Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

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

Von

H. Fresenius.

Ueber die Lichtabsorption in Flüssigkeiten hat F. Lippich*) Untersuchungen angestellt.

Die Annahme, dass ein bestimmter Körper von gegebener Dicke immer denselben Bruchtheil der ihn treffenden Lichtmenge absorbire, dürfte, wenigstens für nicht zu grosse Intensitäten, keinem Bedenken unterliegen und durch Versuche hinreichend gestützt sein. Anders verhält es sich mit der weiteren die Absorption betreffenden Voraussetzung, dass die Grösse der Absorption nur abhängen von der Zahl der absorbirenden Theilchen, welche der Lichtstrahl durchsetzt, und mithin Aenderungen der Dichtigkeit oder Concentration sich in gleicher Weise äussern wie Aenderungen der Dicke der durchstrahlten Schichte. Es wurden zwar von Melde**) Versuche mitgetheilt, welche die Richtigkeit dieser Voraussetzung darthun sollen, allein diese Versuche besitzen nach der Ansicht des Verfassers eine zu geringe Genauigkeit, um als entscheidend gelten zu können.

Durch verschiedene Ueberlegungen wurde Lippich veranlasst, den Einfluss der mittleren gegenseitigen Entfernung der absorbirenden Theilchen auf die Absorption zu untersuchen. Da ein solcher Einfluss namentlich dann deutlich hervortreten muss, wenn die betreffende Substanz gut begrenzte Absorptionsbanden darbietet und bei bedeutender Dichte oder Concentration keine sehr starken Färbungen zeigt, so wählte er zu seinen Versuchen das salpetersaure Didymoxyd, welches die genannten Eigenschaften in ausgezeichnetem Maasse besitzt.

Eine ziemlich concentrirte wässrige Lösung dieses Salzes in einem Gefässe von 1 Centimeter Dicke wurde bezüglich der Absorption spectroscopisch verglichen mit einer Lösung, deren Concentration nur 0.1; 0.05 der ersteren betrug, dafür aber in Röhren gefüllt wurde, deren

*) Sitzungsber. d. kaiserl. Akademie d. Wissensch. in Wien 1876, p. 93.

**) Poggendorff's Ann. d. Phys. u. Chem. 126, 284.

Längen beziehungsweise gleich 10; 20 Centimeter.... gewählt waren. Zu dieser Vergleichung diente ein Steinheil'sches Spectroskop mit zwei Flintglasprismen von je 60^0 brechendem Winkel und Vergleichs-
prisma. Als Lichtquellen wurden zwei Gaslampen benutzt, die so regulirt wurden, dass die beiden Spectra an den von Absorption freien Stellen gleiche Helligkeiten zeigten. Sofort ergaben sich schon bei dem Concentrationsverhältnisse 1:10 sehr merkbare Verschiedenheiten in den Absorptionsbanden. Der sehr charakteristische Streifen im Gelb und Gelbgrün war für die concentrirtere Lösung bedeutend gegen das rothe Ende des Spectrums hin verbreitert, während die scharfe gegen Violett gewendete Grenze für beide Lösungen übereinstimmte. Ein ganz ähnliches Verhalten zeigte der folgende, viel schmalere Streifen im Grün. An den übrigen Stellen waren Verschiedenheiten nur schwer wahrzunehmen. Die Unterschiede in der Breite correspondirender Streifen sind aber nicht die einzigen, die auftreten, sondern es zeigen sich noch weitere in der Vertheilung der Helligkeiten. Denkt man sich die Curve der Absorptionsintensitäten des Streifens in Gelb entsprechend der concentrirteren Lösung, so würde dieselbe einem Wellenberge ähnlich mit steilerem Abfall gegen Violett hin sich darstellen. Entsprechend der weniger concentrirten Lösung würde diese Curve staffelförmige Absätze darbieten, übereinstimmend mit einem geänderten Aussehen des Absorptionsstreifens. Im Grün treten wirkliche und scheinbare Maxima auf, die für die concentrirtere Lösung fehlen.

Versuche mit stark färbenden Substanzen wie Carmin, Blattgrün etc., haben bisher keine augenfälligen Verschiedenheiten ergeben. Für gefärbte Dämpfe (es wurde Bromdampf näher untersucht) war die Dispersion des Spectroskopes entschieden zu schwach, um mit Sicherheit Aenderungen in der Absorption nachweisen zu können.

Ueber die spezifische Wärme der Gase hat E. Wiedemann*) Untersuchungen angestellt. Der Gegenstand ist seit Regnault nicht von neuem experimentell behandelt worden, was darin seinen Grund haben mag, dass nach den Versuchen desselben so grossartige Hilfsmittel dazu nöthig erschienen, wie sie unter gewöhnlichen Umständen nicht leicht zu Gebote stehen. Verfasser hat nun eine Methode angewendet, die bei Erzielung einer gleichen Genauigkeit doch sehr wohl gestattet,

*) Poggendorff's Ann. d. Phys. u. Chem. **157**, 630 u. Chem. Centralbl. [3 F.] **7**, 417.