hiervon die oben gefundenen 6,5 Grm. Phosphorsäure ab, so bleiben 6,5 Grm. Kali, welche ihrerseits von derjenigen Menge in Abzug gebracht werden, die in 80 Grm. ursprünglich angewandter Lösung enthalten war. Es resultirt nun für die Kaliabsorption $8 - 6,5 = 1,5$ Grm. Kali.

Ueber quantitative Bestimmung des Lithiums mit dem Spectral-Apparat.

Von

H. Ballmann.

In Comptes rend. **78**, 1022 (diese Zeitschr. **13**, 314) ist von Truchot eine Methode angegeben, den Lithiumgehalt einer Lösung durch Vergleichung der Intensität und Dauer der Linie Li_α mit Lösungen von verschiedenem bekannten Gehalt zu bestimmen.

Mit Untersuchung verschiedener thierischer Flüssigkeiten auf die Menge des Lithiums beschäftigt, sah ich mich nach einer Methode um, die geeignet wäre für quantitative Bestimmungen zu dienen. Ich prüfte darum den von Truchot vorgeschlagenen Weg, gelangte aber zur Ueberzeugung, dass die Methode unverlässlich und mit grössern Fehlern behaftet ist, als sie vom Verfasser angegeben werden.

Die Vergleichung der Intensitäten kann zum Zweck einer nur einigermaassen brauchbaren Bestimmung nicht benutzt werden, weil die Eindrücke nach einander, somit nur aus der Erinnerung vergleichbar sind, so dass nur bei grossen Differenzen im Lithiumgehalt der Unterschied der Intensitäten mit Sicherheit festzustellen ist. Die gleichzeitige (direkte) Vergleichung mit einem andern Lithiumspectrum scheitert an der Schwierigkeit, eine Einrichtung zu treffen, dass die beiden über einander erscheinenden Linien (α) in demselben Momente in ihrer höchsten, für die Vergleichung bestgeeigneten Intensität aufglühn.

Auch die Dauer der Lichtemission ist kein verlässliches Maass, indem dieselbe, wie mich zahlreiche, sehr sorgfältig ausgeführte Vergleiche überzeugten, oft sogar bei derselben Lösung verschieden ausfällt.

Zu befriedigenderen Resultaten gelangt man nach der in Nachstehendem von mir beschriebenen Extinctionsmethode, die ich im Laboratorium des Herrn Prof. K. B. Hofmann auszuführen Gelegenheit fand.

Die Methode beruht auf dem Verschwinden der Linie Li_α bei einer gewissen für dieselbe Lithiummenge ziemlich gleich bleibenden und durch den Versuch leicht zu ermittelnden Verdünnung. — Wird nämlich eine Lösung von Lithiumchlorid nach und nach mit gemessenen Mengen Wasser verdünnt, so erlischt schliesslich bei einer gewissen Grenze Li_α im Spectralapparat. Theoretisch sollte diese Grenze bei derselben Lithiummenge und dem gleichen Wassergehalt constant bleiben, in der That schwankt sie aber, obgleich innerhalb geringer Breite. — Hat man einmal die Grenzlösung, bei der die Linie α erlischt, für eine bestimmte Menge Li Cl z. B. 0,001 Gramm durch Versuch festgestellt, so kann man auf Grund dieser Daten auch in einer andern Lösung von beliebigem Gehalt das Lithium quantitativ bestimmen. Die Bestimmung ist gleichsam eine Titrirung, bei welcher die bereitete Grenzlösung die bekannte Vergleichsgrösse abgibt, während das Auslöschen der Linie Li_α als Grenzreaction benützt wird.

Zur Feststellung der Grenzflüssigkeit, welche als Basis für weitere Bestimmungen zu dienen hatte, wurden 50 CC. einer Lösung von Li Cl (0,040 im Liter) nach und nach auf 1115 CC. verdünnt. Li_α war noch deutlich sichtbar. Um die Grenze rascher und mit Anwendung geringerer Wassermengen zu erreichen, wurden 10 CC. mittelst Bürette genau abgemessen und weiter verdünnt. Bis zum Verschwinden der Linie waren dazu 50 CC. nöthig, somit die 10 CC. auf 60 CC. verdünnt worden.

Die gesammten 1115 CC. hätten hiernach auf $\frac{115 \times 60}{10} = 6690$ CC.

verdünnt werden müssen. In den angewendeten 50 CC. der ursprünglichen Lösung waren 0,002 Gr. Li Cl enthalten, wonach die Grenzlösung für 1 Milligr. Li Cl : 3345 CC. Wasser betrüge, d. h. verdünnt man eine Lithiumchloridlösung von beliebigem Gehalt bis zum Verschwinden von Li_α , so ist in je 3345 CC. dieser verdünnten Lösung 1 Milligr. des Salzes enthalten.

Zur Controle wurde der folgende Versuch gemacht: für 10 CC. der Lösung (0,0004 Grm. Li Cl haltend) liegt die nach der obigen Grenzlösung berechnete Verdünnungsgrenze bei $\frac{3345 \times 0,0004}{0,001} = 1338$ CC. —

Auf 1320 CC. verdünnt, war Li_α noch deutlich sichtbar, bei 1340 unter 3 Versuchen einmal gar nicht, zweimal noch eben wahrnehmbar. Bei 1360 CC. gelang es bei wiederholten Versuchen nicht mehr Li_α zu sehen. Die gefundene Grenze liegt also bei 1340 CC. (höchstens 1350 CC.)

was der berechneten (1338) sehr nahe kommt. Es wurden nur 12 CC. mehr verbraucht, somit um 0,000003 Grm. Li Cl (0,3 Milligr. per Liter) zuviel gefunden. Da die Intensität von Li_α , besonders bei bereits starken Verdünnungen, bei weiterm Wasserzusatz nur allmählich abnimmt, so darf man nicht etwa nach Gutdünken schon abbrechen, wenn die Linie nur noch «sehr schwach» scheint, sondern muss die Verdünnung bis zum gänzlichen Auslöschen fortsetzen.

Der bei diesen Untersuchungen benützte Spectralapparat (Steinheil mit 5 zusammenge kitteten Prismen) zeigte unter den im nachstehenden angegebenen Umständen noch 0,001 Grm. Li Cl in 3345 CC. *) — Da ein Tropfen im Mittel 0,0214 Grm. wog, so enthielt er $\frac{1}{157886}$ Milligramm Li Cl.

Das Gelingen der Analyse verlangt die Beobachtung einiger Cautelen, die hier angegeben werden sollen.

Der Brenner wird so vor den nicht zu engen Spalt des Spectralapparates gestellt, dass die Mitte der Flamme denselben deckt und dann der Brenner sowohl als der Spectralapparat in dieser gegenseitigen Stellung fixirt. Nun ermittelt man, in welcher Höhe die Platinspirale in die Flamme eingebracht werden muss, damit überhaupt noch sehr kleine Lithiummengen wahrgenommen werden können. In dieser Höhe wird der zum Halten des Glasröhrchens (beziehungsweise der Spirale) bestimmte Arm des Bunsen'schen Stativ's durch ein entsprechend langes, eingeschobenes Röhrenstück dauernd erhalten. Damit die Spirale auch in der Horizontalebene stets in den gleichen Raum der Flamme (gleich tief) gelange, muss auch das sie tragende Stativ in der entsprechenden Entfernung vom Brenner unverrückbar aufgestellt werden.

Die Platinspirale, die nicht conisch sein soll, kann man sich leicht in der Art anfertigen, dass man auf einer Schraubenspindel, deren Cylinder 2 — 2,5^{mm} stark ist, einen mittelfeinen Platindraht, der an einem Ende in ein Glasröhrchen eingeschmolzen ist, mit dem andern fest in die Schraubenwindungen aufwickelt und aus der so entstandenen Schraubenmutter die Spindel herausschraubt. Die erhaltene, in allen Theilen gleichweite Spirale wird in der Richtung ihrer Achse zusammengedrückt und stellt einen kleinen Hohlcyylinder vor. Da die Spirale durch häufiges Glühn sich verlängert, so muss ihre Länge vor dem Gebrauch gemessen

*) Uebung und wohl auch individuelle Reizempfindlichkeit für Strahlen von der Wellenlänge Li_α kommen ausser dem Apparat und der Temperatur der Flamme bei der Grenzbestimmung in's Spiel.

und während der Versuche constant erhalten werden. Die bei diesen Versuchen verwendete Spirale hatte 6 Windungen mit einem Durchmesser von 2,5^{mm} und maass in der Längsachse 3,5^{mm}.

Beim Eintauchen der Spirale in die Flüssigkeit, darf nur diese selbst nicht auch der übrige Draht mit der Flüssigkeit in Berührung kommen. Auf diese Art zieht sie einen innen gleich grossen Tropfen. Hat die Spirale den Tropfen gefasst, der sie innerhalb aller Windungen ausfüllen muss, so wird sie sorgfältig, an den Stativhalter gesteckt, der Flamme soweit genähert, dass das Wasser ganz allmählich verdunstet, was nach einigen Versuchen leicht gefunden ist. Nähert man eine gleiche Spirale mit sehr verdünnter Kochsalzlösung der Flamme, so wird bei einer gewissen Distanz der äusserste Saum derselben, der sonst kaum sichtbar ist, schwach gelblich gefärbt. Diese Annäherung wäre bereits zu gross.

Es braucht wohl kaum erwähnt zu werden, dass es die Arbeit wesentlich erleichtert und abkürzt, wenn man nicht die ganze Probe bis zur Grenze verdünnt, da schon bei einem geringen Lithiumgehalt zur Verdünnung viele Liter Wasser nöthig wären und das gründliche Durchschütteln nach jedesmaliger Verdünnung sehr bald unmöglich würde. Man verdünnt die ganze Probe nur etwa auf $\frac{1}{2}$ oder 1 Liter und nimmt zu weitem Verdünnungen eine mit einer Bürette genau gemessene Menge von 15 — 30 CC., die man bei reichlichem Lithiumgehalt nach einer weitem Verdünnung eventuell noch ein oder mehrmal fractioniren kann.

Sollen Aschen, Erden, lithiumhaltige Wasser nach dieser Methode untersucht werden, so muss vorher das Lithium stets, wenn dies nicht schon von vornherein der Fall ist, durch Behandlung mit Salzsäure oder Königswasser in die Chlorverbindung übergeführt werden.

Schliesslich folgen als analytischer Beleg für die Brauchbarkeit der Methode noch drei Bestimmungen, die einerseits das genaueste, andererseits das ungenaueste Resultat, das durch diese Methode erzielt wird, repräsentiren sollen.

I. 80 CC. einer Lösung von 40 Milligr. Li Cl im Liter wurden auf 1500 CC. verdünnt, hiervon 40 CC. mittelst Mohr'scher Bürette abgemessen und weiter verdünnt. Bei 290 CC. verschwand die Linie. Wenn also 40 CC. auf 290 verdünnt werden mussten, so würde dies bei 1500 CC. einer Verdünnung auf 10875 CC. entsprechen. Dieselbe würde

somit $\frac{10875 \times 0,001}{3345} = 0,0032$ Gramm enthalten.

In der That enthalten auch 80 CC. einer Lösung von 40 Milligr. im Liter **0,0032** Gramm. In diesem Falle stimmen beide Zahlen vollkommen.

II. 25 CC. der obigen Lösung wurden auf 1250 CC. verdünnt, hiervon 45 CC. mit der Bürette abgenommen und bis zur Erreichung der Grenze auf 125 CC. verdünnt, somit 1250 CC. auf 3472 CC., daraus berechnet sich ein Chlorlithiumgehalt von $\frac{3472 \times 0,001}{3345} = \mathbf{0,0013}$ Gramm, während thatsächlich nur 0,001 Gramm enthalten war.

III. 15 CC. mit einem Gehalt von 0,0006 Grm. Li Cl wurden auf 900 CC., hiervon 30 CC. auf 60 verdünnt, was für die gesammten 900 CC. einer Verdünnung auf 2100 CC. gleich kommt. Hieraus berechnet sich die darin (beziehungsweise in den ursprünglichen 15 CC.) enthaltene Chlorlithiummenge auf $\frac{2100 \times 0,001}{3345} = 0,00063$ Grm. also um 0,00003 Gramm zuviel.

Ist gleichzeitig Ca Cl_2 in der Lösung, so wird dadurch die Bestimmung unsicher gemacht, indem die gegen Ende des Versuches sehr schwach werdende Linie Li_α durch die rothe Calciumlinie, die in der Nähe der Fraunhofer'schen Linie C steht, überstrahlt wird. Man erhält regelmässig zu kleine Zahlen.

Nach dieser Methode lassen sich natürlich auch noch andre Metalle, welche charakteristische Spectren geben, quantitativ bestimmen. Für Ti_2O_3 fand ich beispielsweise, dass 1 Milligrm. dieses Salzes in 200 CC. Wasser gelöst im Spectralapparate noch eben wahrnehmbar ist.

Graz, 15. April 1875.

Ueber Bestimmung der Phosphorsäure in den importirten Guanosorten.

Von

Dr. C. Schumann.

In dieser Zeitschrift **12**, 1 ist von Dr. C. Gilbert empfohlen worden, bei der Bestimmung der Phosphorsäure in den importirten Guanosorten, um beim Glühen zur Zerstörung der organischen Substanz die