

# 1. Ein neues Gitterspektroskop<sup>1)</sup> und ein Gitterspektrograph mit variabler Dispersion zu Untersuchungen über Absorptionsspektren.

(Eigene Konstruktion des Verfassers.)

## II. Über die Messung und Bestimmung der Absorptionsspektren.

Von

**O. Schumm.**

Mit 2 Tafeln in Lichtdruck.

(Aus dem chemischen Laboratorium des allgemeinen Krankenhauses Hamburg-Eppendorf.)

(Der Redaktion zugegangen am 19. April 1910.)

### I.

Bei der Anwendung spektroskopischer Untersuchungsmethoden werden oft unbefriedigende Resultate erzielt, weil das benutzte Spektroskop nicht zweckentsprechend konstruiert ist.<sup>2)</sup>

Ich habe mich nun seit Jahren bemüht, die Anwendung der vielfach unentbehrlichen spektroskopischen Methoden auch dadurch zu erleichtern, daß ich an Stelle der teilweise nicht mehr zeitgemäßen älteren Spektroskope neue, für die Untersuchung von Absorptionerscheinungen geeignetere Spektroskope konstruierte.<sup>3)</sup>

---

<sup>1)</sup> Die Bezeichnung «Spektrometer» wäre für derartige Präzisionsinstrumente treffender; ich habe die Bezeichnung «Spektroskop» beibehalten, da man als Spektrometer meistens eine bestimmte Klasse von Spektralapparaten bezeichnet, die rein physikalischen Zwecken dienen.

<sup>2)</sup> Bei der Konstruktion der besseren Spektroskope wurde bis in die jüngste Zeit hinein hauptsächlich darauf Bedacht genommen, daß sie für die genauere Untersuchung von **Emissionsspektren** brauchbar sind. Unbekümmert darum, daß sich solche Instrumente durchweg zur Untersuchung von **Absorptionsspektren** nicht eignen, hat man sie auch für letzteren Zweck benutzt und dabei Mißerfolge erzielt, die der spektroskopischen Methode an sich nicht zur Last gelegt werden können.

<sup>3)</sup> Vgl. O. Schumm:

1. Ein neues Spektroskop, Münchener med. Wochenschr., 1907, Nr. 47.
2. Blutspektroskop, Mediz. Klinik, 1908.
3. Ein neues Bunsenspektroskop für die genauere Untersuchung der Ab-

Man ist leicht geneigt, ein Spektroskop als brauchbar und ausreichend anzusehen, wenn es die beiden Absorptionsstreifen einer passend hergestellten Blutlösung erkennen läßt und außerdem vielleicht noch die gleichzeitige Beobachtung eines Kontrollspektrums ermöglicht. Daß ein Spektroskop, um wirklich nützlich zu sein, weitergehenden Anforderungen gerecht werden muß, zeigt sich erst, wenn man die spektroskopischen Methoden praktisch, sei es bei klinischen oder bei rein wissenschaftlichen Untersuchungen, häufig anwendet. Man hat wiederholt versucht, sogenannte Universalspektralapparate zu konstruieren, die allen an einen solchen Apparat zu stellenden Anforderungen genügen sollten. Die in dieser Richtung unternommenen Versuche sind, wie ich schon an anderer Stelle dargelegt habe, als fehlgeschlagen anzusehen; ein Universalspektralapparat, dessen Leistung seinen Namen heute noch rechtfertigte, existiert nicht. Will man die spektroskopischen Untersuchungsmethoden den verschiedenen Interessenten zugänglich machen, so ist es zweifellos richtiger, Spezialinstrumente zu empfehlen, mit denen der jeweils angestrebte Zweck am besten erreicht wird, als sogenannte Universalinstrumente, die in Wahrheit doch nur für einen Teil der spektroskopischen Arbeiten ausreichen. Derartige Spezialinstrumente sind zum Beispiel das bekannte Handspektroskop mit Wellenlängenskala in der von Martens angegebenen Form, Löwes Gitterspektroskop für die Untersuchung technischer Farbstoffe, Verfassers Blutpektroskop für einfachere klinische, Verfassers Bunsenspektroskop für feinere klinische und pharmakologische Untersuchungen, Quincke-Zeiß's und Bürkers Vergleichsspektroskope usw.

Während man früher zur Untersuchung der Absorptionsspektren nur Prismenspektroskope benutzt hat, ist neuerdings

---

sorptionsspektren von Flüssigkeiten, Diese Zeitschrift, 1909, Bd. LIX, H. 1.

4. U. V.-Prismenspektroskop und -Spektrograph, Diese Zeitschrift, 1909, Bd. LXIII, H. 6, S. 480 u. f.

5. Zur Technik spektroskopischer Untersuchungen, Mitteilungen aus den Hamburger Staatskrankenanstalten, Bd. X, H. 15, 1910.

6. Neue Ausführungsform des Bunsenschen Prismenspektralapparates. (Erscheint demnächst).

von Dr. Löwe (beim Zeißwerk, Jena) ein zur Untersuchung technischer Farbstoffe bestimmtes Spektroskop beschrieben worden, in dem das Spektrum durch ein Gitter erzeugt wird. Die mit Gittern erzeugten Spektren sind bei gleicher Dispersion lichtschwächer als Prismenspektren. Gitterspektrum und Prismenspektrum<sup>1)</sup> unterscheiden sich außerdem noch insofern, als die durch die einzelnen Farben gebildeten Spektralbezirke bei ersterem gleiche, bei letzterem ungleiche Ausdehnung haben, derart, daß das rote Ende kürzer ist als das violette Ende. Daher eignet sich unter Umständen ein Prismenspektroskop besser zum Aufsuchen schwacher Absorptionsbanden im Orange, während ein zweckmäßig konstruiertes Gitterspektroskop Absorptionserscheinungen im Blau und Violett schärfer zeigt als Prismenspektroskope. Um auch über die im Blau und Violett auftretenden Absorptionserscheinungen möglichst exakte Untersuchungen ausführen zu können, empfiehlt es sich, die Beobachtungen auch mit einem Gitterspektroskop anzustellen. Das oben erwähnte Gitterspektroskop von Löwe-Zeiß enthält ein Gitter von kurzer Dispersion, ist demnach relativ lichtstark, sodaß es bei Beleuchtung mit Zirkonlicht ein sehr helles Spektrum liefert.

Bei meinen Untersuchungen über Gitterspektren benutzte ich ein eigenes einfaches Gitterspektroskop und den Originalapparat Löwes. Da auch das Löwesche Gitterspektroskop, das in erster Linie für die Zwecke der technischen Farbstoffanalyse konstruiert ist, für hämatologische und andere physiologisch-chemische Untersuchungen nicht ausreichte, so habe ich mich bemüht, ein für solche Zwecke geeignetes Gitterspektroskop herzustellen.

Meine Versuche führten zur Herstellung des nachstehend beschriebenen neuen Gitterspektroskops, das in seiner Konstruktion von dem Gitterspektroskop von Dr. Löwe-Zeiß durchaus abweicht und allen Anforderungen genügt, die an ein

---

<sup>1)</sup> Betreffs der Theorie des Spektrums verweise ich auf das ausgezeichnete Werk «Handbuch der Spektroskopie» von H. Kayser, das sich mir als zuverlässiger Wegweiser auf dem weitverzweigten Gebiete der Spektroskopie bestens bewährt hat.

derartiges, für die genaue Untersuchung der Absorptionsspektren von Flüssigkeiten bestimmtes Präzisionspektroskop gestellt werden müssen.<sup>1)</sup>

Der Apparat als Spektroskop (s. Fig. A).

Das ganze optische System ist auf einer horizontal gelagerten, vom Unterbau abnehmbaren starken Metallschiene derart aufgebaut, daß der symmetrische Mikrometerspalt, mit dem ein in Schlittenführung seitwärts verschiebbarer Hüfner-Rhombus<sup>2)</sup> vereinigt ist, und der zur Aufnahme des Gitters bestimmte starke Metallrahmen gleichzeitig als Träger für das Kollimatorrohr dienen.

Der Spalt liegt horizontal, das Kollimatorrohr läßt sich leicht auswechseln. Der Gitterrahmen dient gleichzeitig als Lager für die beiden Zapfen, um die sich die Verlängerungsstücke des Fernrohrstutzens drehen. Das Beobachtungsfernrohr dreht sich demnach um eine horizontale Achse, und das Spektrum liegt vertikal (Rot oben, Violett unten). Die Feinbewegung des Fernrohrs wird durch eine Mikrometerschraube und Zugfeder vermittelt; das Fernrohr ist sehr sicher gelagert. Zum Messen dient die in 100 Teile geteilte Meßtrommel und der Index. Das Vorderende der Metallschiene trägt einen beweglichen Objektisch. Man kann nach Wunsch mit und ohne Hüfner-Rhombus beobachten. Die gewöhnlich benutzten Objektive haben 20 cm Brennweite. Ich setze in den Apparat je nach Bedarf ein Gitter von ca. 3600, 7200 oder 14400 Furchen pro englischen Zoll ein. Meistens benutze ich das Gitter mit 3600

---

<sup>1)</sup> Dr. H. Krüss, Inhaber der Optischen Werkstätte von A. Krüss, Hamburg, übernimmt es, den neuen Apparat in genauer Übereinstimmung mit meinem Originalapparat herzustellen. — Auf Wunsch wird der Apparat auch mit einer Wellenlängenskala ausgestattet, oder die Mikrometereinrichtung so geeicht, daß die Wellenlänge daran ohne weiteres in Milliontel-Millimetern abgelesen werden kann.

<sup>2)</sup> Der Hüfnersche Rhombus (auch Albrechtscher Glaskörper genannt) ist schon an mehreren spektroskopischen Apparaten benutzt worden, vor allem von Hüfner, ferner von H. Krüss, K. Bürker, O. Schumm (vgl. G. u. H. Krüss, Kolorimetrie und quantitative Spektralanalyse in ihrer Anwendung in der Chemie, Hamburg-Leipzig, bei L. Voss, 1909, S. 137; dort die ältere Literatur).

Furchen. Es liefert schon mit Auerlicht ein für manche Zwecke genügend helles Spektrum. Falls die Helligkeit so nicht ausreicht, benutzt man Zirkonlicht (Nernstlampe). Als Meßokulare benutze ich Okulare mit Fadenkreuz, die in vorzüglicher Qualität von Carl Zeiß in Jena für mich hergestellt wurden.

Die zu dem Apparat gehörige optische Bank, auf der die Nernstlampe, Kondensorlinse, Blauglas, Heliumröhre usw. verschiebbar angebracht sind, ist leicht abzunehmen bzw. anzusetzen.

Zum Schutz des Gitters dient eine abnehmbare Metallkapsel, die auf der Figur fortgelassen ist.

Die Handhabung des Apparates ist verhältnismäßig einfach. Bevor man ihn in Gebrauch nimmt, hat man sich nur zu überzeugen, daß das Gitter in der richtigen Weise befestigt ist. Das geschieht, indem man den Spalt eng stellt, ihn beleuchtet, das Okular auf das Spektrum scharf einstellt und jetzt eine geeignete Flüssigkeit, z. B. eine dünne Blutlösung oder eine dünne Lösung von Kaliumpermanganat durch den Apparat beobachtet. Die Absorptionsstreifen müssen dann genau rechtwinklig zum Spektrum liegen. Zur genaueren Prüfung beobachtet man durch den Apparat Natriumlicht oder direktes Sonnenlicht, das man nötigenfalls mit Hilfe eines Spiegel auf den Spalt lenkt.

Bei Benutzung des Oculars von 25 mm Brennweite zeigt der richtig justierte Apparat nicht nur die Natriumlinie und die Linie D, sondern auch die Linie E des Sonnenspektrums doppelt. Die Eichung der Meßschraube nach Milliontel-Wellenlänge erfolgt wie bei anderen Präzisionsspektroskopen.<sup>1)</sup>

Der Apparat als Spektrograph.<sup>2)</sup> (s. Fig. B.)

Die Umwandlung des Apparates in einen Gitterspektrographen erfolgt in sehr einfacher Weise. Man braucht nur das

---

<sup>1)</sup> Vgl. z. B. Verfassers ausführliche Anleitung zur Eichung eines Präzisionsspektroskops, Klinische Spektroskopie, 1909, Jena, bei G. Fischer (S. 29 u. f.).

<sup>2)</sup> Gitterapparate, die nur zum Photographieren von Absorptionsspektren benutzt werden können, sind mehrfach konstruiert worden. — Einen derartigen Gitterspektrographen haben Rost, Franz und Heise

Beobachtungsfernrohr aus dem Stutzen herauszuziehen, die Spektralkamera<sup>1)</sup> einzusetzen, festzuklemmen und vorn am Apparat die kleine optische Bank anzuschrauben.<sup>2)</sup>

Man kann in diesem Spektrographen Gitter von verschiedener Dispersion benutzen, je nachdem man das Spektrum auf der photographischen Platte kleiner oder größer darstellen will. — Je größer die Dispersion des Gitters ist, desto mehr muß die Kamera nach oben gedreht werden; die richtige Stellung ist leicht zu finden. — Die Fig. B. gibt die richtige Stellung der Kamera bei Benutzung eines Gitters von mittlerer Dispersion (7200 Furchen pro engl. Zoll) wieder.

Über die Größe der mit den verschiedenen Gittern hergestellten Spektrogramme gibt die Spektratafel Auskunft. Das für diese Aufnahmen benutzte Objektiv der Kamera hat 27 cm Brennweite.

Mit Gitter III (14 400 Furchen pro engl. Zoll) habe ich die Aufnahmen<sup>3)</sup> zu Fig. 1 und 2 hergestellt. Fig. 1 gibt die Absorptionserscheinungen verschieden stark verdünnten, frischen, defibrinierten menschlichen Blutes wieder. Fig. 1 a zeigt zwischen den Heliumlinien  $\mu\mu$  447 und 389 nur den Violetstreifen, wie beschrieben und zur Herstellung der in ihrer grundlegenden Arbeit, «Beiträge zur Photographie der Blutspektra, Berlin 1909, bei J. Springer», veröffentlichten Spektrogramme benutzt. In ihrer Abhandlung sind zum ersten Male vollständige mit einem Gitter hergestellte Spektrogramme des Blutfarbstoffs und seiner nächsten Umwandlungsprodukte veröffentlicht worden.

<sup>1)</sup> Die Kassettenführung ist in der gleichen Weise eingerichtet wie bei der von W. Gummelt beschriebenen Spektralkamera (vgl. O. Schumm, «Klinische Spektroskopie», S. 47).

<sup>2)</sup> Obgleich die optische Bank in der aus der Figur B ersichtlichen Ausführung ziemlich stabil ist, so wurde doch, um bei Erschütterungen jede Vibration auszuschließen, noch eine Versteifung angebracht.

<sup>3)</sup> Zur Herstellung der Spektrogramme benutze ich vorwiegend die von W. Gummelt angegebene Spektralplatte. Über die Herstellung dieser Platte und ihre Vorzüge hat W. Gummelt kürzlich in der «Zeitschrift für Fortschritte auf dem Gebiete der Röntgenstrahlen» berichtet. Sie ist derartig sensibilisiert, daß man damit ohne Schwierigkeiten auch die im Rot liegenden Absorptionsstreifen photographieren kann; z. B. den ersten Streifen des Chlorophylls usw. Sie ist schon aus diesem Grunde den an sich sehr guten Perchromoplaten von Perutz vorzuziehen.

ihn stark verdünnte Blutlösungen liefern; Fig. 1 b (etwas konzentriertere Blutlösungen) zeigt außer dem sehr breiten Violettbereich auch die beiden in Gelb und Grün liegenden Absorptionsbereiche, Fig. 1 c (noch konzentriertere Blutlösungen) zeigt außer den starken, zwischen 588 und 502 liegenden Bereichen starke einseitige (durch den Violettbereich bedingte) Absorption von etwa 447 ab. Fig. 2 gibt die Absorptionsercheinungen von Auszügen aus Blutflecken bei verschiedener Konzentration wieder (Fig. 2 a stärkste, Fig. 2 d schwächste Konzentration), zwischen 447 und 389 der Violettbereich.

Mit Gitter II (7200 Furchen pro engl. Zoll) sind die Aufnahmen zu Fig 3 bis 7 hergestellt. Fig. 3, 4 und 5 sind die Spektrogramme wässriger Auszüge aus alten Blutflecken. Der zwischen 447 und 389 (näher an 389) liegende intensive Bereich ist der Violettbereich des Blutfarbstoffs, der also mit dem Gitter II in großer Schärfe darstellbar ist.

In Fig. 6 und 7 sind Aufnahmen wiedergegeben, bei denen zwei Flüssigkeiten **gleichzeitig** unter Benutzung des Hufner-Rhombus<sup>1)</sup> mit Gitter II photographiert wurden. Auf Fig. 6 gibt das erste Doppelspektrum wieder:

oben neutrale Methämoglobinlösung,  
darunter alkalische Methämoglobinlösung.

Das zweite Doppelspektrum je:

oben konzentrierte alkalische Methämoglobinlösung,  
darunter Oxyhämoglobinlösung.

Das dritte und vierte Doppelspektrum dasselbe wie das zweite, nur bei etwas längerer Exposition.

Die 3 Doppelspektren auf Fig. 7 zeigen (bei etwas verschiedener Exposition) jedesmal oben das Spektrum der neutralen Methämoglobinlösung, darunter das der Oxyhämoglobinlösung. In Fig. 8 sind die mit Gitter I (3600 Furchen pro engl. Zoll) hergestellten Spektrogramme einer sauren Hämatoporphyrinlösung (die oberen Spektren, verschiedene Exposition) und einer sehr schwachen Oxyhämoglobinlösung wiedergegeben.

<sup>1)</sup> Ein derartiges mit einem Prismenapparat unter Benutzung des Hufner-Rhombus hergestelltes Spektrogramm zweier Lösungen hat K. Bürker kürzlich in dieser Zeitschrift veröffentlicht.

Das unterste Spektrum zeigt die beiden bekannten Oxyhämoglobinstreifen wegen der starken Verdünnung nur eben angedeutet, den Violetstreifen (rechts durch Linie 389 abgegrenzt) äußerst intensiv und scharf.<sup>1)</sup>

Für die Wahl des zu benutzenden Gitters ist vor allem die Beschaffenheit des vorliegenden Objekts maßgebend. Zeigt die betreffende Flüssigkeit scharfe Absorptionsstreifen, so lassen sie sich auch mit dem Gitter III gut wiedergeben. Zum Photographieren schwacher, verwaschener Absorptionsstreifen benutze ich das Gitter II oder Gitter I. — Spektrogramme, die richtig zu sein scheinen, erzielt man wohl am leichtesten mit dem Gitter III. Bei der Benutzung des Gitters I treten leichter die sogenannten Plattenminima auf.<sup>2)</sup> Im allgemeinen ist dem Gitter II der Vorzug zu geben, wenn es sich darum handelt, schwache und verwaschene Absorptionsstreifen zu photographieren.

#### Verwendbarkeit der beschriebenen Apparatur.

Das Spektroskop (s. Fig. A) eignet sich zu exakten Untersuchungen über die Absorptionserscheinungen, besonders zur genauen Bestimmung des Dunkelheitsmaximums der Absorptionsstreifen, zur gleichzeitigen Beobachtung zweier Spektren unter richtigen optischen Verhältnissen und somit zur Feststellung geringer Unterschiede zwischen zwei einander ähnlichen Spektren.<sup>3)</sup> Es eignet sich durchweg besser als Prismenapparate zur Beobachtung und Ausmessung von Absorptionsstreifen im Blau

<sup>1)</sup> Ich bemerke, daß die reproduzierten Spektrogramme nur den Zweck haben, die Verwendbarkeit des Apparates zu illustrieren, und nicht etwa als Material für genaue Messungen dienen sollen, da die meisten Absorptionsstreifen auf ihnen zu intensiv sind, als daß sie sich genau genug ausmessen ließen. Für genaue Ortsbestimmungen der Streifen nach dem Spektrogramm gilt in dieser Beziehung das gleiche wie bei der spektroskopischen Ortsbestimmung mit dem Fadenkreuz.

<sup>2)</sup> In einem anderen Gitterspektrographen, dessen Kamera mit einem Teleobjektiv ausgestattet ist, habe ich mit dem Gitter I Spektrogramme hergestellt, die etwa die gleiche Größe haben wie die im neuen Apparate mit Gitter II hergestellten. Da man im neuen Apparate mit einfacheren Mitteln (Gitter II und einfaches Objektiv von 20—30 cm Brennweite) dasselbe erzielen kann, ist letztere Kombination vorzuziehen.

<sup>3)</sup> Der Apparat läßt sich auch als Spektrophotometer verwenden.

und Violett.<sup>1)</sup> Schaltet man zwischen Kondensator und Spalt ein Zeißsches Blauglas ein, so kann man den Violettstreifen sehr dünner Blutlösungen usw. direkt beobachten. Vor dem Löweschen Apparat hat das neue Gitterspektroskop auch den Vorzug, daß es kürzer ist. Daher kann man, ohne die Beobachtung unterbrechen zu müssen, die zu untersuchende Flüssigkeit selbst vor dem Spalt vorüberführen, wodurch bekanntlich das Wahrnehmen sehr schwacher Absorptionserscheinungen erleichtert wird.

Als Spektrograph (s. Fig. B.) eignet sich der neue Apparat zur Herstellung von Spektrogrammen in verschiedener Größe. Bei Benutzung der zugehörigen optischen Bestandteile aus U. V.-Glas läßt sich auch ein Teil des Ultraviolett mitphotographieren. — Da die Befestigung der Kamera eine sehr sichere ist, so kann man die reihenweise untereinander auf einer Platte hergestellten Photogramme gut vergleichen. So lassen sich z. B. die Spektrogramme einer Flüssigkeit in abgestufter Verdünnung auf einer Platte untereinander herstellen. Auf den Wert einer derartigen Darstellung der Absorptionsverhältnisse einer Flüssigkeit bei verschiedener Konzentration haben vor kurzem schon Rost, Franz und Heise hingewiesen.<sup>2)</sup> — Schiebt man den Hüfner-Rhombus vor den Spalt, so kann man auch noch die Spektre zweier Flüssigkeiten gleichzeitig photographieren. Dadurch ist ein sehr genauer Vergleich der Spektrogramme zweier verschiedener Flüssigkeiten möglich. — Obgleich die beschriebene Apparatur für Untersuchungen über die Absorptionsspektre von Flüssigkeiten konstruiert ist, so lassen sich damit auch manche einfachere Untersuchungen über Emissionsspektre ausführen. Einen Anhalt für die Verwendbarkeit dieser Apparatur zu den letztgenannten Untersuchungen dürfte die Beobachtung des

---

<sup>1)</sup> In besonderen Fällen kann es freilich erwünscht sein, die Beobachtungen über Absorptionserscheinungen im Violett und einem Teile des Ultravioletts mit einem Prismenspektralapparat zu machen. Ein dazu geeignetes U. V.-Flintglasspektroskop ist kürzlich von mir beschrieben worden (Diese Zeitschrift, Bd. LXIII, Heft 6, S. 478).

<sup>2)</sup> l. c.

Sonnenspektrums unter Benutzung der 3 verschiedenen Gitter ergeben.

## II.

Spektroskopische Methoden werden auch von Chemikern vielfach nicht genügend gewürdigt. Das ist freilich kaum verwunderlich, wenn man bedenkt, daß das für spektroskopische Untersuchungen verfügbare Instrumentarium an vielen Orten lediglich aus einem Taschenspektroskop, noch dazu ohne Wellenlängenskala, einem veralteten Bunsenspektroskop oder dergleichen besteht. Die neuen, für die Untersuchung von Absorptionsspektren konstruierten Präzisionsspektroskope<sup>1)</sup> mit Einrichtung zur genauen Ortsbestimmung der Absorptionsstreifen nach Milliontel Wellenlängen und zur gleichzeitigen Beobachtung zweier Spektren gestatten jedoch ein so sicheres Beobachten, daß sich Einwände gegen die Methode nicht erheben lassen; um so mehr, als auch die Handhabung der neuen Apparate einfach und bequem ist. Man muß sich nur über die Grenzen der Leistungsfähigkeit der spektroskopischen Methode zur Untersuchung der Absorptionsspektren klar sein. Eine kurze Erörterung über die Messung und Bestimmung der Absorptionsspektren dürfte daher von Nutzen sein.

Die in einem Spektrum auftretende Absorptionerscheinung läßt sich für manche Zwecke dadurch genügend charakterisieren,<sup>2)</sup>

---

<sup>1)</sup> Speziell: Verfassers Bunsenspektroskop mit Vergleichsvorrichtung (Neukonstruktion, vgl. Jahrbücher der Hamburger Staatskrankenanstalten, Bd. X, S. 354) und das oben beschriebene Gitterspektroskop, für die Zwecke der Farbenindustrie auch das einfachere Gitterspektroskop von Dr. Löwe-Zeiss.

<sup>2)</sup> Daß ein spektroskopischer Befund nur dann vollständig zur Identifizierung einer Substanz ausreicht, wenn die betr. Substanz durch ein durchaus charakteristisches, genau erforschtes Absorptionsspektrum gekennzeichnet ist, das sich von anderen ähnlichen Absorptionsspektren zweifelsfrei differenzieren läßt, erscheint selbstverständlich, wird aber leider nicht immer genügend beachtet. Wenn z. B. K. Wind die Anwesenheit von «Nitritmethämoglobin» im Blute seiner Versuchstiere für erwiesen hält, weil das Absorptionsmaximum des von ihm beobachteten Streifens im Rot ein wenig weiter nach rechts lag als beim «echten» Methämoglobin, so ist dieser Schluß nicht gerechtfertigt; denn das «Nitritmethämoglobin» ist bislang weder als chemisches Individuum sicher-

Fig. A

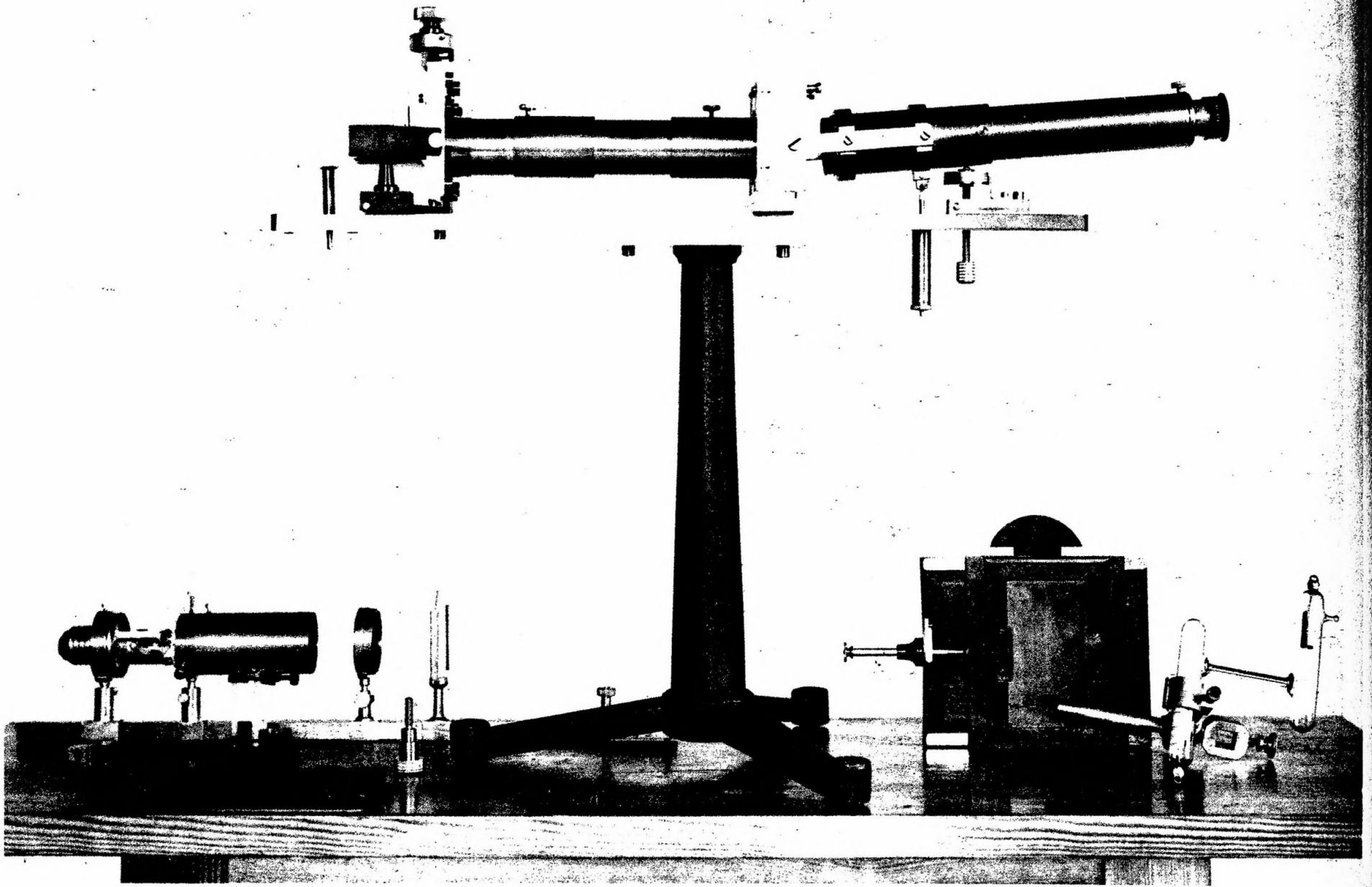


Fig. B

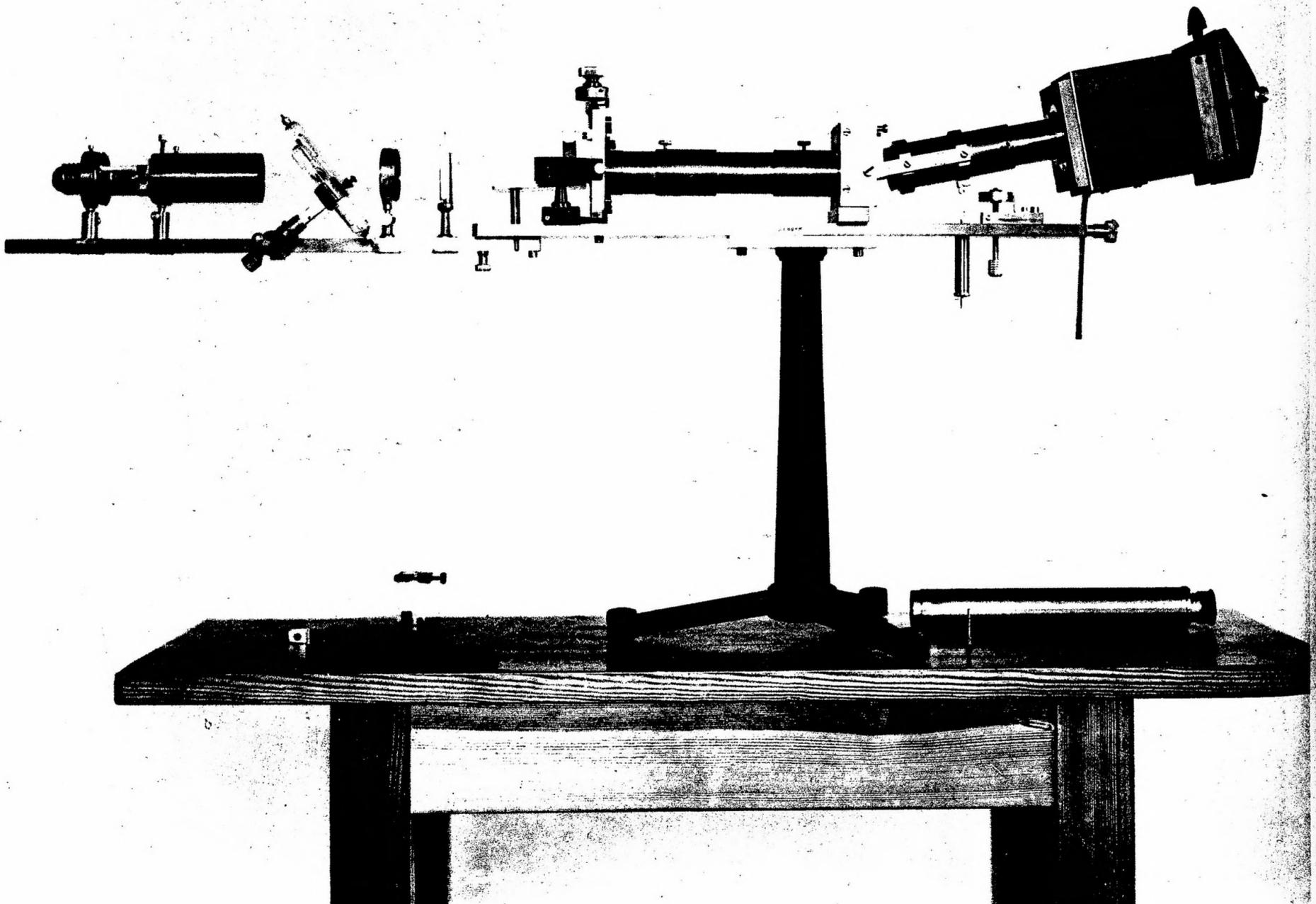


Fig. 1

588 502 447 389

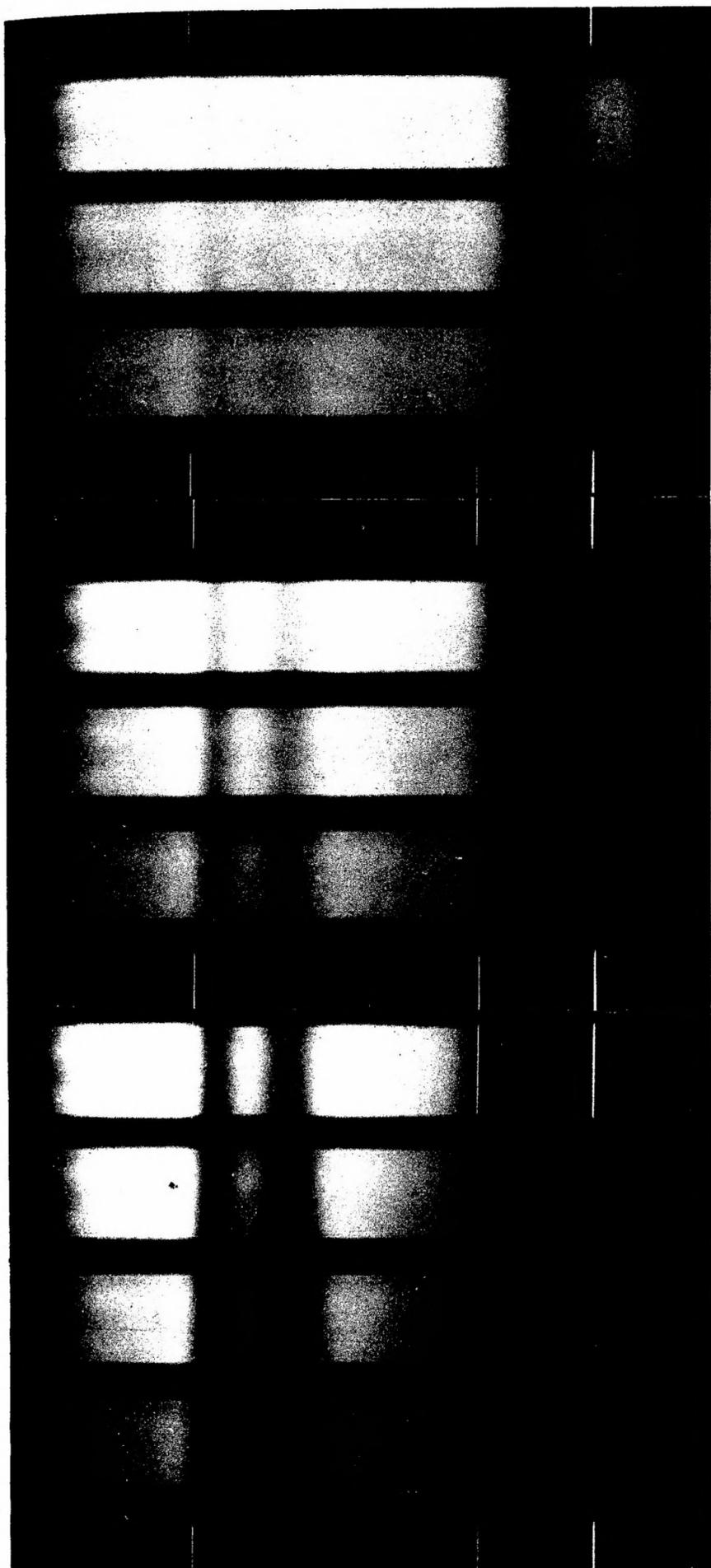


Fig. 2

588 502 447 389

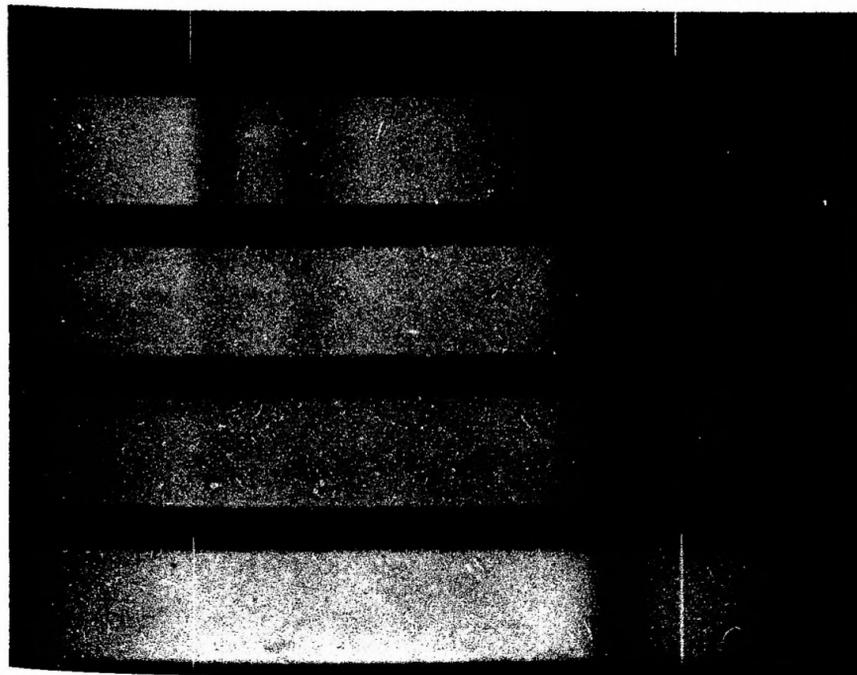
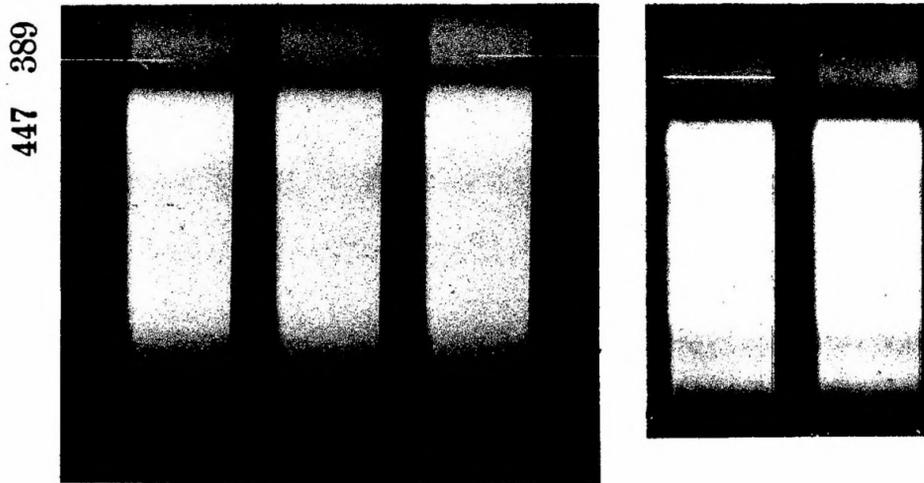


Fig. 3

Fig. 4



a

b

c



Fig. 5

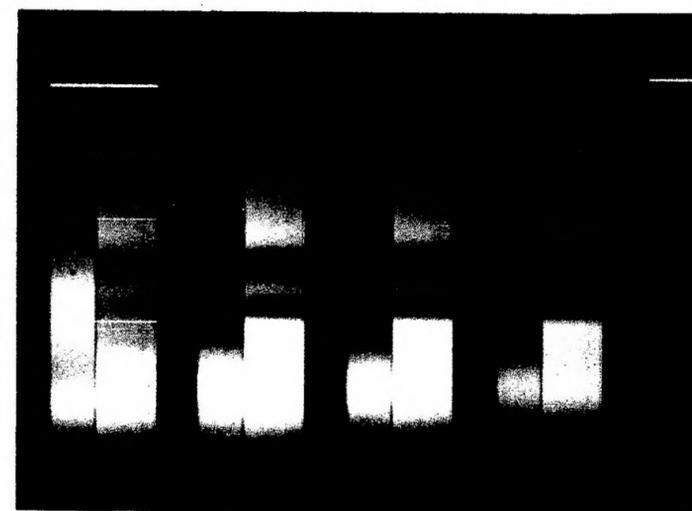


Fig. 6

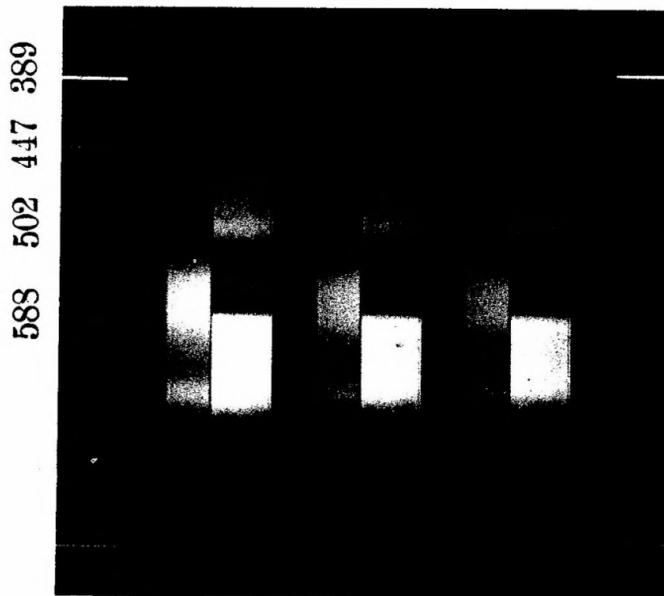


Fig. 7

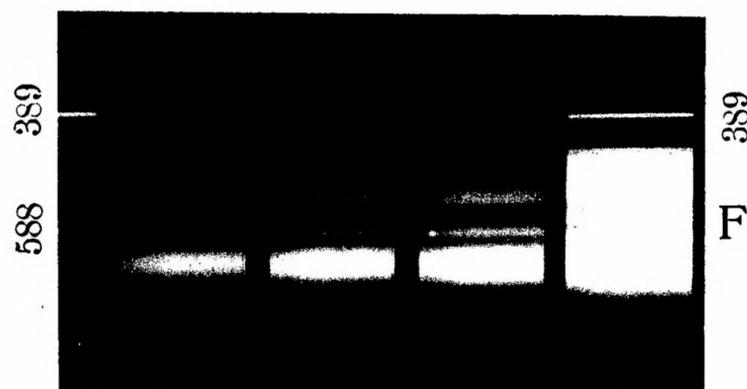


Fig. 8

a

b

c

d

daß man den Ort der einzelnen Absorptionsstreifen im Spektrum möglichst genau nach Wellenlängen bestimmt (s. unten, Ortsbestimmung der Streifen). Oft ist es notwendig, ein Absorptionsspektrum noch genauer zu charakterisieren, dadurch, daß man außer der Ortsbestimmung der Streifen noch ihre relative Breite angibt (s. unter Breitenmessung). Eine noch vollständigere Charakterisierung einer Absorptionserscheinung würde dadurch erreicht werden, daß man die relative Intensität der einzelnen Streifen, d. h. die mehr oder weniger vollständige Lichtabsorption am Ort der betreffenden Streifen feststellte. Leider besitzen wir kein Verfahren, das exakt und doch so einfach ist, daß es Aussicht auf die praktische Anwendung bei der Ausführung qualitativ spektroskopischer Untersuchungen hätte. Praktisch wird man sich wohl allgemein damit begnügen, die relative Intensität der einzelnen Streifen nach dem optischen Eindruck abzuschätzen und so zu charakterisieren, daß man z. B. von den 3 ungleich dunklen Absorptionsstreifen eines Spektrums den einen als den dunkelsten, den andern als weniger und den dritten als am wenigsten dunkel bezeichnet.<sup>1)</sup> Dabei ist es praktisch gleichgültig, wenn eine derartige Schätzung der relativen Intensität (im Spektroskop) ein Resultat ergibt, was mit dem bei der wissenschaftlichen Photometrie der Absorptionsstreifen

---

gestellt, noch hat Wind über einen Kontrollversuch mit einem Gemisch aus Blut und künstlich hergestelltem «Nitritmethämoglobin» usw. berichtet. Es hätte in diesem Falle weit eingehenderer Angaben bedurft, wenn so weitgehende Schlüsse lediglich aus dem spektroskopischen Verhalten einer Flüssigkeit gezogen werden. Ob das Blut der Windschen Versuchstiere das gewöhnliche Methämoglobin oder ein besonderes «Nitritmethämoglobin» enthielt, ist nicht erwiesen. Dagegen kann es keinem Zweifel unterliegen, daß das Blut irgend ein Methämoglobin enthielt. Das wesentliche Ergebnis seiner Arbeit ist somit gesichert.

<sup>1)</sup> Bei der Untersuchung des gleichen mehrstreifigen Absorptionsspektrums mit Prismen aus verschiedenen der gebräuchlichen Glasarten habe ich bislang keine erhebliche durch die Glassorte bedingte Verschiedenheit in der relativen Intensität der einzelnen Absorptionsstreifen beobachtet. Dagegen muß man berücksichtigen, daß die relative Intensität der Absorptionsstreifen eines mehrstreifigen Spektrums sich etwas verschieden darstellt, je nachdem man die betreffende Flüssigkeit mit einem Gitterspektroskop oder mit einem Prismenspektroskop beobachtet.

erhaltenen nicht übereinstimmt. Denn es kommt bei der qualitativen Spektroskopie ja nur darauf an, die relative Intensität der einzelnen Streifen insoweit richtig zu schätzen, daß andere Beobachter bei der einfachen spektroskopischen Untersuchung im analogen Falle zu der gleichen Beurteilung kommen müssen. Es lassen sich daher bei der einfachen spektroskopischen Beobachtung nur deutliche Unterschiede in der relativen Intensität der einzelnen Absorptionsstreifen zur Charakterisierung eines Absorptionsspektrums heranziehen.

Von größter Bedeutung ist die **Ortsbestimmung** der Absorptionsstreifen. Sie wird folgendermaßen ausgeführt. Man verdünnt die Flüssigkeit nötigenfalls soweit, daß der zu bestimmende Streifen noch deutlich sichtbar ist, stellt dann durch Drehen an der Mikrometerschraube die Marke des Meßokulars auf die dunkelste Stelle des Streifens ein und liest die Stellung an der Mikrometereinrichtung ab. Um die geeignetste Verdünnung zu finden, muß man meistens mehrere Verdünnungen prüfen. Enthält ein Spektrum mehrere Streifen von verschiedener Intensität und Breite, so muß man jeden Streifen bei der für seine Messung geeignetsten Verdünnung bestimmen. Ungemein zahlreiche, in dieser Art von mir wie auch von andern Beobachtern in meinem Laboratorium ausgeführte Bestimmungen des sogenannten Dunkelheitsmaximums von Absorptionsstreifen haben ergeben, daß diese Bestimmungen sich mit einer für praktische Zwecke ausreichenden Genauigkeit ausführen lassen.<sup>1)</sup> Gelegentlich geben Spektroskopiker die Lage von Absorptionsstreifen bis auf eine Angströmeinheit ( $= \frac{\mu\mu}{10} =$  Zehnmilliontel einer Wellenlänge) genau an. Das ist so aufgefaßt worden, als ob man den Ort eines Absorptionsstreifens in der Tat mit

---

<sup>1)</sup> Genaue Bestimmungen des Dunkelheitsmaximums der Absorptionsstreifen einer Anzahl wichtiger Blutfarbstoffderivate hat meines Wissens zuerst Formanek ausgeführt. Ich habe diese Methode ebenfalls bei zahlreichen Untersuchungen angewandt und die dabei erhaltenen Werte kürzlich mitgeteilt, vgl. l. c. Klinische Spektroskopie, S. 50, 53, 58, 59, 60, 65, 67, 80, 81, 85, 87, 88, 90, 98, 101, 102, 103, 107, 108, 115, 120, 122, 123, 126, 127.

einer derartigen außerordentlichen Genauigkeit feststellen könnte. Das ist aber im allgemeinen nicht der Fall. Auch ein geübter Beobachter muß sich begnügen, z. B. das Dunkelheitsmaximum der beiden Absorptionsstreifen einer Blutlösung zu etwa 578 (für den ersten) und etwa 542 (für den zweiten) zu bestimmen. Es hieße die Leistungsfähigkeit der Methode überschätzen, wenn man eine Angabe, wonach z. B. das Dunkelheitsmaximum des ersten Streifens zu 578,1 angegeben sein möge, so auffassen wollte, als könnte die Lage dieses Streifens mit dem Fadenkreuz bis auf  $0,1 \mu\mu$  zuverlässig bestimmt werden.<sup>1)</sup>

Zahlenmäßige Angaben über das Dunkelheitsmaximum der Absorptionsstreifen sind für die Bestimmung eines Absorptionsspektrums deswegen ungemein wertvoll, weil durch sie jeder Untersucher in der Lage ist, seine Beobachtungen über ein zu bestimmendes Absorptionsspektrum mit jenen zu vergleichen, auch wenn er mit einem andern Prismenapparat arbeitet.<sup>2)</sup> Durch sorgfältige Messung gewonnene Angaben über den Ort des Dunkelheitsmaximums in absoluten Werten (Milliontel Wellenlängen) bilden daher das Gerüst für den Bau der qualitativen Absorptionsspektralanalyse.

Die Charakterisierung eines Absorptionsspektrums läßt sich durch zahlenmäßige Angabe der seitlichen Begrenzung der einzelnen Streifen vervollständigen, jedoch nur, wenn zu der Bestimmung ein Spektroskop mit symmetrischem Spalt benutzt wird und wenn die Bedingungen, unter denen die Messung ausgeführt wird, genau bekannt sind; nämlich die Spaltweite, Fernrohrvergrößerung, Schichtdicke und Konzentration der Flüssigkeit und annähernd die Intensität und der Abstand der Licht-

---

<sup>1)</sup> Um einer derartigen Überschätzung der Genauigkeit spektroskopischer Ortsbestimmungen bei Absorptionsspektren vorzubeugen, habe ich es für richtig gehalten, in meiner Abhandlung über die klinische Spektroskopie die Lage der Absorptionsstreifen nur in ganzen  $\mu\mu$  anzugeben.

<sup>2)</sup> Ob sich in dieser Hinsicht kleine Unterschiede ergeben werden, wenn man das Dunkelheitsmaximum des gleichen Absorptionsstreifens einerseits mit einem Prismaapparat, andererseits mit einem Gitterapparat bestimmt, ist noch nicht genügend untersucht. Ich habe bei den von mir bislang geprüften Objekten keinen Unterschied gefunden; die Beobachtungen werden noch fortgesetzt.

quelle vom Spalt.<sup>1)</sup> Eine dieser Bedingungen, die Herstellung einer bekannten Konzentration, ist praktisch natürlich oftmals nicht zu erfüllen. In solchen Fällen kann man noch den Ausweg wählen, daß man «Breitenmessungen» der Absorptionsstreifen bei allmählich gesteigerter Verdünnung der betreffenden Flüssigkeit ausführt und die gefundenen Werte durch eine Kurve oder durch direkte zeichnerische Wiedergabe darstellt.

Zur Bestimmung und Ausmessung der Absorptionsspektren hat man auch das photographische Verfahren herangezogen. Photogramme einiger Absorptionsspektren sind auf der beigegebenen Spektraltafel abgebildet.

Obgleich die Absorptionserscheinungen auf diesen Spektrogrammen einen recht naturgetreuen Eindruck machen, so darf man sich dadurch nicht zu der Annahme verleiten lassen, daß die photographische Methode unter allen Umständen eine richtige Wiedergabe der Absorptionserscheinungen erlaube. Die neuerdings von mehreren Seiten zum Ausdruck gebrachte Auffassung, daß die photographische Methode objektiver sei als die «subjektive» Methode der direkten spektroskopischen Beobachtung, ist nur bedingt richtig. Geradezu irrtümlich ist aber die Auffassung, daß die photographische Methode frei von «Subjektivität» sei. Sie muß im Gegenteil als eine in mehrfacher Hinsicht durchaus subjektive Methode angesehen werden. Der Beweis hierfür liegt in der Tatsache, daß ein Spektrogramm des Absorptionsspektrums einer Flüssigkeit dann als richtig gilt, wenn es demjenigen Bilde möglichst ähnlich ist, das uns bei der direkten spektroskopischen Beobachtung des betreffenden Objekts durch unser Auge vermittelt wird; mit anderen Worten: wir kontrollieren das Produkt der «objektiven» photographischen Methode, das ist das Spektrogramm, durch die «subjektive» spektroskopische Beobachtung! Meine spektrophotographischen Untersuchungen haben mir gezeigt, daß das spektrophotogra-

---

<sup>1)</sup> Derart ausgeführte Breitenmessungen der Absorptionsstreifen im Verein mit den Beobachtungen über die relative Intensität und den Bestimmungen des Dunkelheitsmaximums liefern erst eine sichere Unterlage für eine gute Darstellung der Absorptionsspektren durch Kurven oder Zeichnungen.

phische Verfahren nur in den Händen eines erfahrenen Spektroskopikers brauchbare und verlässliche Resultate liefern kann, sie aber auch unter diesen Umständen nicht immer liefert.<sup>1)</sup>

Trotz der auch in hiesigem Institute eifrig betriebenen Versuche ist es bislang nicht gelungen, einen lästigen Mangel des spektrophotographischen Verfahrens ganz zu beseitigen, nämlich die ungleiche Empfindlichkeit der gebräuchlichen photographischen Platten für die Lichtstrahlen verschiedener Wellenlänge. Daher muß man bei dem Photographieren der Absorptionsspektren von Flüssigkeiten mit der Möglichkeit rechnen, daß Intensität und Lage der Absorptionsstreifen durch ein Spektrogramm unter Umständen nicht ganz richtig wiedergegeben werden.

Der angegebene Fehler tritt um so weniger auf, je größer die Dispersion des benutzten Gitters ist. Daher konnte ich auch mit dem Gitter III am leichtesten befriedigende Spektrogramme erzielen.<sup>2)</sup> Andererseits ist es oft erwünscht, ein Gitter mit geringerer Dispersion zu benutzen, da dann die Absorptionsstreifen schärfer erscheinen. Benutzt man nun das Gitter II, so macht sich die besprochene Fehlerquelle, das Auftreten der sogenannten Plattenminima<sup>3)</sup> viel mehr bemerkbar. Sie ist

---

<sup>1)</sup> Diese Beurteilung deckt sich vollständig mit derjenigen, zu welcher der Photograph unserer Anstalt, W. Gummelt, gekommen ist. Gummelt hat das Ergebnis seiner spektrophotographischen Versuche in einer Abhandlung zusammengefaßt, die in der «Zeitschrift für Fortschritte auf dem Gebiete der Röntgenstrahlen», Jahrgang 1910, erschienen ist. Wegen der Einzelheiten sei auf diese Abhandlung verwiesen.

<sup>2)</sup> Rost, Franz und Heise benutzten zur Herstellung ihrer Spektrogramme ein Gitter von etwa gleicher Dispersion wie mein Gitter III. Auch ihre, im übrigen mustergültigen Spektrogramme weisen zum Teil sehr merklich die bis dahin unvermeidlichen, durch die oben angegebene Fehlerquelle der spektroskopischen Methode hervorgerufenen Banden auf, die dem betreffenden Absorptionsspektrum an sich nicht angehören. — Es sei übrigens ausdrücklich hervorgehoben, daß der Wert des Werkes von Rost, Franz und Heise durch jene unvermeidbare Unvollkommenheit eines Teils ihrer Spektrogramme nicht im mindesten beeinträchtigt wird.

<sup>3)</sup> Über analoge, beim Arbeiten mit Prismenspektrographen verschieden starker Dispersion im hiesigen Institut gemachte Beobachtungen hat kürzlich W. Gummelt berichtet (l. c.). Bei einem Apparate mit

namentlich dann zu berücksichtigen, wenn man versuchen will, durch Ausmessen der Originalspektrogramme oder der davon hergestellten Abzüge die Dunkelheitsmaxima der Absorptionsstreifen zu ermitteln.

Um die Ortsbestimmung der Absorptionsstreifen auf diesem indirekten Wege auszuführen, benutzt man am besten einen stabilen Gitterspektrographen, z. B. in der Art des oben beschriebenen Apparates. Man photographiert nun zunächst ein als Vergleichsspektrum dienendes Emissionsspektrum, z. B. das Heliumspektrum und dann das zu untersuchende Absorptionsspektrum. Auf dem photographischen Negativ oder besser auf dem davon hergestellten Positiv mißt man dann den Abstand der Heliumlinien, z. B. zwischen den Linien 588 und 502 oder 389 und bestimmt dann die Lage der dunkelsten Stelle des Absorptionsstreifens zu diesen Linien. Die der dunkelsten Stelle des Absorptionsstreifens entsprechende Wellenlänge ergibt sich dann leicht durch Rechnung. Zum Ausmessen der Platten dient entweder ein schwach<sup>1)</sup> vergrößerndes Meßmikroskop oder ein Maßstab auf Glas, wie sie in geeigneter Ausführung von Carl Zeiss, Jena, geliefert werden. Benutzt man richtig hergestellte Spektrogramme als Unterlage für die Messungen, so gibt diese Methode ebenfalls gute Resultate. Man hat aber stets die durch die sogenannten Plattenminima bedingte Fehlerquelle zu berücksichtigen. Davon, daß man durch Ausmessen der Platten durchweg eine größere Genauigkeit erzielt als durch die einfache spektroskopische Messung mit dem Fadenkreuz und der Mikrometerschraube, habe ich mich nicht überzeugen können. Doch ist es fraglos von Wert, eventuell beide Methoden neben einander

---

geringer Dispersion erhielt er zwar schärfere Bilder der Absorptionsstreifen, aber auch viel leichter, als unliebsame Zugabe, die durch die Plattenminima bedingten «Pseudo-Absorptionstreifen».

<sup>1)</sup> Die den «Meßmikroskopen für Negative» von Zeiss beigegebenen Objektive und Okulare liefern eine viel zu starke Vergrößerung. Eine Vergrößerung ist kaum nötig, man kann daher mit Vorteil ein einfaches Meßwerk benutzen, bei dem ein geeigneter, mit Hilfe einer Mikrometerschraube meßbar verschiebbarer Index mit der dunkelsten Stelle des Absorptionsstreifens zur Coinzidenz gebracht wird. Ein derartiges einfaches «Mikrometer» werde ich demnächst genauer beschreiben.

anwenden zu können, wozu sich die oben beschriebene Apparatur sehr gut eignet.

Bei Untersuchungen über die Absorptionserscheinungen an der Grenze des sichtbaren und unsichtbaren Violett, sowie im unsichtbaren Violett (Ultraviolett) ist man natürlich im allgemeinen auf die photographische Methode angewiesen. Will man das Absorptionsspektrum einer Flüssigkeit spektrophotographisch darstellen, so empfiehlt es sich, in der von Rost, Franz und Heise angegebenen Art eine Anzahl verschieden starker Verdünnungen herzustellen und diese unter einander zu photographieren.

Eine Anwendung der Spektrophotographie, die vielleicht Eingang in die gerichtliche Medizin finden könnte, besteht in dem spektrographischen Nachweis von Blutfarbstoff und seiner nächsten Umwandlungsprodukte. Wässerige Auszüge aus Blutflecken, die je 1 Jahr alt waren, lieferten mir den bekannten Violettstreifen sehr leicht. Ich konnte ihn mit dem neuen Gitterspektrographen unter Benutzung von Gitter II noch in einer Verdünnung von einem Teil Blut auf 5000 Teile Wasser bei nur 1 cm dicker Schicht durch das Spektrogramm nachweisen, bei größerer Schichtdicke natürlich in weit stärkerer Verdünnung. Ehe man dieses Verfahren für gerichtliche Zwecke empfehlen kann, müssen freilich noch entscheidende Versuche darüber angestellt werden, ob dieser Violettstreifen nur durch Blutfarbstoff und seine nächsten Umwandlungsprodukte hervorgerufen werden kann.

### Literatur.

1. H. Kayser, Handbuch der Spektroskopie, Leipzig, bei S. Hirzel.
2. Gamgee, On the Absorption of the Extreme Violett and Ultraviolett Rays of the Spektrum by Haemoglobin, its Compounds and Certain of its Derivatives. Zeitschrift f. Biologie, 1896, Bd. XXXIV, S. 505.
3. O. Schumm, Ein neues Spektroskop, Münch. med. Wochenschrift, 1907, Nr. 47.
4. F. Löwe, Ein Gitterspektroskop mit einer nach Wellenlängen geteilten Mikrometerschraube, Zeitschrift für Instrumentenkunde, 1908, Heft 9.
5. O. Schumm, Blutspektroskop, Mediz. Klinik, 1908.
6. K. Bürker, Ein einfaches Vergleichsspektroskop, Münch. med. Wochenschrift, 1908, Nr. 39.

7. Rost, Franz und Heise, Die Photographie des Blutspektrums, Medizinische Klinik, 1909, Nr. 7.

8. O. Schumm, Ein neues Bunsenspektroskop für die genauere Untersuchung der Absorptionsspektren von Flüssigkeiten, Diese Zeitschrift, 1909, Bd. LIX, H. 1.

9. O. Schumm, Klinische Spektroskopie, Jena 1909, bei G. Fischer.

10. Rost, Franz und Heise, Beiträge zur Photographie der Blutspektren, Berlin 1909, bei J. Springer.

11. H. und P. Krüss, Kolorimetrie und quantitative Spektralanalyse in ihrer Anwendung in der Chemie, Hamburg und Leipzig, bei L. Voss, 1909, II. Aufl. Dort auch die betr. ältere Literatur.

12. K. Bürker, Ein kleiner Universalspektralapparat, Diese Zeitschrift, 1909, Bd. LXIII, H. 4.

Vgl. hierzu O. Schumm, Zur Abwehr, Diese Zeitschrift, 1909, Bd. LXIV, H. 1.

13. O. Schumm, Über den Nachweis von Blutfarbstoff durch seinen an der Grenze des sichtbaren Violett liegenden Absorptionsstreifen, Diese Zeitschrift, 1909, Bd. LXIII, H. 6.

14. O. Schumm, Kurze Mitteilungen, 2. Zur Technik spektroskopischer Untersuchungen. Mitteilungen aus den Hamburger Staatskrankenanstalten, Bd. X, H. 15, S. 349.

15. K. Wind, Über die Chilisalpetervergiftung und den spektroskopischen Nachweis des Nitrits im Blute, Inaugural-Dissertation, 1910, Gießen, Verlag Fremdenblatt-Druckerei, Hamburg.

