

Ansäuern mit Essigsäure ein krystallinischer in Wasser schwer löslicher Niederschlag. Aus kochendem Wasser umkrystallisirt, bildet dieser Niederschlag kleine seidenglänzende Nadelchen, die für das saure Kalisalz der Allantoxansäure so charakteristisch sind. Die Kalibestimmung gab Resultate, die mit den für die Formel  $C_4H_2N_2O_4K$  berechneten stimmen.

0.4662 g Salz ergaben 0.2066  $K_2SO_4$ , was dem Procentgehalt von 19.8 g K entspricht, berechnet 20 pCt.

Um mich weiter zu überzeugen, dass ich das Salz der Allantoxansäure in Händen hatte, stellte ich daraus noch andere Salze derselben Säure dar (Baryum- und Bleisalze sind krystallinische nadelförmige in Wasser schwer lösliche Niederschläge) und erforschte das Verhalten des sauren Kalisalzes beim Kochen mit Wasser, wobei sich Kohlensäure, Biuret und Ameisensäure bildeten. Folglich lässt sich die Reaction der Grimaux'schen Verbindung (die man Allantoxainsäure nennen kann) mit Alkalien durch die folgende Gleichung ausdrücken:



Der Zusammenhang der Allantoxansäure mit Parabansäure resp. mit Oxalsäure wird noch durch die Umwandlung der Allantoxansäure in die Oxalsäure bestätigt. Früher habe ich gezeigt, dass allantoxansaures Kali beim Kochen mit Wasser sich in Biuret, Ameisensäure und Kohlensäure zersetzt. Wenn aber Allantoxansäure mit einem Ueberschuss von Kalihydratlösung gekocht wird, so entwickelt sich Ammoniak und aus der mit Essigsäure angesäuerten Lösung gelang es mir durch Chlorcalcium oxalsaures Calcium zu fällen.

	Gefunden	Berechnet
Ca	31.3	31.2 pCt.

Odessa, März 1885. Universitätslaboratorium.

### 193. Gerhard Krüss: Zur quantitativen Spectralanalyse.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 30. März.)

Die quantitative Spectralanalyse beruht bekanntlich darauf, dass in bestimmten Bezirken des Spectrums von Lösungen, deren Lichtabsorptionsverhältnisse bekannt sind, die Extinctionscoefficienten bestimmt und hieraus die entsprechenden Concentrationen der Lösungen

berechnet werden. Es ist hierzu erforderlich mittelst eines Spaltes, welcher sich im Beobachtungsfernrohr befindet, mittelst des Ocularspaltes schmale Regionen aus dem Spectrum abzugrenzen und dadurch nur einen Streifen möglichst homogenen Lichtes zum Versuche zu benutzen. Je geringer die Helligkeitsunterschiede innerhalb der einzelnen Theile dieses abgegrenzten Spectralbezirkes sind, desto genauer werden die Resultate, welche man auf dem Wege der quantitativen Spectralanalyse erhält.

Einerseits wird dieses dadurch begünstigt, dass man zu derartigen Bestimmungen nur solche Theile des Spectrums verwendet, in welchen die Absorption des Lichtes eine ziemlich gleichmässige ist, andererseits dadurch, dass man die Breite des Ocularspaltes möglichst gering wählt. Dieser Verschmälerung des Ocularspaltes ist jedoch dadurch eine Grenze gesetzt, dass das Auge bei der Bestimmung von Extinctionscoefficienten nicht mehr im Stande ist, die Helligkeit in der oberen mit derjenigen der unteren Hälfte des Spectrums genau vergleichen zu können, falls diese Region zu schmal gewählt ist. Es galt also, die geringste Breite des Ocularspaltes festzustellen, welche man noch anwenden darf, ohne dadurch der Genauigkeit in der Bestimmung der Extinctionscoefficienten Eintracht zu thun<sup>1)</sup>. Ausserdem wurde ich zu der Ermittlung dieser Grösse bei der Ausarbeitung einer in den nächsten Heften der Berichte zu veröffentlichenden Methode der »Prüfung organischer Verbindungen auf ihre Reinheit mittelst des Spectralapparates« gezwungen.

Zu diesem Zwecke wurden in einigen Spectralregionen<sup>2)</sup> verschiedener Breite d. h. verschiedener Weite des Ocularspaltes Helligkeitsmessungen vorgenommen, indem bei gleicher Beleuchtung beider Theile des Vierordt'schen Doppelspaltes der oberen Hälfte desselben eine Weite von 100 Einheiten — obere Messtrommel = 100 — gegeben und die untere Hälfte des Spaltes hierauf bis zur Beobachtung gleicher Helligkeit im oberen und unteren Theile des Spectrums durch Drehung der unteren Messtrommel verengt, beziehungsweise erweitert wurde.

<sup>1)</sup> Dieses ist bisher noch nicht geschehen, und berichtete auch K. Vierordt in seiner Schrift: »Die Anwendung des Spectralapparates u. s. w.«, Tübingen 1873, pag. 6 nur, dass er das Spectrum (H—H<sub>2</sub>) seines Apparates, dessen nähere Dimensionen er nicht angiebt, in 50 Regionen theile.

<sup>2)</sup> Mit  $\lambda$  und  $\lambda_1$  wird der optische Ort des linken und rechten Randes der zur Beobachtung benutzten Spectralregion bezeichnet werden, und zwar sind die diesen Stellen des Spectrums entsprechenden Wellenlängen in Milliontel eines Millimeters ausgedrückt und unter Zugrundelegung der Angström'schen Zahlen berechnet.

## I. Okularspaltweite = 80 Trommeltheile = 0.4208 mm.

Messungen	Stellung der oberen Messtrommel des Doppelspaltes bei den Messungen in beiden Regionen	Stellung der unteren Messtrommel des Doppelspaltes — durch Messung gefunden — in den Regionen	
		$\lambda$ 526.3 — $\lambda_1$ 516.7	$\lambda$ 575.8 — $\lambda_1$ 560.8
I.	100	100.1	99.6
II.	100	100.6	100.4
III.	100	99.3	100.6
IV.	100	100.6	100.6
V.	100	100.5	100.6
Mittel	100	100.2	100.4

## II. Okularspaltweite = 60 Trommeltheile = 0.3156 mm.

Messungen	Stellung der oberen Messtrommel des Doppelspaltes bei den Messungen in beiden Regionen	Stellung der unteren Messtrommel des Doppelspaltes — durch Messung gefunden — in den Regionen	
		$\lambda$ 526.3 — $\lambda_1$ 519.1	$\lambda$ 575.8 — $\lambda_1$ 564.2
I.	100	99.4	99.7
II.	100	100.3	100.0
III.	100	100.6	100.0
IV.	100	100.4	100.3
V.	100	100.9	100.3
Mittel	100	100.3	100.1

## III. Okularspaltweite = 50 Trommeltheile = 0.263 mm.

Messungen	Stellung der oberen Messtrommel des Doppelspaltes bei den Messungen in beiden Regionen	Stellung der unteren Messtrommel des Doppelspaltes — durch Messung gefunden — in den Regionen	
		$\lambda$ 526.3 — $\lambda_1$ 520.3	$\lambda$ 575.8 — $\lambda_1$ 565.9
I.	100	99.4	99.9
II.	100	99.7	99.4
III.	100	99.3	100.2
IV.	100	100.8	101.1
V.	100	99.2	100.8
Mittel	100	99.7	100.3

## IV. Okularspaltweite = 40 Trommeltheile = 0.2104 mm.

Messungen	Stellung der oberen Messtrommel des Doppelspaltes bei den Messungen in beiden Regionen	Stellung der unteren Messtrommel des Doppelspaltes — durch Messung gefunden — in den Regionen	
		$\lambda$ 526.3 — $\lambda_1$ 521.5	$\lambda$ 575.8 — $\lambda_1$ 567.6
I.	100	100.7	99.3
II.	100	98.6	98.9
III.	100	98.4	101.8
IV.	100	101.6	101.0
V.	100	101.0	98.2
Mittel	100	100.1	99.8

Aus den angeführten Messungen geht hervor, dass bei einer Breite meines Okularspaltes unterhalb 50 Trommeltheilen = 0.263 mm die einzelnen Bestimmungen unter einander grössere Differenzen zu zeigen beginnen, wenn auch das Mittel aus mehreren Messungen immerhin noch keine falschen Resultate liefert. Zu gleicher Zeit wird bei diesen geringen Spaltbreiten die Anstrengung und dadurch Ermüdung des Auges eine zu grosse, weshalb ich die Breite von 0.263 mm als die kleinste noch verwendbare Breite meines Okularspaltes betrachten musste.

Um aus dieser Zahl eine für quantitative Bestimmungen allgemein gültige constante Grösse zu gewinnen, bemerke ich, dass dem Okular meines Beobachtungsfernrohres eine Vergrösserung von 13.4<sup>1)</sup> zukommt, die Spaltweite von 0.263 mm für das Auge also eine Spectralregion von einer Breite von 3.524 mm abgrenzte. Ich schlage also die Grösse

$$\frac{3.524}{v^2)} = C$$

als diejenige constante Breite — in Millimetern ausgedrückt — für die Oeffnung des Okularspaltes vor, welche bei quantitativen chemischen Analysen unter Anwendung des Spectralapparates, sowie bei Untersuchungen nach der später zu beschreibenden Methode zur Prüfung der Reinheit gefärbter Verbindungen, zu wählen ist.

<sup>1)</sup> Die kleinste deutliche Sehweite des Auges gleich 25 cm gesetzt.

<sup>2)</sup> v bedeutet die Vergrösserung des am Beobachtungsfernrohr befindlichen Okulars.