber die Analogie mit den Obertönen versagte.

Der erste erfolgreiche Schritt in dieser Richtung, der für die weitere Entwicklung der Spektroskopie von fundamentaler Bedeutung war, ist genau vor 50 Jahren, also 1885, JOH. BALMER geglückt. Ich glaube, wir dürfen an diesem 50jährigen Jubiläum in unserm Kreise dieses Mannes gedenken, da er doch einer der Unsrigen war. Wir dürfen es um so eher tun, als er für seine Tat in den Kreisen der Wissenschaft nie besonders geehrt wurde, hat man doch, bis vor einigen Jahren vom Sprechenden eine kleine Publikation erschien, kaum etwas von ihm in spektroskopischen Kreisen gewusst. Ich halte es für eine Ehrenpflicht, über BALMER hier das zu erzählen, was ich über die Entdeckung weiss. Dadurch dass sie unter dem Einfluss von ED. HAGENBACH, dem Vater des Sprechenden, entstanden ist und ich mich seinerzeit noch persönlich orientiert habe, so möchte ich als Letzter, der damit in persönlicher Verbindung stand, die Geschichte der Entdeckung, soweit sie sich nachträglich fassen lässt, wiedergeben.

JOHANN JAKOB BALMER ist am 1. Mai 1825 in Lausen b. Liestal geboren, er besuchte das Pädagogium in Basel, studierte in Karlsruhe und Berlin und doktorierte in Basel 1849 in Mathematik. Sein Doktordiplom von 1849 eigenhändig vom damaligen Dekan Schönbein geschrieben, verlieh ihm den Doktorgrad ohne mündliche Prüfung. Später war er Lehrer an der Töchterschule in Basel für Rechnen und Schreiben. Er habilitierte sich 1865 für Mathematik. Sein übriger Lebenslauf interessiert uns hier nur soweit, als er für die Entdeckung der Spektralformel in Betracht kommt.

Balmer hat das Wasserstoffspektrum in einer Vorlesung über Optik von ED. HAGENBACH 1884 zum erstenmal gesehen, jedenfalls zum erstenmal beobachtet im wissenschaftlichen Sinne. Die vier Linien fielen ihm auf als eine Reihe mit regelmässig abnehmenden Distanzen. Das hatten wohl andere auch schon bemerkt. Dass er aber die zahlenmässige Beziehung der Wellenlängen dieser Linien zu erfassen suchte, kann man verstehen, wenn man seine Einstellung zum Leben, zur Religion, zur Natur und zur Architektur verfolgt. Aus seinen Schriften, Vorträgen, Skizzen und Publikationen geht hervor, dass die Welt für ihn eine grosse Harmonie war. In einem Vortrag über NEWTON fand ich

an drei Stellen eine solche geistige Einstellung. Z. B. sagt er: „Gewiss kann man eine solche das Sichtbare durch das Unsichtbare erklärende Forschungsweise, die Echtheit der Schöpfung, ja die Harmonie und Verbindung des Sichtbaren mit der geistigen Welt begreifen.“ 1878 hielt er einen öffentlichen Vortrag über Farbenharmonie, der in der Zeitung in extenso abgedruckt wurde. Ich fand in seinen Notizen, die mir gelegentlich zur Verfügung standen, eine grosse Tabelle, in der er Farben mit menschlichen Gefühlen und Empfindungen in Verbindung brachte. Sein Sinn für Symmetrie und Perspektive war sehr ausgeprägt. Bautechnische Probleme interessierten ihn stets nach den geometrischen Abmessungen. Oft führte er tiefdurchdachte Symbolik auf den Salomonischen Tempelbau zurück. Für ihn hatte die Naturwissenschaft die Aufgabe, die Harmonien der Natur zu entdecken und zu erfassen. Auch besass er ein bedeutendes künstlerisches Empfinden, das in seinem Sohn, dem bekannten Maler und Porträtist fortlebte. Er war ein fabelhafter Zeichner geometrischer Gebilde. Wir besitzen stereoskopische Bleistiftzeichnungen des Ikosaeders in höchster Vollendung.

Nun zum Resultat. In der Überzeugung, dass die Linien des Wasserstoffs in einfacher harmonischer Verbindung stehen müssen, suchte er nach den Beziehungen der Wellenlängen und es gelang ihm, folgenden Zusammenhang zu entdecken:

Die vier Wasserstofflinien mit den Wellenlängen

6562,8      4861,3      4340,5      4101,8 AE

konnte er rechnen, indem er die Zahl 3645,6 multiplizierte mit  $\frac{m^2}{m^2-2^2}$ , wobei m für die 4 Linien die Werte 3, 4, 5 und 6 annimmt.

Allgemein ausgedrückt  $\lambda = h \frac{m^2}{m^2-n^2}$  m = 3; 4 . . . . n = 2

Setzen wir für unsere weitere Diskussion den reziproken Wert von  $\lambda$  als Frequenz  $\nu$ , so lautet die Spektralformel

$$\nu = \frac{1}{\lambda} = R \left( \frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right), \text{ wobei } R \text{ eine Konstante ist.}$$

BALMER stand in ständigem, wissenschaftlichem Verkehr mit HAGENBACH-BISCHOFF wie ich aus persönlicher Erfahrung weiss und wie auch aus dem beigegebenen Brief hervorgeht, den er in dieser Zeit an ihn schrieb. Daraus ist zu ersehen, dass HAGEN-

Breslau, 6 Sept. 1886.

Gebährtester Herr Professor!

Für die Uebersendung der Specialabzüge  
Ihrer Abg. und Ihre begleitenden Zeilen  
empfangen Sie meinen herzlichsten Dank.  
Dass die Messungen von Müller & Kempp,  
mit den entsprechenden Constanten in der  
Formel, mit dieser so auffallend genau überein-  
stimmen, war mir wirklich höchst überras-  
chend. Bei  $H_2$  waren Wellenlänge Sie  
aus Angabe für  $H_2 = 4101,2$  abgeleitet  
haben, sollte vielmehr die Correctur statt  
 $2,2$  gleich  $2,3$  genommen werden, im Verhältn.  
mit zur Wellenlänge von  $6562,1$  gegenüber  
 $4101,2$ , wodurch dann  $6561,8$  zu folgen  
wäre, wodurch die Differenz auf  $+ 2,3$   
verringert würde. Wenn ich mit Ihren  
Zahlen der Cornu'schen Beobachtungen  
( $H_2 = 6561,9$  genommen) die Formel  
mit der Constanten  $3645,135$  ver-  
gleichte so ist die Summe aller Differen-  
zen noch  $\approx - 9,05$ , wobei alle Wellenlängen  
auf 3 bis 6 Decimalstellen berechnet sind.

Mir macht es grosse Freude, dass mein  
Versuch, eine Formel für die Wellenlängen  
der Wasserstofflinien aufzufinden, von  
Erfolg gekrönt worden ist. Aber jedenfalls  
kannst Ihnen bei der jungen Sache der  
geübte Verdienst zu, weil ja Sie es waren,  
der mich in meine ersten unbeholfenen  
Versuche aufmunterte, und später die  
Vergleichung der Formel mit den Messungen  
der verschiedenen Beobachtungsreihen  
vorant, wodurch allein erst die Sache  
Werkth erhielt.

Die hi. jetzt mir bekannt gewordenen  
Messungen im Wasserstofflinien u. d. von  
Pfeiffer, Huggins, Angstrom, Schuster &  
sowie mir nicht mit Namen bekannten  
Physikern, sowie die aus Kirchhoff's Linien  
abgeleiteten Wellenlängen des Wasserstoff,  
wie ich dieselben aus dem Handb. der Physik  
(Quint'sche Handb.), soweit die Abzählung u.  
numer. Schwellenwerte vorhanden sind,  
gefordert habe, zeigen leider so wenig  
Uebereinstimmung untereinander, dass  
ich dieselben ohne Erfolg unter eine Regel  
zu bringen versuchte. Ich hoffe, dass gewisse

Angaben über die Wasserstofflinien viel später  
noch vorliegen werden.

Und nun empfangen Sie für Ihre  
gütliche Wohlwollen nochmals meinen herz-  
lichsten Dank.

Mit ausgereicherter Hochachtung

Jhr

Walter Brand

BACH dabei mitgearbeitet hat. HAGENBACH machte ihn auf die weiteren von HUGGINS gemessenen Wasserstofflinien aufmerksam und er selbst prüfte die Formel an den damals genauesten Messungen des Wasserstoffspektrums von CORNU bis  $m = 15$  (Brief vom 26. August 1886 an BALMER). Gleich darauf rechnete HAGENBACH die CORNUSCHEN Zahlen auf die ÅNGSTRÖMSCHE Skala um unter Berücksichtigung der Dispersion und fand, dass die maximale Abweichung zwischen Beobachtung und Rechnung nur für eine Linie 0,6 Å betrage, während sie für die andern viel kleiner war. CORNU hatte nämlich die Übertragung seiner Messungen auf die ÅNGSTRÖMSCHE Skala unrichtig durchgeführt. Zum Schluss schreibt HAGENBACH in einem Brief vom 7. September: „Nun handelt es sich darum, den Grund dieses Gesetzes zu finden, ich habe mir allerlei Gedanken darüber gemacht, bin aber noch zu keinem bestimmten Resultat gekommen.“

Eine Reihe von Spektrallinien, die also durch eine solche Gleichung mit einer Laufzahl darstellbar ist und die für die Laufzahl unendlich an einer Stelle im Endlichen konvergiert, heisst eine Serie.

Die Bedeutung dieser Entdeckung liegt kurz in folgendem: Diese Formel war die erste brauchbare Antwort auf die Frage: Welche Beziehungen bestehen zwischen den Spektrallinien eines Elementes? Der Wasserstoff ist das leichteste Element, das erste im periodischen System, also offenbar auch das am einfachsten gebaute. Die Formel enthält nur eine Konstante und sonst nur ganze Zahlen. Die Spektrallinien sind also auch eine Art Harmonie; wie die Obertöne zum Grundton harmonisch, ganzzahlig verbunden sind, so auch hier, wenn auch in etwas komplizierterer Weise. Jede Schwingungszahl stellt sich dar als eine Differenz von zwei Ausdrücken — zwei Termen — wie wir heute sagen. Der zweite Term beginnt mit  $m = 3$  und entspricht der ersten und stärksten — roten — Spektrallinie (Grundfrequenz), die letzte Linie hat  $m = \infty$  und gibt das Ende der Serie (Grenzfrequenz).

BALMER hat dieses fundamentale Gesetz nicht als grosser Gelehrter durch umfangreiche mathematische Spekulationen gefunden. Es war ein gelungener Wurf eines genialen Menschen, der sich, von einer bestimmten Einstellung zur Natur beseelt, leiten liess, offenbar im festen Bewusstsein, in dem Leitmotiv der harmonischen Zusammenhänge einen sicheren Führer zu haben.

Schon BALMER und HAGENBACH haben anschliessend versucht, die gleiche Serienformel auch auf andere Elemente anzuwenden, nämlich auf Sauerstoff, Cadmium, Thallium und Erbium. Serienhafte Gebilde fanden sich noch bei verschiedenen Elementen, aber die BALMERSche Formel in dieser ursprünglichen Form genügte nicht.

Von verschiedenen Seiten suchte man die BALMERSche Idee zu verwerten und da stellte sich heraus, dass die Spektren der meisten Elemente viel zu ungenau bekannt waren.

Es folgt nun die Zeit der Aufnahme und genauen Ausmessung der Spektren mit den grossen ROWLANDSchen Konkavgittern besonders durch KAYSER und RUNGE. Sie fanden bei den Alkalien und Erdalkalien, bei Kupfer, Silber, Gold und weiteren Gruppen des periodischen Systems Serien, die durch Formeln dargestellt werden konnten, ganz ähnlich wie die BALMERSche, zwei Terme mit einer Laufzahl, doch musste die Konstante anders gewählt werden. Besonders die Alkalien wiesen dem Wasserstoff sehr ähnliche Verhältnisse auf, aber überall fand sich nicht nur eine Serie, sondern deren mehrere. Bei den Alkalien war ausserdem jede dieser Serien doppelt, bei den Erdalkalien dreifach.

Nun nahm die Spektroskopie einen gewaltigen Aufschwung. Mit der Feststellung der Serien ist aber ja nur der Anfang gemacht. Die Frage der Physik ist doch immer das Warum. Wie sieht nun dieser Oszillator aus, damit er solche Serien emittieren kann? Um welche energetischen Umwandlungen im Gebilde Wasserstoff oder Natrium usw. handelt es sich, damit Strahlungsenergie bestimmter Frequenz erscheint?

Die Aufgabe, die sich die Optiker mit der Frage stellten, ist etwa mit einem akustischen Vergleich folgende: Stellen wir uns vor, wir hätten Gelegenheit, Klavierspiel zu hören, wir könnten sogar die Töne und Klänge und Harmonien im Bereich der Schwingungsmöglichkeiten hervorrufen, und wir sollten aus dem, was wir hören, herausfinden, wie das Klavier aussieht. Der Vergleich ist durchaus nicht übertrieben. Nehmen wir ein einfaches Spektrum wie das Natrium, so ist die Zahl der Frequenzen, die wir ihm entlocken können, sogar viel grösser als die Töne eines Klaviers samt allen Obertönen.

Damit begann der dritte Akt der Spektroskopie, der heute noch nicht zu Ende gespielt ist, der interessante Bilder und Szenen enthält und fast die ganze physikalische Welt auf die Bühne gebracht hat.

Als Vorspiel müssen wir die Arbeiten eines Schweizers nennen, der vielen von uns bekannt war, WALTHER RITZ aus Sitten. Seine gesammelten Werke sind 1911 von der Schweizerischen Physikalischen Gesellschaft herausgegeben worden. Er hat als erster die Bedeutung der BALMERSchen Formel erkannt und hat versucht, durch ein Atommodell die Vorgänge zu erklären. Dabei ist er auf ein Prinzip geführt worden, das den Namen Kombinationsprinzip trägt. Er stellte die begründete Behauptung auf, dass man beliebige Terme aus verschiedenen Serien eines Elementes miteinander kombinieren könne, um neue Linien zu berechnen. Diese Folgerung wurde weitgehend bestätigt, aber nicht in allen Fällen. Man hat die Ausnahmen gesammelt und das Kombinationsprinzip durch eine Auswahlregel ergänzt. Aber wie es so geht in der Physik, beim näheren Zusehen ist die Natur immer komplizierter, als es anfänglich scheint. Man hat die Linien, die dem Kombinationsprinzip nicht gehorchen, als „verboten“ bezeichnet, ein ganz guter Ausdruck. Auch im gewöhnlichen Leben heisst verboten, was gelegentlich doch geschieht. So war es auch hier, und die Theoretiker mussten eine Auswahlregel von der Auswahlregel ersinnen. Das dritte Vierteljahrhundert der Spektroskopie hat damit begonnen.

Die beiden genannten Tatsachen, BALMERformel und Kombinationsprinzip, sind die Ausgangspunkte für ein brauchbares Atommodell geworden. NIELS BOHR, ein Theoretiker in Kopenhagen, stellte 1915 das Ihnen allen bekannte Atommodell auf, wobei ein Atom einem Planetensystem gleicht, in deren Mitte die Masse des Atoms sitzt und drum herum die Elektronen auf bestimmten Bahnen kreisen. Die anziehenden Kräfte zwischen der positiven Ladung des Kerns und der negativen der Elektronen werden durch die Schwingkraft kompensiert. Die Energien der Elektronen auf den erlaubten Bahnen sind verschieden und sind durch ganze vielfache des PLANCKSchen Wirkungsquantums bestimmt. BOHR legte somit die quantenhafte Aufteilung der Energie, wie sie PLANCK aus der Strahlung der festen Körper gezwungenermassen annehmen musste, dem Atommodell zugrunde. Fällt ein Elektron, nachdem es etwa durch hohe Temperatur, Flamme, Bogen gehoben ist, von einer Bahn auf eine andere zurück, so erscheint die Energiedifferenz als emittierte Strahlung, d. h. als Spektrallinie.

Vom theoretischen Standpunkte aus war die Aufstellung dieses

Modelles eine Kühnheit, und wenn nicht der Erfolg der Anwendung geradezu verblüffend gewesen wäre, hätten die Physiker längere Zeit zur Verdauung gebraucht.

BOHR behandelte den einfachsten Fall, ein Kern mit einer positiven Elementarladung und ein kreisendes Elektron, also das Wasserstoffatom, und berechnete die Energiedifferenzen zwischen den verschiedenen Bahnen als Frequenzen der Spektrallinien. Die Konstante in der BALMERSchen Formel konnte er ebenfalls berechnen und fand sie in absoluter Übereinstimmung mit der von BALMER angegebenen Grösse. Die BALMERSche Formel und zugleich das RITZsche Kombinationsprinzip waren theoretisch aus dem Modell begründet.

Man wusste also bis auf einen gewissen Grad, wie das Klavier Wasserstoff aussehen könnte.

In der BALMERSchen Formel enthält der erste Term im Nenner die Zahl 2. Dies bedeutet in der BOHRschen Auffassung, dass die Elektronen von den äusseren Ringen auf den zweiten heruntergefallen sind. Sollten da nicht etwa die andern Ringe, also der erste oder der dritte usw., als Endziel der Elektronen in ihrem Sturz auftreten können. Es waren also beim Wasserstoff noch andere Serien zu erwarten. Man konnte ohne weiteres durch Einsetzen der Zahl 1 oder 3 oder 4 an Stelle der 2 die andern Serien berechnen. Man hat sie nicht nur berechnet, sondern auch experimentell bestätigt.

Die Übertragung des BOHRschen Modells auf die übrigen Elemente brachte sofort grosse Schwierigkeiten. Schon beim zweiten Element Helium, bei dem zwei Elektronen und ein Kern, also drei Kraftzentren vorhanden sind, ist die genaue Rechnung nicht mehr durchführbar, und bei den weiteren Elementen wird die Lage immer bedenklicher.

Vor allem aber fehlte im Modell die Erklärung für die Doppelserien der Alkalien, der Triplettserien der Erdalkalien und die Verdoppelung der Wasserstoffserie, die man bei grosser Dispersion gefunden hatte.

Das einfache Modell versagte. Zur Erklärung der sogenannten Feinstruktur, d. h. der Aufteilung einer Linie in 2 oder mehrere, Dublett, Triplet, hat Sommerfeld das Atommodell verbessert. Statt der Kreisbahnen nimmt er neben den Kreisen auch elliptische

Bahnen an, deren Gestalt (Verhältnis der Achsen) quantenhaft geregelt sind. Danach sind also mehr Energieniveaus vorhanden und man kann damit mehr Linien erklären. Der Erfolg dieses erweiterten Bildes war sehr bedeutend. Hervorzuheben ist, dass die Anschaulichkeit auch im erweiterten Modell erhalten blieb.

Das Bild des Planetensystems war in mancher Hinsicht förderlich, was folgende Beispiele belegen mögen. Die Erde kreist nicht um den Mittelpunkt der Sonne, sondern beide Körper rotieren um den gemeinsamen Schwerpunkt. So ist es auch bei den kleinen atomaren Systemen, z. B. beim Wasserstoff. Wenn nun aber neben dem Wasserstoffatom mit der einfachen Masse noch ein Isotop mit doppelter Masse existiert, so müssen die Spektrallinien dieser Atome verschoben sein. Auf diese Weise ist das Deuterium gefunden worden. Sie wissen, dass man heute Wasser mit Deuterium anreichern kann und ich zeige Ihnen eine Gitteraufnahme, die wir mit 58 %  $D_2O$  aufgenommen haben. Aus dem Abstand der Doppel­linien des H konnten wir rückwärts das Massenverhältnis rechnen und kamen zum erwarteten Wert 1,996, also 2.

Herr WEHRLI hat aus Aufnahmen mit der Verbindung InI ein Isotop mit dem Masse 113 gefunden neben der 115. Aston hat ganz kürzlich mit dem Massenspektrograph die Bestätigung erbracht.

Betrachten wir ferner irgendeins von den Planetensystemen mit mehreren Elektronen und entfernen wir ein Elektron davon. Machen wir also das neutrale Atom zu einem Ion und erregen wir es dann zum Leuchten, indem wir die Elektronen auf höhere Bahnen heben, aus denen sie wieder zurückfallen, dann ist das Spiel der Kräfte ein anderes und es tritt ein neues Spektrum auf. So gibt es Spektren des neutralen, des einfach, zweifach bis vierfach jonisierten Elementes. Dies ist die Erklärung für die früher erwähnten Funkenspektren.

Trotz des grossen Erfolges des anschaulichen Modelles war man gezwungen, es zu verlassen. Der allgemeinste Vorwurf, den man dagegen erhob, bestand darin, dass in unserm Modell das Elektron zur gegebenen Zeit an einem bestimmten Ort sein müsste. Dies hat man aber nie bestätigen können. Man hat deshalb das Elektron auf der Bahn „verschmiert“, so dass man nur noch von einer räumlichen Verteilung der neg. Elektrizität um den Kern

spricht. Man verwarf also unser Klaviermodell wieder und sprach nur von Energieniveaus.

Man muss zwar das Elektron anerkennen, aber man billigt ihm keinen Ort zu.

Neue Schwierigkeiten tauchen auf, die unserm Modell immer mehr Bedeutung nehmen. Während die Alkalien durch das Sommerfeldsche Modell noch recht befriedigend erklärt werden konnten, so wurde es schliesslich unmöglich bei den schwereren Atomen, wo die Aufspaltung in viele Komponenten in sogenannte Multiplett erfolgt.

Für die Aufspaltung ist von GOUDSMIT und UHLENBECK eine ganz andere Möglichkeit herangezogen worden. Sie betrachten das Elektron als Kreisel. Man nennt das den Elektronenspin. Eine rotierende Ladung aber bedeutet ein magnetisches Feld. Das Elektron besitzt also nicht nur Ladung und Masse, sondern es hat auch ein eigenes mechanisches Impulsmoment, dem eine bestimmte Quantenzahl zugeordnet wird.

Um diese Verhältnisse mathematisch zu fassen, sind von BROGLIE, SCHRÖDINGER, DIRAC u. a. komplizierte Theorien aufgestellt worden, die man in der Gesamtheit als Wellenmechanik bezeichnet. Sie verbieten jede bildliche Vorstellung im dreidimensionalen Raum. Sie sind rein mathematischer Formalismus. Glücklicherweise lassen sich immer wieder Konsequenzen ziehen, die durch das Experiment geprüft werden können.

Weil im Kreiselektron eine magnetische Kraft sitzt, so kann man als Prüfstein dieser Theorien besonders die Beeinflussung der Lichtquelle durch magnetische Kräfte einsetzen. Den Einfluss eines Magnetfeldes auf eine Lichtquelle hat schon FARADAY vor 100 Jahren vergeblich gesucht. Der Erfolg blieb nur aus, weil die damaligen magnetischen Felder zu klein waren. Erst 1896 ist durch ZEEMANN, einem holländischen Physiker, die Aufspaltung der Spektrallinien im Magnetfeld gelungen. Die Erscheinung in Richtung wie senkrecht zu den magnetischen Kraftlinien entsprach den einfachen klassischen Betrachtungen besonders auch in bezug auf den Sinn des Polarisationszustandes der Linien. Aber alle unsere Theorien sind falsch, weil die Hypothesen, auf denen sie aufgebaut sind, nie mehr als angenäherte Bilder der Wirklichkeit sind. Die genaueren Untersuchungen des Zeemaneffektes mit immer stärkeren Magnetfeldern haben sehr komplizierte Auf-

spaltungen ergeben. Diese werden durch die neueren Theorien weitgehend verstanden.

In der BALMERSchen Formel finden wir zwei Quantenzahlen, das  $m$  und das  $n$ . Bei einer weiteren Interpretation, unter der Annahme des Elektronenspins, ist man gezwungen, vier Quantenzahlen annehmen zu müssen. Damit lassen sich aus den Kombinationen wieder zuviel Spektrallinien erwarten. Herr PAULI in Zürich setzte eine Hypothese ein, welche viele der Kombinationen verbietet. Er sagt: Ein Atom kann nicht in einem Zustand sein, in dem zwei Elektronen die gleichen Werte aller vier Quantenzahlen haben. Dies Prinzip gibt also einerseits die möglichen Kombinationen der Terme, die zu Spektrallinien führen und andererseits gibt es die Zahl der Elektronen in den Schalen. Es führt dadurch zum eindeutigen Aufbau des periodischen Systems der Elemente, und erklärt weitgehend die Periodizität der spektroskopischen und chemischen Eigenschaften und die Grösse der Perioden. Das Pauliprinzip ist eines der grossen ordnenden Faktoren der Atomphysik geworden.

Zum Schluss seien noch kurze Bemerkungen zu den Molekülspektren angeführt. Wie wir früher im Bild sahen, gibt es neben den Linienspektren, die den Atomen zugeschrieben werden müssen, noch Bandenspektren, von Molekeln stammend. Sie bestehen meistens auch aus scharfen Linien, die aber gruppenweise in auffällig regelmässiger Weise angeordnet sind.

Die Diskussion der Entstehung der Banden führt hier zu drei Energiearten. Ein Molekel besteht aus zwei oder mehr Massen und den Elektronen in meist noch unbekannter Anordnung. Dementsprechend besteht eine Elektronenenergie, zwei Energien für die Massen, nämlich eine Schwingungsenergie der Massen gegeneinander und eine Rotationsenergie. Sind nur zwei Kerne vorhanden, so liegen die Verhältnisse für die Massenenergien übersehbar, bei 3 und mehr Kernen ist dies nicht mehr der Fall. Man versteht also, dass die Theorie der zweiatomaren Molekel einigermaßen bemeistert werden konnte, während man bei den mehratomaren noch über das Tasten kaum hinaus ist.

Dass man die Spektren der zweiatomaren bis auf einen gewissen Grad lesen kann, mögen Sie aus dem Beispiel einer Untersuchung der Herren WEHRLI und MIESCHER über die zweiatomaren Gruppen der Halogenide von B, Al, J und Th ersehen.

Es gelang, die Gleichungen für die Kanten (Kantengesetz) aufzustellen und daraus die Kernfrequenzen, die Dissoziationsenergien und die Kernabstände, wenigstens relativ, zu errechnen.

Dies ein Beispiel sage Ihnen, dass das Studium der Bandenspektren das Ziel verfolgt, den Aufbau der Molekel zu ergründen, genau so wie das der Linienspektren den Bau der Atome.

Auf dem Gebiet der Molekülspektren sind wir erst ganz am Anfang und die Zahl der bekannten Verbindungen verspricht hier Arbeit für Generationen.

Ich habe versucht, in diesem historischen Rückblick der Entwicklung der Spektroskopie über 75 Jahre drei Perioden hervorzuheben, die erste durch BUNSEN und KIRCHHOFF eingeleitete chemisch-analytische, die zweite durch die BALMERSche Formel veranlasste, in der man die zahlenmässige Verkettung der Spektrallinien als Problem betrachtete, und die dritte durch das BOHRsche Atommodell charakterisierte, in der die Frage nach der Entstehung der Spektren, nach dem Bau der Atome und Molekel, also der Struktur der strahlenden Materie das Feld beherrschte. Wir haben die Entwicklung an ganz wenige Namen geknüpft. Eine solche einfache Linie hat etwas Bestechendes. Die wenigen Marksteine stehen wie Pfeiler da, an denen die Wege der Entwicklung gewiesen werden. Diese einfache Darstellung ist aber nicht ganz gerecht. Wohl sind es die Grossen, die den Weg durch Entdeckungen bahnen; aber mit den grossen Gedanken ist es in der Naturwissenschaft nicht getan.

Vor jeder grossen Tat liegt eine Erfahrung, die oft aus Tausenden Beobachtungen und theoretischen Spekulationen besteht; nach jeder wissenschaftlichen Tat muss ein Ausbau durch Kleinarbeit folgen, ohne die jede Weiterentwicklung stocken würde. Schätzungsweise mögen heute wohl 50,000 spektroskopische Arbeiten vorliegen. Wir wollen neben den Grossen auch der Vielen gedenken, die mit Einsetzen ihrer Kraft und Begeisterung für wissenschaftliches Denken an dem Auf- und Ausbau mitgeholfen haben, und mit Freuden werden wir morgen in den Sektionssitzungen unsere Arbeit in diesem Sinne beginnen.