

Kalium- (Natrium)-kupfersulfuret-



Aus Obigem geht also wohl hervor, dass Schneider nicht immer seine Reductionsversuche bis zur Gewichtsconstanz der Reductionsrückstände fortsetzte, er führt dieses wenigstens auch an keiner Stelle seiner umfangreichen Untersuchungen über Sulfosalze an. Wir können deshalb unser Wissen über das Verhalten der Sulfosalze im Wasserstoffstromen dahin zusammenfassen, dass die Sulfoäuren in Sulfosalzen durch Wasserstoff ebensoweit reducirt werden können, als wenn sie allein der Einwirkung dieses Gases unterworfen werden.

Bleibt die Sulfosäure im Wasserstoffstromen unverändert, so ist dieses auch bei ihren Sulfosalzen der Fall. — Beispiele: $\text{K}_2\text{S} \cdot 3\text{ZnS}$, $\text{K}_2\text{S} \cdot 3\text{CdS}$ u. s. w. Wird das saure Sulfid im Wasserstoffstromen an und für sich schon zu Metall reducirt, so geschieht dasselbe, falls dieses mit einer Sulfobasis zu einem Sulfosalze vereinigt ist. — Beispiele: K_2MoS_4 , $\text{K}_2\text{Ti}_2\text{S}_4$, $\text{K}_2\text{Bi}_2\text{S}_4$ u. s. w. Wird schliesslich die Sulfosäure durch Wasserstoff nur zu einem niederen, im Wasserstoffstromen beständigen Sulfid reducirt, so entsteht bei Reduction der entsprechenden Sulfosalze ebenfalls dieses niedere Sulfid oder Sulfosalze desselben, falls es selbst noch die Eigenschaften einer Sulfosäure besitzt. — Beispiele: $\text{K}_2\text{S} \cdot 3\text{Cu}_2\text{S} \{ \text{Cu}_2\text{S}_2$, $\text{K}_2\text{S} \cdot \text{Fe}_2\text{S}_3$.

576. Gerhard Krüss: Ueber einen Universalspectralapparat für qualitative und quantitative chemische Analyse.

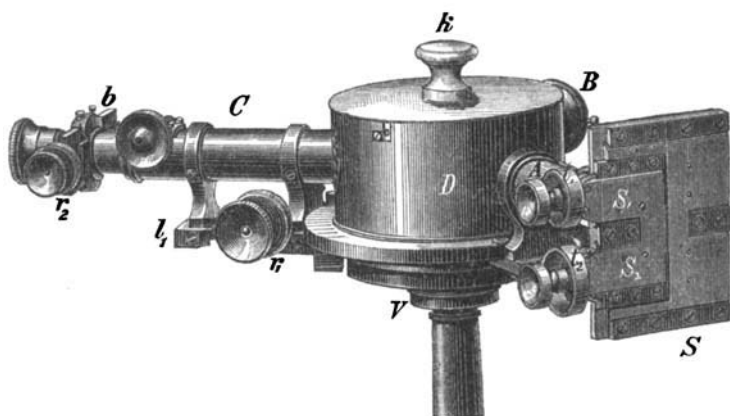
[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 23. October; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor mehreren Jahren liess ich mir für spectralanalytische Untersuchungen einen Apparat anfertigen, dessen Construction in vielen Punkten von den bisher üblichen Formen abwich. Dieselbe ermöglichte es, mit ein und demselben Instrumente qualitative, wie quantitative Untersuchungen jeder Art, sowie Messungen, deren Genauigkeit nicht weit hinter guten goniometrischen Bestimmungen zurückblieben,

vorzunehmen; der Apparat leistete Alles, was für chemische, sowie für chemisch-physikalische Untersuchungen wünschenswerth erschien. Es erging damals wiederholt die Anfrage an mich, mit welchen instrumentellen Hilfsmitteln die von mir veröffentlichten spectralanalytischen Untersuchungen¹⁾ vorgenommen wurden; darauf hin kamen nach privater Mittheilung schon verschiedene Apparate dieser Construction in Laboratorien zur Einführung. Da nun im letzten Jahre abermals wiederholt Aufforderungen an mich ergingen, die Construction meines Apparates zu beschreiben, so sei hierüber in Kürze Folgendes an diesem Orte mitgetheilt, da ich glaube, dass die Anwendung dieses Apparates vor Allem dem Chemiker bei der Analyse anorganischer wie organischer Körper manchen Vortheil bietet; ausserdem ist das Arbeiten mit diesem Apparat ein sehr einfaches.

Die Construction desselben ist im Grunde diejenige von Bunsen und Kirchhoff, es ist jedoch eine Reihe von Verbesserungen angebracht, um ihn in den verschiedensten Gebieten chemischer Untersuchung anwendungsfähig zu machen. Ich glaube diesen Apparat deshalb als *Universalspectralapparat* bezeichnen zu dürfen, denn er kann ebenso bequem und sicher zu einfachen Beobachtungen, wie zu genauen Messungen, zu qualitativen, wie zu quantitativen Analysen benutzt werden.²⁾



Wie aus Fig. 1 ersichtlich, besitzt der Apparat Collimator-, Skalen- und Beobachtungrohr (A, B und C). Das zur Aufnahme der Eintrittspalte dienende Collimatorrohr besitzt keinen Auszug; es bleibt hierdurch dem Beobachter das häufige Einstellen des Spaltes

¹⁾ Diese Berichte XV, 1243; XVI, 2051; XVII, 2732; XVIII, 983; XVIII, 1426; XVIII, 1580; XVIII, 2586.

²⁾ Derselbe stammt aus dem optischen Institut von A. Krüss in Hamburg.

erspart, da bei der Herstellung des Apparates schon Sorge getragen ist, dass nach Anziehung einer den Spalt festhaltenden Klemmschraube die Schneiden des Spaltes genau im Brennpunkte des Objectives und parallel der brechenden Kante des Prismas eintreten. Man hat also nicht nöthig, vor Beginn des Arbeitens jedes Mal die richtige Einstellung des Spaltes erst zu suchen, und ist sicher, dass diese Einstellung immer genau dieselbe ist, dass sie nicht durch unberufene Hände gestört werden kann.

Es können zwei verschiedene Spalte eingesetzt werden, ein einfacher für qualitative Analysen, ein Doppelspalt zu quantitativen Untersuchungen; beide öffnen sich symmetrisch zur optischen Axe¹⁾. Letzteres hat den Vortheil, dass sämtliche Erscheinungen im Spectrum bei verschiedenen Spaltweiten die nämliche mittlere Lage beibehalten, während sie sich bei einseitiger Oeffnung des Spaltes einseitig verbreitern; speciell bei allen quantitativen Arbeiten nach der Vierordt'schen Methode wird dieselbe erst hierdurch vollkommen einwurfsfrei.

Der einfache Spalt ist mit einem Vergleichsprisma versehen, welches fortgeschlagen werden kann. Die Schneiden dieses Spaltes bestehen aus Platin und sind dadurch sehr wenig äußeren Einflüssen unterworfen, also im hohen Grade unveränderlich, so dass mein Spalt nach siebenjähriger Benutzung, auch nach häufiger Untersuchung von Funkenspectren²⁾, noch vollkommen gebrauchsfähig ist. Die Schneiden sind sehr fein und glatt geschliffen; man kann sie mit Hilfe einer Mikrometerschraube so weit einander nähern, dass bei Anwendung nur eines schwach zerstreuenden Prismas von 60° schon die *D*-Linie deutlich doppelt erscheint. Die Weite dieses Spaltes kann durch eine mit der Mikrometerschraube verbundene getheilte Trommel gemessen werden, so dass man jederzeit weiss, bei welcher Spaltweite eine Erscheinung sichtbar war.

Für quantitative Analysen kann der einfache Spalt durch einen symmetrischen Doppelspalt *S* ersetzt werden. Jede Hälfte desselben, s_1 und s_2 , ist durch eine Mikrometerschraube von 0.2 mm Ganghöhe mit getheilter Trommel t_1 und t_2 beweglich; auch die Schneiden dieses Spaltes sind möglichst genau und vollkommen geschliffen³⁾. Der hier-

¹⁾ H. Krüss: Zeitschr. f. analyt. Chem. XXI, 182.

²⁾ ohne dass nach Bunsen zum Schutze Glimmerplättchen vor den Spalt gelegt oder andere Schutzmassregeln angewandt wurden.

³⁾ Dass die Technik auch in dieser Richtung nicht zu unterschätzende Fortschritte gemacht hat, ist daraus ersichtlich, dass K. Vierordt vor 13 Jahren mittheilte, es sei ihm nicht möglich, bei einer geringeren Spaltbreite als 10 bis 15 Trommeltheilen (= 10 bis 15 Hundertstel von 0.2 mm) zu arbeiten,

durch gewährte Vortheil besteht nicht nur darin, dass jede Messung überhaupt genauer wird, sondern dass man auch mit stärkeren Concentrationen als nach Vierordt arbeiten kann, ohne dass man der lästigen Aushilfe durch Rauchgläser bedarf. ¹⁾)

Ferner besitzt der Apparat zwei Prismen von verschiedener Dispersion. Man kann das eine Mal eine grosse Ausdehnung des Spectrums benutzen müssen, wenn es sich um möglichst genaue Untersuchungen handelt, das andere Mal, wie zum Auffinden bestimmter Erscheinungen, eine geringe Zerstreuung wünschen. Das eine Prisma ist ein einfaches Flintglasprisma von 60° — Zerstreuung $A - H_2 = 4^\circ 18'$, — das andere ein sogenanntes Rutherford-Prisma — Zerstreuung $A - H_2 = 8^\circ 2'$ —. Die Prismen stehen in Einschnitten innerhalb der lichtdicht schliessenden Kapsel *D* und werden in ihrer Stellung auf das Minimum der Ablenkung durch den Druck einer unterhalb des Knopfes *K* befindlichen Feder festgehalten. Durch eine einfache Vorrichtung kann bei Bewegung des Beobachtungsfernrohres gleichzeitig automatisch die Einstellung jedes der beiden Prismen in das Minimum der Ablenkung für jede beobachtete Spectralregion bewirkt werden ²⁾).

Das Scalenrohr *B* trägt genau im Brennpunkte seines Objectives die photographirte Scala fest angebracht und durch keinen Auszug verrückbar; die Stellung des Rohres ist am Prismentische fixirt. Die Scala ist ferner so eingestellt, dass die Mitte der *D*-Linien genau mit dem Theilstrich 100 zusammenfällt (wie bei Lecoq) ³⁾ Ich möchte den Theilstrich 100 hierfür ganz besonders empfehlen wegen der leichten Reducirung der verschiedenen Angaben aufeinander, besonders aber wegen der leichteren Reducirbarkeit der Scalentheile auf die Kirchhoff-Hoffmann'sche Scala ⁴⁾, in welcher *D* nahezu auf 1000 fällt; es ist diese Scala gerade in neuerer Zeit von höherer Bedeutung für die Praxis durch die genaue Bestimmung der zu ihren Werthen gehörigen Wellenlängen von Hasselberg ⁵⁾ geworden. Weniger praktisch erscheint es mir nach H. W. Vogel ⁶⁾ die *D*-Linie auf *O* der

da sonst die horizontalen Streifen im Spectrum, herrührend von Unebenheiten der Spaltränder, im hohen Grade störend werden; bei meinen Doppelspalten kann ich dagegen die Schneiden bis auf 1—2 Trommeltheile schliessen, ohne überhaupt Querstreifen zu sehen.

¹⁾ Je stärker die Concentration, um so weniger fallen die Beobachtungsfehler in's Gewicht.

²⁾ H. Krüss, Zeitschr. f. Instr.-Kunde V, 181.

³⁾ Spectres lumineux, Paris 1874.

⁴⁾ Monatsberichte d. Berl. Akad. 1861, 63.

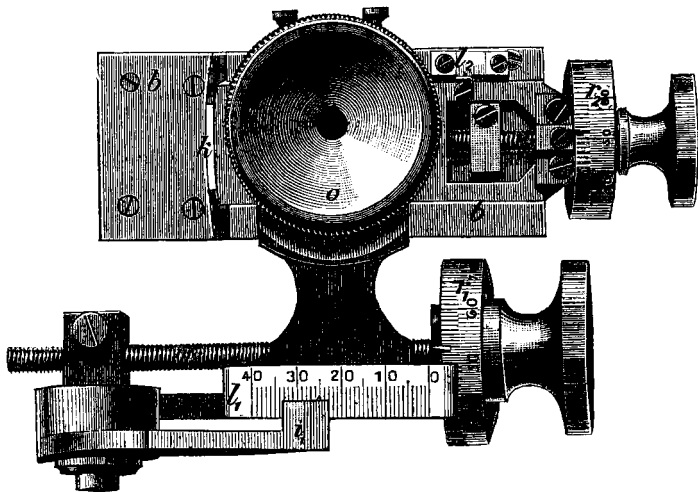
⁵⁾ Bull. de l'Acad. Imp. d. Sect. St. Petersburg. 1878.

⁶⁾ Prakt. Spectralanalyse, 44 und 51.

Scala zu stellen und nach dem weniger brechbaren Ende des Spectrums hin negative, nach dem anderen positive Vorzeichen vor die Scalentheile zu setzen; die Aufschreibungen werden complicirter und geben leichter durch eventuelle Zeichenfehler zu Irrthümern Veranlassung. Ferner heisst es an verschiedenen Orten¹⁾, man stelle die *D*-Linie nach Bunsen auf den Theilstrich 50. Demgegenüber verdient wohl hervorgehoben zu werden, dass Bunsen ursprünglich den 100-Strich benutzte²⁾, so dass also die Meinung, Bunsen habe den 50-Strich für die *D*-Linie erwählt, eine irrige ist.

Ich führte obige Thatsachen besonders deshalb auf, weil es mir zur besseren Vergleichbarkeit der Angaben verschiedener Autoren sehr erwünscht erscheint, eine einheitliche Stellung der *D*-Linie zu wählen, und glaube ich, dass wir nach Obigem wohl den Theilstrich 100 als den geeignetsten für die Linie *D* halten dürfen.³⁾

Das Beobachtungsfernrohr *C* besitzt eine ungefähr siebenmalige Vergrösserung; mit Rücksicht auf quantitative Untersuchungen ist es nicht günstig, eine stärkere Vergrösserung anzuwenden, da sonst im Verhältniss zur Steigerung derselben eine zu grosse Abnahme der Helligkeit stattfindet. Den wichtigsten Theil des Beobachtungsfernrohres bilden die an demselben befindlichen Messvorrichtungen; dieselben sind deshalb in Figur 2 gesondert dargestellt.



¹⁾ H. W. Vogel, l. c. H. Kayser, Spectralanalyse, 41.

²⁾ Pogg. Ann. 113, 377.

³⁾ Sehr erwünscht wäre es allerdings, wenn bei Publicationen die Angaben nach Scalentheilen allgemein durch die von Wellenlängen ersetzt würden.

Eine Mikrometerschraube m_1 , mit getheilter Trommel r_1 , bewegt das Fernrohr C mit seinem Träger und dem im Fernrohr befindlichen Fadenkreuz um die verticale Axe V (Fig. 1) des Instrumentes. Die ganzen Umdrehungen dieser Schraube sind an einer Theilung l_1 , mit Hülfe des Index i_1 , abzulesen; die Theilung befindet sich an der Stirnseite des Trägers, also auf einer verticalen Cylinderfläche, dicht unter dem Ocular o . Das Auge kann die Einrichtung vom Beobachtungsstande aus mit Leichtigkeit übersehen, sie ist deshalb bequemer als die bei anderen Instrumenten häufig horizontal auf dem Rande des Prismenstückes angebrachten Theilungen.

Ausserdem ist das Fadenkreuz noch durch eine Mikrometerschraube m_2 mit getheilter Trommel r_2 , deren ganze Umdrehungen an der Theilung l_2 zu erkennen sind, für sich allein beweglich. Hierdurch sind sehr feine Messungen im Spectrum möglich. Da ausserdem das Verhältniss der Ganghöhen beider Mikrometerschrauben zu einander, sowie zu den Intervallen der Scala bekannt ist, so können die Resultate der einen Messvorrichtung durch diejenigen mittelst zweier anderer controllirt und dadurch Irrthümer durch constante Beobachtungsfehler ausgeschlossen werden. Die geringsten Abstände, welche im blauen Theile des Spectrums durch obige Vorrichtungen an meinem Apparat noch abgelesen werden können, entsprechen Lichtarten von 0.000 000 000 015 mm Differenz der Wellenlänge.

Das Fadenkreuz bewegt sich in einem Schieber b , welcher sich in der Focalebene des Oculars befindet. In diesem Ocularschieber befindet sich zugleich ein Vierordt'scher Ocularspalt k , welcher zum Abblenden der nicht benutzten Theile des Spectrums bei quantitativen Analysen dient, dessen Anwendung ausserdem bei Beobachtung lichtschwacher Erscheinungen sehr nützlich ist. Es gelang mir auf diese Weise in einigen Spectren mehrere bisher nicht beobachtete lichtschwache Linien zu finden. Die Weite dieses Spaltes kann mit derselben Mikrometerschraube m_2 gemessen werden, welche das Fadenkreuz bewegt. Ferner ist die Einrichtung getroffen, dass nach Durchschieben des Schiebers b , wobei der Spalt k in das Gesichtsfeld tritt und das Fadenkreuz rechts vom Ocular hervorsteht, die feste Kante des Ocularspaltes genau denselben Punkt durchschneidet, welchen vorher die Mitte des Fadenkreuzes traf. Es ist hierdurch der Vierordt'sche Ocularspalt durch eine vollständigere und bequemere Messvorrichtung ersetzt, welche ausserdem noch den Vortheil der leichteren Reducirbarkeit der Messungen auf einander bietet.

Für gewöhnliche qualitative Arbeiten wird man das 60° Prisma, den einfachen, symmetrischen Spalt und die Scala verwenden. Trotzdem feinere Messvorrichtungen am Beobachtungsfernrohre vorhanden sind, kann man die Scala nicht vollständig entbehren, da sie vorzügliche Dienste bei der Beobachtung vorübergehend auftauchender

Erscheinungen, wie bei der Untersuchung von Funkenspectren, leistet; sie darf deshalb an einem Universalspectralapparat nicht fehlen.

Zu allen genaueren qualitativen Messungen von Emissions- und Absorptionerscheinungen wird man sich der Mikrometerschrauben bei gleichzeitiger eventueller Ersetzung des 60° Prismas durch das Rutherfordprisma mit Vortheil bedienen. Der Ocularspalt findet ebenfalls bei allen genauen Messungen, sowie bei Beobachtung lichtschwacher Erscheinungen Anwendung.

Durch Ersetzung des einfachen Spaltes durch den symmetrischen Doppelspalt wird der Apparat zur Ausführung jeder Art quantitativer Spectralanalysen geeignet. Bei Anwendung der ursprünglich von Vierordt angegebenen Methode geschah die Oeffnung des Doppelspaltes unsymmetrisch zur optischen Axe, so dass im Beobachtungsfernrohre Strahlen verschiedener Wellenlängen zum Vergleich kamen. Der hierdurch hervorgerufene Fehler nahm in manchen Fällen eine erhebliche Grösse an; sein Vorhandensein war der Grund, weshalb Glan und Hüfner andere Mittel der Lichtschwächung suchten und die Polarisationspectrophotometer construirten. Dieser Fehler wird jedoch vollkommen compensirt, wenn die Oeffnung des Spaltes symmetrisch zur optischen Axe erfolgt, die Vierordt'sche Methode ist hierdurch einwurfsfrei geworden. Ich möchte dieses hervorheben, weil die Vierordt'sche Methode im Vergleich zu der Polarisationspectrophotometrie in fast allen Lehrbüchern der Spectralanalyse stiefmütterlich behandelt, letztere der ersteren oft vorgezogen wird. Meiner Ansicht nach zeichnet sich die vervollkommnete Vierordt'sche Methode sogar vortheilhaft vor den von Glan und Hüfner angegebenen Methoden aus. Bei Anwendung letzterer ist die Genauigkeit der Resultate nämlich ausser von der Exactheit der Messvorrichtungen auch noch von derjenigen der Polarisationsprismen abhängig. Ferner absorbiren diese Polarisationsprismen eine beträchtliche Lichtmenge, was sich hauptsächlich in den lichtschwächeren Theilen des Spectrums unangenehm fühlbar macht. Es muss demzufolge der Eintrittspalte eine grössere Breite gegeben oder mit geringeren Concentrationen gearbeitet werden, wodurch die Genauigkeit der Messungsergebnisse erheblich beeinträchtigt wird. Endlich besitzen die Polarisationsapparate den Nachtheil, dass sie nur zu dem einen Zweck der quantitativen Analyse gebraucht werden können, da die mit Mühe richtig justirten Polarisationsvorrichtungen nicht so ohne Weiteres entfernt und wieder angebracht werden können.