

Mittheilungen.

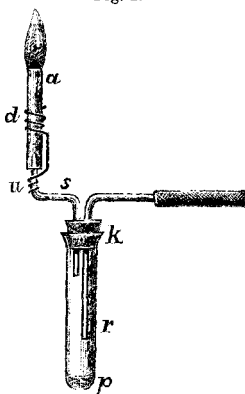
373. H. W. Vogel: Spectroskopische Notizen.

(Eingegangen am 14. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

1. Der Leuchtgasverflüchtiger. Bekanntlich benutzt man bei spectroscopischen Untersuchungen zum Verflüchtigen von Schwermetallchloriden nach A. Mitscherlich's¹⁾ Vorgang den Wasserstoffstrom, indem man denselben über eine erhitzte, mit dem Metallchlorid gefüllte Kugel streichen lässt und dann entzündet. Die Flamme giebt dann das Spectrum des Chlorids (wie beim Kupfer) oder aber das des Oxyds (wie beim Blei und Mangan) in ausgezeichneter Weise. Die Benutzung des Wasserstoffstroms ist jedoch selbst bei Anwendung eines Kipp'schen Apparates an eine beschränkte Zeit gebunden und reicht selbst für eine zweistündige Experimentirzeit nur schwer aus. Ferner ist die Anwendung der Kugelhöhen unbequem, indem das Füllen nicht so leicht von Statten geht.

Ich bediene mich deshalb seit einem Jahre für meine länger dauernden Spectralversuche eines Apparates, der die Anwendung von Leuchtgas erlaubt. Das Leuchtgas wird durch einen doppelt durchbohrten Stopfen *k* (Fig. 1) in ein Reagenrohr *r* eingeführt, strömt hier über die erhitzte Probe *p* und tritt durch das zweimal gebogene und zu einer Spitze ausgezogene Rohr *s* heraus. Hier würde es angezündet mit leuchtender Flamme verbrennen, welche ein störendes continuirliches Spectrum liefert. Um diese Flamme zu »entleuchten«, dient eine Vorrichtung, wie ich sie schon vor 28 Jahren als »leicht aus Glas zu construiren den Bunsenbrenner« beschrieb²⁾. Ein Glasrohr *a* etwa 57 mm weit und 10 cm lang, wird über die Spitze von *s* gestülpt mit Hilfe eines Drahtes *d*, der oben zu einer breiten, unten bei *u* zu einer engen Spirale ausgezogen ist, so dass die Röhren *a* und *s* federnd umschlossen werden. Man kann dann leicht durch Heben und Senken von *a* den Luftzufuss regeln, bis die Flamme völlig »entleuchtet« ist. Ist die Spitze von *s* breiter, so braucht man auch ein entsprechend breiteres Rohr für *a*.

Fig. 1.



¹⁾ Poggendorff's Annalen 122, 420.

²⁾ Poggendorff's Annalen 111, 634.

Erhitzt man die Probe *p*, nachdem die Flamme ordentlich eingestellt ist, so färbt sich letztere alsbald und zwar je nach dem beigemischtem Chlorid verschieden.

Die Färbung hält lange an und ist mit sehr geringem Materialverlust verbunden. Kostbare Chloride wie Goldchlorid lassen sich in dieser Weise ohne sonderlichen Stoffverlust viertelstundenlang beobachten. Die Spectren, die man erhält, sind viel schöner als die in der Bunsenflamme durch am Platindraht eingeführte Proben erzeugten. Ich habe diesen Apparat »Leuchtgasverflüchtiger« genannt, im Gegensatz zum »Wasserstoffverflüchtiger«. Der letztere wird freilich nicht völlig durch ersteren ersetzt; denn für alle Verflüchtigungen, wo es auf Färbung des Innenkegels ankommt (Zinn, Phosphor, Silicium u. s. w.), ist die heissere und engere Wasserstoffflamme von viel besserer Wirkung als die breite Gasflamme. Für Beobachtungen von Mangan, Kupfer-, Blei-, Gold- und Wismuthchlorid, Chromoxychlorid leistet aber der Leuchtgasverflüchtiger vortreffliche Dienste. Am besten nimmt man Reagensröhren von schwer schmelzbarem Glase, die sich nach Reinigung wiederholt benutzen lassen.

2. Nachweis von Chromaten durch Spectralanalyse. Für Chromidsalze gewährt die Absorptionsspectralanalyse vortreffliche Erkennungszeichen¹⁾, weniger gute für Chromate. Hier bleibt die gelbe Farbe der löslichen Chromate das charakteristische Kennzeichen. Dieses lässt jedoch im Stich, falls noch andere färbende Stoffe (Ferridsalze u. s. w.) gegenwärtig sind. In solchem Falle gewährt die Ueberführung in Chromoxychlorid (CrO_2Cl_2) ein vortreffliches Kennzeichen.

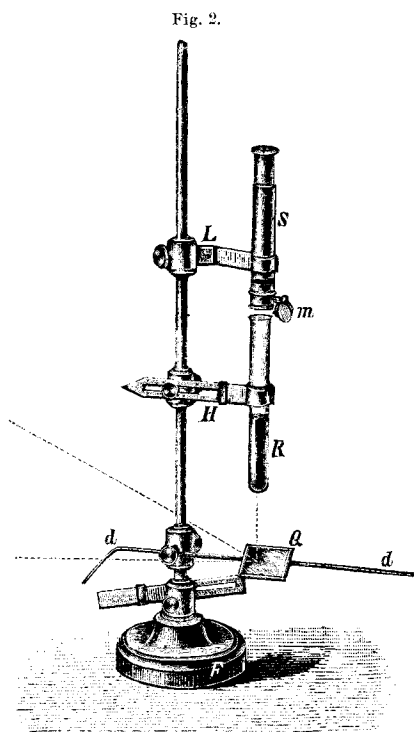
Chromoxychlorid giebt einen braunen Dampf, sehr ähnlich Untersalpetersäure, jedoch ohne Absorptionslinien. Mit Wasserstoff oder aber Leuchtgas im oben gedachten Verflüchtiger verbrannt, giebt es eine violette Flammenfärbung (nicht unähnlich Kalium) und zahlreiche bereits von Reynolds beobachtete, leuchtende Bänder (Philosoph. Magazine, Juli 1871), deren hellste Seite nach Blau hin liegt. Die wichtigsten derselben zeigen sich in meinem Spectralapparat (welcher K_α bei -23 , Li_α bei -18 , Na auf 0 , Tl bei $+18.25$ und Sr_δ bei $+57$ zeigt) mit ihrer hellsten, stärker brechbaren Seite bei -12.5 , -4.5 , $+2.5$, $+10$, $+24$. Sie erlauben eine Erkennung der Chromsäure mit grosser Sicherheit selbst bei Gegenwart von nur 1 mg Substanz. Andere durch Leuchtgas zu verflüchtigende Stoffe wie: CuCl_2 , PbCl_2 u. s. w. stören hierbei nicht, da sie erst in höherer Temperatur verdampfen. Auch die Gegenwart von NO_2 , HCl , NO_2H ist ohne Nachtheil. Zur Anstellung des Versuchs erhitzt man die Probe im Reagensrohr des Verflüchtigers (s. o.) zunächst mit einer

¹⁾ Siehe des Verfassers praktische Spectralanalyse irdischer Stoffe, I. Aufl., pag. 241. II. Aufl. (Berlin bei Oppenheim) pag. 253.

Prise Kochsalz bis zum Zusammenfritten, verjagt die im Obertheil der Röhre sich condensirende störende Feuchtigkeit durch Erhitzen und Einblasen von Luft, giesst dann $\frac{1}{2}$ ccm Schwefelsäure auf, lässt Leuchtgas durchströmen und entzündet dasselbe. Bei leichtem Erwärmen der Probe steigen dann braune Dämpfe auf. Die Flamme färbt sich violettroth und zeigt dann die erwähnten Linien, welche man am bequemsten mit dem vorher eingestellten Taschenspectroskop beobachtet. Bei 1 mg Substanz zeigt sich das Spectrum nur wenige Secunden.

3. Beobachtung langer Flüssigkeitsschichten in Reagenröhren. Bekanntlich wächst die Absorption einer Lösung mit dem Gehalt an absorbirender Substanz oder aber mit der Dicke der Flüssigkeitsschicht, welche das Licht durchstrahlt, ehe es ins Spectroskop gelangt. Bei schwach absorbirenden Flüssigkeiten (Wasser, Alkohol, Eisessig, Ammoniak) muss man deshalb Flüssigkeitsschichten von 2 bis 3 m Dicke anwenden, um die Absorptionsstreifen zu sehen (Schönn). Bei Farbstofflösungen begnügt man sich zumeist mit Flüssigkeitsschichten von 1 bis 2 cm Dicke.

Die schwächer färbenden Chromidsalze lassen sich bei solcher Dicke nur in Lösungen von mindestens $1\frac{1}{2}$ pCt. Stärke entdecken. Ich schlug deshalb bei Beschreibung meines Universalspectroskops in diesen Berichten vor, schwach gefärbte Lösungen in der Art zu beobachten, dass man senkrecht durch die in einem Reagensglase befindliche 10 bis 20 cm hohe Flüssigkeitssäule hindurch sieht¹⁾. Bei diesen Beobachtungen stört jedoch der Umstand, dass der kugelförmig gekrümmte Boden des Reagensglases mit der eingeschlossenen Flüssigkeit eine optische Linse bildet, welche die parallel von dem Spiegel *Q* senkrecht in das Glas *R* reflectirten Strahlen (Fig. 2) in einem Brennpunkt innerhalb der Flüssig-



¹⁾ Diese Berichte VIII, 1534.

keit vereinigt und dann zu Wandreflexen Veranlassung giebt, so dass nur ein Theil der Strahlen direct ins Spectroskop gelangt.

Diesem Uebelstand kann man durch folgende sehr einfache Vorrichtung abhelfen:

Man nimmt ein Reagenrohr R' , welches etwas breiter ist als dasjenige, welches die Probe enthält R'' , so dass letzteres sich in ersterem mit sanfter Reibung verschieben lässt (Fig. 3). In das äussere Glas giesst man etwas Wasser, so dass dieses auf dem Boden



des Glases eine planconvexe Linse bildet. Dann setzt man das andere Rohr R'' ein und spannt das Ganze in den Apparat, Fig. 2, dreht den Spiegel Q , Fig. 2, bis Himmelslicht senkrecht in das Glas R' fällt und schiebt dann das andere Glas R'' innerhalb R' auf oder abwärts, bis man einen Punkt trifft, bei welchem dem über R'' befindlichen Auge das aus dem Glase kommende Licht am hellsten erscheint. Dann stellt man das Spectroskop S , Fig. 2, ein.

Durch Anwendung von Flüssigkeitsschichten von 16 cm Höhe ist man im Stande, die Chromidreaction noch bei einem Gehalt von 1.5 pro mille wahrzunehmen. Entsprechend können dadurch andere Absorptionsspectralreactionen erheblich in ihrer Empfindlichkeit gesteigert werden. So giebt z. B. die spektroskopische Blutprobe auf Kohlenoxydgas, welche ich zuerst in diesen Berichten X, 792 publicirte, in der von Hempel und Wolff verbesserten Methode bei 1 cm Schichtdicke noch einen Gehalt von 0.05 pCt. Kohlenoxyd an. Bei einer fünfmal längeren Flüssigkeitsschicht aber einen Gehalt von 0.01 pCt., welcher die von Gruber festgesetzte Schädlichkeitsgrenze für Kohlenoxyd noch um 0.015 überschreitet.

Berlin, im Juni 1888.

374. G. T. Hartshorn und C. Loring Jackson: Ueber Anilintrisulfosäure.

(Eingegangen am 30. Mai.)

Vor einiger Zeit hat der Eine von uns in Gemeinschaft mit John F. Wing eine Methode zur Darstellung von Benzoltrisulfosäure publicirt, welche auf der Einwirkung von schwefelsaurem Kali und gewöhnlicher Schwefelsäure auf Benzolmonosulfosäure in offenen Gefässen beruht. Im Verfolg unserer Untersuchungen, welche wir an-