Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagentien.

Von

R. Fresenius.

Beiträge zur chemischen Analyse durch Spectralbeobachtungen.

Unter diesem Titel hat Th. Simmler (Poggend. Annal. 115. 242 und 425) eine grössere Arbeit veröffentlicht. Sie zerfällt in drei Abtheilungen, von denen die erste das Spectrum des inneren Flammenkegels, die zweite die Spectren der grünen Flammen, die dritte Spectralreactionen einiger bündnerischen Naturproducte umfasst. Ich werde das Neue und für die Analyse Wichtige hier im Zusammenhange behandeln, weil es so am klarsten entgegentritt, behalte mir aber vor, bei den einzelnen Elementen, deren spectralanalytischer Nachweis hier besprochen wird, auf dieses Referat zu verweisen. — Ich schicke voraus, dass die Versuche bereits im December 1860 und Januar 1861 angestellt, aber früher nur in dem Jahresbericht der Bündner'schen naturforschenden Gesellschaft (für 1860) veröffentlicht worden sind. Der Apparat war mit einem Schwefelkohlenstoffprisma versehen, der Schlitz hatte eine Länge von zwei Zoll und liess sich mit Hülfe einer Mikrometerschraube bis zur feinsten Haarspalte verengen, auch mit Hülfe einer Schiebervorrichtung verkürzen. Die Spectren wurden nicht mit einem Fernrohr, sondern nur mit freiem Auge beobachtet. Es war somit der Apparat im Vergleiche mit den neuesten ein unvollkommener, ganz genaue Messungen nicht zulassender.

1. Spectrum des innern Flammenkegels. In Betreff dieses fand der Verf., dass die Flamme einer Bunsen'schen Gaslampe, sobald sie einen rauschenden, oder auch nur einen inneren scharf begrenzten blauen Kegel zeigt, in Folge dieses Kegels 4 Linien gibt, und zwar eine fahlgrüne (mit Ba γ zusammenfallend, so indessen, dass der schärfere Theil nach ausserhalb gegen Na α hin zu liegen kommt), eine lichtgrüne (mit Ba β coincidirend), eine blaue (etwas seitlich von Sr δ nach Grün hin) und eine violette nahe an G im Sonnenspectrum.

2. Die Spectren der grünen Flammen. Mit Weglassung der Flammen grün färbenden organischen Substanzen untersuchte S. die Spectra der übrigen bekannten flammengrünenden Körper: Phosphorsäure, tellurige Säure, Borsäure, Barytsalze, Molybdänsäure und Kupfersalze und fügte diesen als weiteren neuen das Manganchlorür hinzu. Von diesen liefern die Phosphorsäure, tellurige Säure und Molybdänsäure continuirliche Spectren ohne Linien, das Baryumspectrum ist von Bunsen und Kirchhoff bereits genau studirt, das Borsäure- und Kupfer-Spectrum geben charakteristische Linien und sind für die Analyse von Wichtigkeit.

a) Borsäure-Spectrum. Dasselbe ist durch vier kräftige, gleich breite und in gleichen Abständen befindliche helle Linien ausgezeichnet. Bo₁ zunächst an Gelb ist gelbgrün glänzend (fällt mit Ba γ zusammen), Bo₂ ist lichtgrün glänzend (Coincidenz mit Ba β), Bo₃ ist schwach blaugrün (fällt mit der blauen Baryumlinie fast zusammen), Bo₄ ist sehr schwach, blau, Sr δ nicht ganz erreichend. Bo₁ und Bo₂ überwiegen an Lichtstärke Bo₃ und Bo₄ gegenüber bedeutend, so dass öfters nur die beiden ersteren sichtbar werden. Gegenwart von Natron schadet nicht im Mindesten: eine Boraxperle, selbst nach Zusatz von einem relativ bedeutenden Quantum Soda, gibt sogleich Bo₁ und Bo₂, auch die Gegenwart anderer Basen, als Kali, Lithion, Baryt, Strontian, Kalk und selbst die der schweren Metalle, wie Bleioxyd, beeinträchtigen das Erscheinen der Borsäurelinien nicht, falls die Borsäure nicht in allzugeringer Menge vorhanden, und der Probe ein Tröpfchen Schwefelsäure zugesetzt wird. Die Reaction tritt noch ein, wenn $\frac{1}{1000}$ Milligramm Borsäure zugegen ist. — Die Empfindlichkeit der Borsäure-Reaction mittelst Alkohol und concentrirter Schwefelsäure setzt S. unter $\frac{1}{100}$ Milligramm, dagegen die der auf Färbung des Curcumapapiers beruhenden, unter der Annahme, dass 1 Quad. Mm. gefärbten Papiers genügend ist die Reaction zu erkennen, auf ein Zehnmilliontel Milligramm.

Im Axinit aus dem bündner'schen Oberland in Granit, im schwarzen Turmalin von Gnadenfrei in Schlesien aus Granit, und vom Gotthard in Talkglimmerschiefer, im Muttergestein des Gottharder

Schörls, im Gottharder Cyanit und seinem Muttergestein dem Talkglimmerschiefer konnte Borsäure spectral-analytisch nachgewiesen werden. Am besten erhitzt man nach dem V. die zu untersuchenden Proben mit etwas Fluorammonium und Schwefelsäure.

b) Kupfer-Spectrum. Die Verbindungen des Kupfers mit Chlor Brom und Jod färben die Flamme azurblau, am Rande mit purpurrothen Streifen, nach innen smaragdgrün, — die Kupferoxydsalze färben sie intensiv smaragdgrün. Die durch jene oder diese gefärbte Flamme liefert ein prachtvolles, aus vielen Linien zusammengesetztes Spectrum von kurzer Dauer. Um dasselbe besser beobachten zu können, schob der V. eine Spirale von Messingdraht über die Flamme, nachdem er sie in Salzsäure getaucht hatte. Die Flamme, blau mit purpurrothem und grünem Saum, später mehr und mehr grün werdend, gab folgende Linien: 2 im Carminroth, davon die äusserste haarfein, mit Li α zusammenfallend, die zweite ziemlich breit aber etwas verschwommen, — 2 im Orange an der Stelle von Ca α und Sr α . Nunmehr folgt ein breiter blassgelber Zwischenraum, braun überschattet, von dem der V. anfangs glaubte, dass er für das Kupferspectrum entschieden charakteristisch sei, bis er später fand, dass auch bei andern Metallen, bei denen im continüirlichen Spectrum das Grün besonders hervortrat (z. B. bei Nickel, Kobalt und Cadmium) dieses sich gleichfalls braunbesäimt zeigte. Nach dem genannten Zwischenraume folgen zwei breite gelbgrüne Linien, verschwommen und nur bei haarfeinem Spalt als getrennte Linien erkennbar. Die erste coincidirt mit Ba γ . Im Lichtgrün (Nüance des Schweinfurtergrüns) finden sich zwei Linien, ähnlich den vorigen, verschwommen, gewöhnlich nur als ein Streifen erkennbar, die zweite derselben fällt mit Ba β zusammen. Im Blaugrün sind zwei bis drei, durch schmale dunkle Zwischenräume getrennte Linien. Die dritte fällt mit der blauen Baryumlinie zusammen. Jetzt folgt ein breiter blauer Zwischenraum mit einer unklaren Linie nächst Blaugrün, er ist nach dem Violett hin begrenzt durch eine etwas matte, aber ziemlich breite, rein blaue Linie, der, wie durch einen schmalen dunkeln Streifen getrennt, zwei hellleuchtende gewölbte, gleichbreite Linien folgen. Endlich findet sich eine Linie im Violett noch diesesits von K β .

Die Empfindlichkeit des Kupferspectrums ist nicht sehr gross; es kann nämlich eine Flamme durch Kupfer intensiv smaragdgrün gefärbt sein und doch im Spectrum keine Linien, sondern nur einen verwaschenen, breiten, lichtgrünen Streifen und von Blau so zu sagen nichts zeigen. Der braungelbe Zwischenraum, welcher das Grün besäimt, fehlt zwar

nie, aber dieser ist, wie erwähnt, nach des V. späterer Mittheilung nicht charakteristisch und scheint rein optischer Natur zu sein (a. a. O. S. 432). Bei $\frac{1}{285}$ Milligr. Kupfer, in Form mit Salzsäure versetzter Kupfervitriollösung, sieht man anfangs ein lichtgrünes, gestriemtes Feld mit dem braunen Zwischenraum nach Na α , zum Schlusse blitzen die vier transcyanen Linien auf. Die ganze Erscheinung dauert aber nicht 4 Sekunden. — Zur Vergleichung prüfte der V. die Empfindlichkeit der Kupferreactionen auf nassem Wege. Nach ihm lässt sich das Kupfer mittelst Ammoniaks noch entdecken, wenn in 5 CC. Flüssigkeit sich noch $\frac{1}{25}$ Milligramm befindet und mittelst Ferrocyankaliums, wenn 5 CC. noch $\frac{1}{148}$ Milligramm enthalten. — Der V. wies Kupfer mittelst des Spectrums in Fahlerz, Selenblei, rothem Mergelschiefer mit spangrünen Flecken etc. nach.

c) Manganchlorür-Spectrum. Bringt man einen Tropfen Chlormanganlösung (die Verbindungen des Mangans mit Brom und Jod zeigen die Reaction auch, aber schwächer) an den Flammenrand, so entsteht ein gelbrothes Funkensprühen; um die Probe herum bemerkt man einen blauen Meniscus, während zugleich die fahlgrüne Färbung sich ausbildet; im Momente, wo die letzte Spur Flüssigkeit verdampft, ist die Färbung am ausgesprochensten und erlischt dann nach wenigen Sekunden. Die Sauerstoffsalze des Mangans geben die Reaction nicht.

Die Erscheinung des Manganchlorür-Spectrums in dem Apparate des V. war folgende: anfangs helles Aufleuchten eines continuirlichen Spectrums in allen Farben, welches aber ein hinter ihm liegendes discontinuirliches zu verdecken schien. Dieses zeigte sich auch alsobald, aus vier einander sehr nahe stehenden breiten grünen Linien und einer weit abliegenden hell violetten bestehend. Das Spectrum ist, wenn man die Probe in den heissesten Theil der Flamme bringt, von sehr kurzer Dauer, währt dagegen länger, wenn man die Probe gleich unter die Spitze des blauen Kegels, also in die Reductionsflamme schiebt. Die erste gelbgrüne Linie (Mn_1) fällt mit der gleichfarbigen im Flammenkegelspectrum, die zweite gelbgrüne (Mn_2) nicht ganz mit Ba γ zusammen, die dritte ist lichtgrün zwischen Cu_8 und Cu_9 , die vierte fällt zwischen Cu_9 und Cu_{10} . Die schwarzen Zwischenräume sind sämmtlich schmaler als die hellen Linien. Die violette Manganlinie (Mn_5) fällt mit K β zusammen. In Dauer und Glanz wetteifern 1, 2 und 5 mit einander; viel schwächer sind 3 und 4. — Die Reaction tritt noch bei $\frac{1}{83}$ Milligramm ein. Die Empfindlichkeit ist somit gering. Mit Salpetersäure und Bleihyperoxyd lässt sich nach dem V. noch $\frac{1}{500}$ Milligr., mittelst der Soda-

perle noch $\frac{1}{5000}$ Milligr., dagegen mit Phosphorsalz nur $\frac{1}{100}$ Milligr. erkennen.

Die dritte Abtheilung der Abhandlung, die Spectralreactionen einiger bündnerischen Naturproducte umfassend, bietet in Betreff der analytischen Methode nichts Neues. Hervorheben will ich jedoch, dass der Verf. in den alpinen Schieferformationen der verschiedenen Perioden, sowie in den Verrucanen stets Lithion und Strontian, aber keinen Baryt fand.

R. Böttger (Jahresbericht des physikal. Vereins zu Frankfurt a. M. für 1860 — 1861. S. 65.) hat ebenfalls einige **Beiträge zur Spectralanalyse** geliefert, von denen ich das noch nicht Bekannte und Wichtigste nachstehend mittheile.

Selen, in kleinen Stückchen in die Flamme gebracht, liefert vom Gelb bis zum äussersten Violett eine sehr grosse Anzahl gleichweit von einander stehender dunkler Linien. Dasselbe Verhalten gibt sich bei gleicher Anwendung von Selenquecksilber kund. — Gepulverter, mit etwas verdünnter Salzsäure benetzter Flussspath und eben so künstlich dargestelltes reines Fluorcalcium liefern ausser dem Kalkspectrum noch eine schöne hellblaue Linie, welche nicht weit von der grünen Calciumlinie nach Violett hin liegt und fast mit der Frauenhofer'schen Linie b coïncidirt. Bei gleichzeitigem Vorhandensein von Natron- oder Kaliverbindungen kommt die blaue Fluor-Linie nicht zum Vorschein, sie ist daher weder bei der Prüfung des Kryoliths noch des Fluorkaliums nachzuweisen.

Sehr lesenswerth endlich ist die von W. A. Miller (Pharm. Journal and Transactions Vol. III. No. VIII. p. 399, — chem. Centralblatt 1862 S. 321) gegebene Darlegung der **Geschichte der Spectralanalyse**, in Bezug welcher ich jedoch, da sie einen kurzen Auszug nicht gestattet, auf die genannten Quellen verweisen muss.

Reinigung der atmosphärischen Luft von Kohlensäure. Bei Gelegenheit seiner Arbeit über den Verwesungsprocess und insbesondere über die in der Atmosphäre enthaltenen gasförmigen Kohlenstoffverbindungen (Poggend. Annal. 115. 343) bespricht H. Karsten eine für feine analytische Arbeiten nicht unwichtige Frage, nämlich die absolute Befreiung atmosphärischer Luft von Kohlensäure. Bekanntlich haben Eliot und Storer (Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences) auf Versuche gestützt die Ansicht ausgesprochen, atmosphärische Luft könne dadurch, dass man sie durch Kalilauge und Kalkwasser leite, nicht völlig von Kohlensäure befreit werden. Karsten macht nun