I. Abteilung.

Ich bespreche selbe nach der von mir getroffenen Einteilung in fünf gesonderten Abschnitten:

I. Abschnitt: Physikalische Vorprüfung und Mikroskopie.
II. Abschnitt: Lötrohrpraktikum.
III. Abschnitt: Nasse Prüfung.
IV. Abschnitt: Spektralanalyse.
V. Abschnitt: Dialyse und Elektrolyse.

I. Abschnitt.

Physikalische Vorprüfung und Mikroskopie.

Dieselbe umfasst die mit den Sinnen wahrnehmbaren besonderen Kennzeichen, d. i. Farbe, Geruch, Aggregatzustand und überhaupt äussere Merkmale der einzelnen Untersuchungsobjekte.

a) Farbe. Viele Mineralstoffe charakterisieren sich in diesem Sinne allerdings, so dass man betreffs ihrer Abstammung ein oberflächliches Urteil fällen kann. So z. B. wird eine blaue Salzmasse darauf hindeuten, dass das betreffende Präparat kein reines Alkalisalz sein kann, dagegen auf Nickel, Chromoxyd, Kupfer u. s. w. schliessen lassen. In gleichem Sinne eine orangerote Farbe des Salzes auf Chromsäureverbindungen u. s. w.

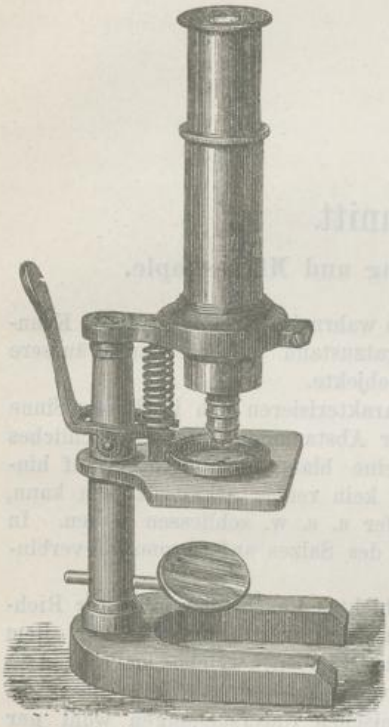
b) Geruch eines Untersuchungsobjektes konstatiert in erster Richtung dessen Flüchtigkeit und wird der Analytiker demgemäss vor allem anderen auf jene Bestandteile zu prüfen haben, welche im speziellen Teile als flüchtige Körper bezeichnet werden.

c) Geschmack, bei mineralchemischen Untersuchungen wohl nur mehr zu den Hausmitteln zählend, dürfte bei den meisten Prüfungen wohlweislich auszuschliessen sein.

d) Beschau giebt über den physikalischen Charakter des Untersuchungsobjektes eine, wenn auch nur sehr beschränkte Aufklärung. Doch wird man einen flüssigen Körper nie auf jene Bestandteile zu prüfen haben, welche, wie im speziellen Teile angeführt wird, diesen Aggregationszustand nie annehmen können. Es wäre beispielsweise widersinnig, in einer krystallhellen Flüssigkeit auf schwefelsauren Baryt prüfen zu wollen, denn derselbe ist, weil unlöslich, in derselben nicht denkbar. Einzelne chemische Körper haben das Vermögen, unter gewissen Bedingungen nach bestimmten Gesetzen regelmässig geformte Körper (Krystalle) zu ergeben. Dieselben können vollkommen ausgebildet sein, so dass ihre Form mit freiem Auge bereits erkenntlich

ist, oder aber sind von solcher Kleinheit, dass nur das bewaffnete Auge über die Krystallform Aufschluss giebt. Es tritt in diesem Falle die mikroskopische Untersuchung in Aktion.

Fig. 1.



Hager's Compressorium-Mikroskop. Vergrösserung: 50—800 fachlinear. (24—50 Mark.)

Hagers, Willkomms, Nägelis und Vogels vorzügliche Werke über Mikroskopie, welche ich Jedermann empfehlen kann, behandeln in erschöpfender Ausführlichkeit das Praktikum der Mikroskopie.

Ich führe in gedrängter Form die praktische Handhabung des Mikroskopes an, von dem Grundsatze ausgehend, dass diejenigen, welche sich mit den wissenschaftlichen Principien dieses Gerätes vertraut machen wollen, zu oben citierten speziellen Werken Zuflucht nehmen werden. In Kürze will ich nur gesagt haben, dass man ein einfaches und ein zusammengesetztes Mikroskop unterscheidet; ersteres besteht aus einer Linse, letzteres aus mindestens zwei in verschiedenem Masse vergrössernden Linsen. Das einfache Mikroskop, vulgär auch Lupe oder Vergrösserungsglas genannt, hat den Zweck, Gegenstände dem Auge in 5 bis 30facher Vergrösserung vorzuführen. Das Mikroskop im strengeren Sinne der Bedeutung, d. h. das zusammengesetzte Mikroskop, besteht, wie schon früher erwähnt, aus mindestens zwei verschiedenartig vergrössernden Linsen. Vorstehende Figur versinnlicht die äussere Ausstattung eines derartig zusammengesetzten Mikroskopes. Bei *a* befindet sich eine bikonvexe Linse, von äusserst kurzem Fokalabstand (Brennweite) und sehr starker Vergrösserung. Diese Linse, welche den Zweck der ersten Vergrösserung des zu beobachtenden Objektes oder Gegenstandes hat, heisst das Objektiv. Von da gelangt das bereits einmal vergrösserte Bild in die innen geschwärzte Blendröhre *i*, wird hier von der Linse *b* abermals vergrössert und derart dem Auge zugeführt. Die Linse *b*, welche geringer vergrössernd wirkt, als die Linse *a*, heisst Okular. Ausser diesen zwei Vergrösserungsgläsern befindet sich, beiläufig bei *i*, noch eine Sammellinse. Einfachere Mikro-

skope, wie sie zu Schulübungen, pflanzenanatomischen Studien u. s. w. genügen, sind in dieser beschriebenen Weise ausgestattet. Man kann mit derartigen Mikroskopen eine Maximalvergrösserung von 40 bis 60 erzielen, und darf auch auf keine besondere Deutlichkeit des Bildes reflektieren; das hat seinen Grund in der seitlichen Strahlenbrechung und Zerlegung der einzelnen Lichtstrahlen in farbige Strahlenbüschel. Um dies zu verhindern, wird bei besseren Mikroskopen bereits allgemein jede dieser zwei Linsen mit einer plankonvexen Linse kombiniert und hierdurch obige Übelstände behoben. Ein Mikroskop, welches das Bild mit regenbogenfarbigen Seitenrändern erscheinen lässt, heisst ein nicht achromatisches, zum Unterschiede von dem überdies mit plankonvexen Linsen versehenen, welches man ein achromatisches nennt. Es wird sonach dem Käufer eines Mikroskopes empfohlen, darauf zu sehen, dass die Bilder an und für sich farbloser Gegenstände in dem Mikroskope frei oder wenigstens möglichst frei von farbigen Seitenrändern erscheinen. Billigere Mikroskope mit einem Objektiv und einem Okulare geben meist keine stärkere Vergrösserung, als maximal 60fach. Anforderungen, welche darüber hinaus gestellt werden, können nur durch Mikroskope befriedigt werden, welche mehrere Objektive, in ein Linsensystem vereinigt, als sogenannte Objekt-Systeme beigelegt erhalten. So viel sei über die optische Einrichtung des Mikroskopes, als zu dessen praktischer Handhabung notwendig, gesagt. Die Vergrösserung eines Mikroskopes ergiebt sich jedesmal aus den einzelnen Vergrösserungen des eingelegten Okulars und aufgeschraubten Objektivs durch Multiplikation der betreffenden linearen Vergrösserung jeder der zwei Linsen. Vergrössert z. B. das Objektiv 20mal und das Okular 10mal, so ist die Vergrösserung eines derartigen Mikroskopes = 200 linear. Jeder Optiker giebt seinem Mikroskop Tabellen bei, welche die einzelnen Vergrösserungen der betreffenden Objektive und Okulare sowohl für sich, als auch die kombinierbare Vergrösserung verschiedener Objektive, zusammengestellt mit verschiedenen Okularen, direkt zu bestimmen gestattet.

Nachstehende Tabelle sucht dies zu veranschaulichen:

System Nr.	Okular Nr. I	Okular Nr. II
2	150	225
4	200	300

Die Systeme sind nach allgemeinem Übereinkommen immer mit arabischen Zahlen, die Okulare mit römischen Zahlen bezeichnet. In unserem Beispiele nehmen wir an, dass:

System Nr. 2 = 15 mal
System Nr. 4 = 20 mal
und
Okular Nr. I = 10 mal
Okular Nr. II = 15 mal vergrössert; woraus sich die in obige Tabelle eingesetzten Vergrösserungsmaxima ergeben. Für besonders weitgehende Forderungen sind die Objektive ungemein bikonvex, es ist daher der Brennpunkt der Objektivlinse äusserst nahe gerückt; hieraus folgt, dass selbe dem zu beobachtenden Gegenstande bedeutend genähert werden muss und es ist demnach von Wichtigkeit, das nachstehend Mitzuteilende bei der Benutzung derartiger stark vergrössernder Mikroskope jederzeit zu beachten. Vorher will ich noch den mechanischen Teil eines Mikroskopes, seiner Einrichtung nach, besprechen. Der zu beobachtende Körper, kurz das Objekt genannt, wird unter dem Objektiv *a* auf eine Metallplatte *e* gebracht. Die Platte *e* heisst Objekttisch, Axial mit dem Mikroskop befindet sich in diesem Tisch eine Bohrung welche gestattet den Gegenstand, nicht nur bei auffallendem, sondern auch bei durchfallendem Lichte zu beobachten. Als indirekte Lichtquelle dient hierbei ein unter dem Objekttische befindlicher Winkelspiegel, der den aufgefangenen Lichtstrahl nach oben bricht und durch die Öffnung des Objekttisches auf das Objekt reflektiert. Das zu beobachtende Objekt selbst wird auf eine kleine Glasplatte gelegt, welche Objektsträger oder Objektglas heisst. Bei kleinen Körpern, welche bedeutende Vergrösserungen erheischen, muss der Gegenstand selbst, unbeschadet seiner Form, noch möglichst flach gemacht und mit einem papierdünnen feinen Gläschen bedeckt werden, welches Deckglas genannt wird. Um auch die das Objektglas treffenden, vom Reflexionsspiegel ausgehenden Strahlen, welche durch das Objektglas hindurch schon teilweise gebrochen und zerlegt werden, nicht einer weiteren Zerlegung in Farbenbüschel auszusetzen, wodurch farbige Ränder an dem Objektbilde auftreten könnten, füllt man den Zwischenraum zwischen Objektglas und Deckgläschen mit einer geringen Schicht Flüssigkeit aus. Hierzu eignet sich am allerbesten destilliertes Wasser oder Glycerin. Man befeuchtet zu diesem Behufe den auf dem Objektglas liegenden Gegenstand mit einem Tropfen destillierten Wassers und schiebt nun das Deckgläschen darauf, mit der Vorsicht, dass keine Feuchtigkeit auf den obern Teil des Deckgläschen gelange. Bei stärkster Vergrösserung ist es, wie ich schon erwähnte, notwendig, das Objekt dem zu beobachtenden Gegenstande möglichst zu nähern; dabei kann es allerdings vorkommen, dass Ungeübte, bei der scharfen Einstellung des Instrumentes, das System sogar vollständig an das Deckgläschen pressen, wodurch nicht nur letzteres zertrümmert, sondern auch durch die Glasbruchstücke das System selbst beschädigt werden kann. Ich erachte es demnach als notwendig, am Schluss dieser Besprechung über das Mikroskoppraktikum noch einiges betreffs der

Einstellung zu erwähnen. Bei geringer Vergrösserung hat man den Tubus des Mikroskopes, je nach Art seiner Ausführung, durch ein Gleitrohr oder mittelst Schraubenbewegung, so lange zu heben oder zu senken, bis das Bild des zu beobachtenden Körpers dem Auge in allgemeinen Umrissen sichtbar wird. Da bei geringer Vergrösserung diese Einstellung (die sogenannte grobe Einstellung) bei einiger Übung jedesmal nach wenigem Heben und Senken des Mikroskopes gelingt, so ist die oben erwähnte Gefahr der Verletzung der einzelnen Instrumententeile nicht zu befürchten. Bei stark vergrössernden Mikroskopen ist es absolut notwendig, das Objektivsystem dem Deckgläschen zuerst derart nahe zu bringen, dass bei seitlichem Durchsehen zwischen System und Deckglas kaum mehr irgend ein Abstand bemerkbar ist; nun sieht man durch das Okular in das Instrument und hebt den Mikroskoptubus vorsichtig so lange, bis das Bild in seinen groben Umrissen erscheint. Man hat nunmehr mit Hilfe einer, an keinem feinen Miskroskope fehlenden sensiblen Mikrometerschraube den Mikroskoptubus nur in höchst geringer Dimension zu heben oder zu senken, um möglichst scharfe Bilder der betreffenden Vergrösserung zu erzielen. (Man nennt dies die feine Einstellung.) Bei den bedeutendsten Vergrösserungen, z. B. 1000 bis 1500 linear, ist abermals der Übelstand der Strahlenablenkung bemerkbar, indem die Strahlen beim Verlassen des Objektgläschens und Zurücklegen des kurzen Weges von da in das Objektiv beim Passieren der dazwischen befindlichen Luftschicht nochmals zerlegt werden und demnach den Achromatismus des Bildes beeinträchtigen. Es pflegen demnach derartig teueren Instrumenten, wie es Mikroskope mit 1500 facher Vergrösserung sind, eigentümliche Linsensysteme beigelegt zu werden, welche Immersionssysteme oder feuchte Systeme genannt werden. Dieselben gestatten, zwischen das Deckgläschen und das System selbst neutrale Flüssigkeiten z. B. Wasser oder Glycerin einzuführen, welche dann die seitliche Strahlenablenkung nahezu vollkommen verhindern. So viel über die Mikroskopie als Hilfswissenschaft bei Ausführung chemisch-technischer Untersuchungen.

II. Abschnitt.

Die trockne Vorprüfung und das Lötrohrpraktikum.

Die trockne Vorprüfung basiert auf dem physikalischen Verhalten des zu untersuchenden Körpers in der Hitze, für sich allein, oder unter Beigabe von trocknen Reagentien.

Man bedient sich hierbei offener oder geschlossener Glasröhrchen,

schwerschmelzbarer Glaskölbchen oder auch kleiner Löffel von Platin, Silber oder Porzellan, und ich werde betreffenden Ortes immer die passendste Form derartiger Geräte angeben.

Man kann aber den zu untersuchenden Körper auch in exponierter Weise der direkten Flammeneinwirkung aussetzen, und bedient sich dann entweder der Holzkohle als Unterlage oder des Platindrahtes. Im ersteren Falle legt man die Substanz in eine kleine Vertiefung des Kohlenstückes, im letzteren Falle wird der Platindraht um das Untersuchungsobjekt gewickelt oder auch an einer aus dem Drahte gebildeten Öse befestigt.

Soll nun die direkte Flamme auf die zu untersuchende Substanz einwirken, so wird dieselbe durch einen in den Flammenkegel eingeführten Luftstrahl seitlich geleitet und derart auf die Kohle oder den Platindraht geführt. Dies geschieht mittelst eines allbekannten einfachen Geräts, des Lötrohrs.

Dasselbe besteht aus einem in eine feine Spitze endigenden metallnen oder — im Notfalle — gläsernen Röhrchen, das, der besseren Handhabung wegen, in einem nahezu rechten Winkel gebogen ist.

Bläst man nun an dem weiteren Rohrende Luft ein, so kann man mit dem bei der feinen Öffnung (Lötrohrspitze) austretenden Luftstrahl eine Flamme beliebig seitlich lenken.

Jenachdem, ob die Lötrohrspitze nur neben den Flammenkegel gehalten, oder in den Kern desselben eingeführt wird, erzielt man im ersten Falle eine zwar sehr heisse, aber kohlenstoffreiche, daher reducierende, im letzteren Falle eine sauerstoffreiche, also oxydierende Stichflamme.

Die Wirkung der Reduktionsflamme wird dadurch befördert, dass man überdies die Substanz in die Stichflamme bringt, dagegen vermindert, wenn die Substanz nur vor die äusserste Spitze der Flamme gehalten wird.

In gleicher Weise kann man die Wirkung der Oxydationsflamme steigern oder verringern.

Dies wenige über die Lötrohrprobe, im übrigen verweise ich auf Scheerers treffliches Lötrohrbuch, wo auch die diversen Konstruktionen des Lötrohres ausführlich besprochen werden.

Ich füge nur noch hinzu, dass man die Luft, statt aus der Lunge, aus irgend einem beliebigen Luftkompressor in das Lötrohr treiben kann, sowie auch, dass statt Luft auf diese Weise reiner Sauerstoff zuführbar ist, wodurch der Oxydationseffekt noch gesteigert wird.

Ich gehe nun zu dem Verhalten der einzelnen Körper bei der trocknen und der Lötrohrprobe über.

1. Verhalten beim Glühen im Löffel: a) Die Substanz schmilzt: Alkalien, viele Salze der alkalischen Erden. b) Die Substanz ist unschmelzbar: Erden, einige Metalloxyde. c) Aufblähung: Alaun,

Borax. d) Decrepitation: Kochsalz. e) Farbenveränderung: Zinkoxyd, Zinnoxyd, Antimonsäure, Titansäure, Niobsäure werden vorübergehend gelb. Bleioxyd, Wismutoxyd, Chromate, Quecksilberoxyd u. a. werden vorübergehend braun. f) Geruch: Schwefelgeruch: Schwefel; Knoblauchgeruch: Arsen; Rettiggeruch: Selen; brenzlicher Geruch: organische Substanzen.

2. Beim Erhitzen im geschlossenen Glasrohr: Es bildet sich ein Sublimat: Verbindung des Ammons, Quecksilbers, Arsens, Antimons, Schwefels, Selens etc. Sauerstoff entwickeln: salpetersaure, chlorsaure Salze, Bleihyperoxyd und Braunstein (erkennbar beim Hineinhalten eines glimmenden Zündhölzchens in das Reagierglas). Abscheidung von Kohle: organ. Substanz.

3. Beim Erhitzen auf Kohle verpuffen: salpetersaure, chlorsaure, überchlorsaure, jodsaure, bromsaure, pikrinsaure etc. Salze.

4. Beim Erhitzen der mit kohlensaurem Natron vermischten Substanz im Glasröhrchen: Ammongeruch, Anflug von Quecksilber, Arsen, Antimon etc.

5. Beim Erhitzen der mit kohlensaurem Natron gemischten Substanz auf dem Platinlöffelchen: geben Alkalien klare, in Wasser lösliche, die Erden und die meisten Oxyde nicht klare Schmelzmassen.

6. Lötrohr. Erhitzen der mit trockenem kohlensauren Natron (oder mit Natroncarbonat und Cyankalium) gemischten Substanz auf Kohle:

a) Knoblauchartiger Geruch: Arsenverbindungen.

b) Silbermetall wird durch den angefeuchteten Glührückstand geschwärzt; Schwefel-, Selen-, Tellur-Verbindungen.

c) Metallkörner ohne Beschlag, in glänzenden duktilen Flittern: Gold gelb, Kupfer rot, (Silber weiss); grau, unschmelzbar pulverig: Platin, Iridium, Wolfram, Mangan; zugleich magnetisch: Eisen, Nickel, Kobalt.

d) Metallkörner mit Beschlag: Beschlag weiss: Antimon (weisser Rauch; Metall grau und spröde), Zinn (Metall weiss duktil), Molybdän (Metall grau, unschmelzbar; der Beschlag erscheint beim Anblasen kupferrot und metallisch glänzend); Beschlag gelb: Blei (Metall bläulichweiss, duktil); Wismut (Metall spröde, grau, ins Rötliche schimmernd; Beschlag erhitzt dunkelgelb, erkaltet strohgelb); Beschlag rot neben Spuren von Antimon und Blei: Silber (Metall weiss duktil).

e) Beschlag ohne Metallkörner. Beschlag weiss: Tellur; weiss und flüchtig: Arsenik; Beschlag gelb, erkaltet weiss, in der äusseren Flamme nicht flüchtig: Zink; Beschlag rotbraun, nach aussen regenbogenfarbig: Kadmium.

7. Lötrohr. Starkes Erhitzen der mit Kobaltsolution befeuchteten Substanz auf Kohle:

a) blaue glasartige Perlen: Phosphate, Silikate, Borate der Alkalien;

b) blau, nicht glasartig (unschmelzbar): Thonerde, Phosphate der Erden, viele Silikate der Erden, Kieselsäure;

c) grün. Gelblichgrün: Zinkoxyd, Titansäure; bläulichgrün: Zinnoxyd; schmutziggrün: Antimonsäure, Niobsäure;

d) rot. Fleischrot: Magnesia, Tantalsäre; ziegelrot: Baryt (auch braun);

e) grau: Kalk, Strontian, Beryllerde.

8. Lötrohr. Das Platindrahtöhr befeuchtet in die Substanz getaucht und mit der Flammenspitze erhitzt. Es erscheint die Flamme:

a) gelb: Natron; rötlichgelb: Kalkerde;

b) rot, carminrot: Lithon, Strontian;

c) violett: Kali, Rubidion, Cäsion (gegenwärtiges Natron verdeckt die Farbe).

d) blau: Kupfer (Chlorkupfer), Blei, Arsen, Antimon, Selen; bläulichgrün: Antimon;

e) grün: Kupferoxyd, Kupferjodid, Baryt, Thalliumverbindungen, tellurige Säure; nach dem Befeuchten mit Schwefelsäure: Borsäure, Phosphorsäure (letztere mehr bläulichgrün); bläulichgrün: Antimon.

9. Lötrohr. Die Boraxperle am Platindrahtöhr mit der Substanz befeuchtet oder bestäubt erscheint:

A. in der äusseren oder Oxydations-Flamme:

a) gelb bis braun: Eisenoxyd, Uranoxyd (schwach gesättigt), bei nicht zu schwacher Sättigung: Titan-, Molybdän-, Wolfram, Vanadinsäure, Antimonoxyd, ferner Blei- und Wismuthoxyd;

b) rötlichbraun mit einem Stich ins Violette: Nickel; braunrot in der Hitze, nach dem Erkalten oft gelb: Eisen;

c) grün: Kupferoxyd (erkaltet bläulich), kupfer- und kobalthaltiges Eisenoxyd, Chromoxyd (erkaltet gelbgrün), Vanadinsäure und Uranoxyd (nach dem Erkalten);

d) blau: Kobaltoxydul, Kupferoxyd (erkaltet);

e) violett: kobalthaltiges Nickeloxydul, Didymoxyd, Manganoxyd, (amethystrot; viel Mangan macht die Perle undurchsichtig);

f) farblos: Alkalien, Erden, Kieselerde, Zinnoxyd; bei schwacher Sättigung: Molybdän, Wolfram, Antimon, Wismuth, Cadmium, Zink, Titan.

B. in der inneren oder Reduktions-Flamme:

a) gelb oder bis braun (bei stärkerer Sättigung): Molybdän-, Titan-, Wolfram-, Vanadin-Säure (in der Hitze bräunlich);

b) rot: Kupferoxyd (bei starker Sättigung undurchsichtig);

c) grün: Uran-, Chrom-, Eisenoxyd (bouteillengrün), Vanadinsäure (erkaltet);

d) blau: Kobaltoxydul;

e) grau: Antimon-, Silber-, Cadmium-, Blei-, Wismuth-, Zinkoxyd, Nickeloxydul, tellurige Säure;

f) farblos: Erden, Alkalien, Kieselerde, Mangan-, Didym-, Cer-Lanthanoxyd, Tantalsäure.

10. Lötrohr. Die Phosphorsalzperle am Platindrahte mit Substanz beteuchtet oder bestäubt:

A. in der äusseren oder Oxydations-Flamme:

a) gelb: Eisenoxyd (kalt gelblich, fast farblos, in der Hitze rötlichgelb), Cer-, Uran-, Silberoxyd, Vanadinsäure; bei starker Sättigung: Titan-, Wolframsäure, Nickeloxydul (erkaltet);

b) rot, rötlichgelb bis bräunlich: Nickeloxydul (in der Reduktionsflamme grau), bei starker Sättigung: Eisenoxyd, Ceroxyd;

c) grün: Kupferoxyd (blau nach dem Erkalten), Chromoxyd, Uranoxyd (gelbgrün), Molybdänsäure, kobalt- und kupferhaltiges Eisenoxyd.

d) blau: Kobaltoxydul, Kupferoxyd (erkaltet);

e) violett: kobalthaltiges Nickeloxydul, Manganoxyd (amethystfarben), Didymoxyd;

f) farblos, wie sub 9 Af.

B. in der inneren oder Reduktions-Flamme:

a) gelb: Eisenoxyd (gelb bis rot, nach dem Erkalten schwach bouteillengrün), Titansäure;

b) rot: Eisenoxyd, Kupferoxyd (undurchsichtig), eisenhaltige Titan- und Wolframsäure (blutrot);

c) grün: Uranoxyd, Chromoxyd, Vanadin-, Molybdänsäure;

d) blau: Kobaltoxydul, Wolframsäure (nur wenn eisenfrei; in der Oxydationsflamme verschwindet die blaue Färbung, sie lässt sich aber durch etwas Zinn wieder hervorrufen), Niobsäure (bei starker Sättigung);

e) violett: Titan-, Niobsäure (bei starker Sättigung);

f) grau: Oxyde von Zink, Kadmium, Blei, Silber, Wismuth, Antimon, Nickel, tellurige Säure;

g) farblos: Kieselsäure (Kieselskelett in der klaren Perle schwimmend), Thonerde, Erden (bei starker Sättigung trübe), Oxyde von Mangan, Zinn, Cer, Didym.

Die zur Durchführung der trockenen Vorprüfung notwendigen Reagentien sind folgende:

a) Kohlensaures Natron (reine Soda). Man erzeugt es sich am bequemsten durch anhaltendes Glühen des doppeltkohlensauren Natron (Bicarbonas sodae) in einem Platintiegel.

b) Cyankalium.

c) Borax; derselbe muss frei von Sulfaten sein.

d) Phosphorsalz.

Es muss auf dem Platindraht eine vollkommen farblose und klare Perle geben.

e) Kobaltsolution.

Salpetersaures Kobaltoxydul in circa 15—20 Teilen Wasser gelöst. Die Lösung darf keine anderen Metalle ausser Kobalt, besonders keine Alkalisalze enthalten.

Man halte die Reagentien, ausser *e*, in Pulverform vorrätig.

Man soll nie den Platindraht, wie vielfach üblich, um daran Reagens zu fixieren, glühend in das Vorratgefäss bringen, sondern immer eine kleine Quantität des Reaktionsmittels herausheben.

III. Abschnitt.

Nasse Prüfung.

Vorprüfung.

1. Farbe. Kupfersalze, viele Eisensalze, Mangan-, Nickel-, Goldverbindungen, Chromsäure und ihre Salze, Pikrinsäure und ihre Salze etc. machen sich durch ihre Farbe kenntlich. Farbige organische Stoffe sind meist durch Chlor zerstörbar (man vermischt mit verdünnter Salzsäure, setzt ein wenig chlorsaures Kali hinzu und erwärmt).

2. Geruch. Schwefelwasserstoff, Schwefelalkalien, dann Chlor, Jod, Brom, Cyanwasserstoff, schweflige Säure etc., wenn sie sich im freien Zustande befinden.

3. Reagenspapier. Blaues Lackmuspapier wird vorübergehend gerötet z. B. von freier Kohlensäure, Essigsäure, Schwefelwasserstoff, Cyanwasserstoff. Bleibende Rötung bewirken freie, weniger flüchtige Säuren, saure Salze, viele Metallsalze. Bleichend wirken Chlor, unterchlorige Säure, auch Zinnchlorür. Auf gerötetes Lackmuspapier wirken bläuend: freie Basen, basische Salze, kohlensaure Salze.

Bleipapier d. i. mit Bleizuckerlösung getränktes Filtrierpapier wird von freiem Schwefelwasserstoff gebräunt; gleichzeitig entsteht ein metallisch-glänzender, silbergrauer Anflug.

Jodkaliumstärkepapier*) wird von Ozon-haltigen Gasen gebläut; Chlor und dessen Suboxydationsstufen reagieren auf dieses Reagenspapier in gleicher Weise.

Gelbes Curcumapapier färbt sich durch Ammondampf braun, durch Alkalilösungen rot bis rotbraun. In gleicher Weise wirken Alkalikarbonatlösungen auf dieses Reagenspapier. Endlich wird dasselbe durch freie Borsäure in intensives Rotbraun überführt.

Die sonstignn Reagenspapiere, als Georginen-, Veilchen-, Malvenpapier etc. gehören mehr oder weniger in das Gebiet theoretischer Spielereien.

4. Mit konzentr. Schwefelsäure übergossen. Ein Aufbrausen deutet auf Oxalsäure und die sub 5 erwähnten Stoffe. Eine Schwärzung zeigt organische, kohlenstoffreiche Verbindungen an.

---

*) Dessen Darstellung bei der Chlorometrie und Ozonometrie ausführlich mitgeteilt wird.

5. Mit verdünnter Schwefelsäure übergossen. Ein Aufbrausen deutet auf Salze der Kohlensäure, schwefligen Säure, auf Schwefelleichtmetalle, Chlor etc.

6. Mit konzentr. Kalilauge übergossen. Ammon, durch Geruch und durch einen mit verdünnter Salzsäure benetzten Stab oder Einwirkung auf Curcumapapier zu erkennen.

7. Flüchtigkeit. Leichtflüchtig: Wasser, Jod, Brom etc. Schwerer flüchtig: Verbindungen des Ammons, Quecksilbers, Arsens, Thalliums, Schwefel und seine Säuren. Bei schwacher Glühhitze liefern die meisten organischen Verbindungen Kohle.

Auflösung oder Aufschliessung der in Wasser oder Säuren schwer löslichen oder unlöslichen Substanz.

Die Substanz wird, wenn fest, in Lösung gebracht, nach dem Ergebnis der Vorprüfung, entweder durch Wasser, durch Salzsäure oder durch Salpetersäure (z. B. Blei, Silber), oder durch ein Gemisch beider Säuren, oder man schliesst auf durch eine Schmelzung mit einer vierfachen Menge wasserleeren kohlensauren Natronkalis oder Natrons, löst die Schmelze in Wasser, das ungelöst Bleibende in Salzsäure; oft gelingt die Zersetzung durch Kochung mit Lösungen der kohlensauren fixen Alkalien, worauf das Ungelöste in Salzsäure gelöst wird. (Vorsicht beim Schmelzen im Platintiegel! Siehe Platingefässe, Punkt 5.)

Unlösliche oder schwer lösliche Substanzen sind:

1. Kohle: schwarz, farblos (Diamant), bleifarben. In der Oxydationsflamme verbrennend; mit Salpeter gemischt und erhitzt verpuffend, mit konzentr. Schwefelsäure gekocht Schwefligsäure entwickelnd. Graphit ist vor dem Lötrohr fast unveränderlich; seine Verbrennung gelingt aber sehr gut unter Zusatz von Salpeter.

2. Chromoxyd giebt mit Borax und Phosphorsalz vor dem Lötrohr grüne Perlen. Aufschliessung des Chromeisensteins abwechselnd mit einem Gemisch aus Kalikarbonat und Kalinitrat oder Kalibisulfat.

3. Aluminate. Schmelzung mit Kalibisulfat oder kohlensaurem Alkali.

4. Silikate. Nicht durch Salzsäure zersetzbare Silikate werden als feines Pulver durch Schmelzung mit kohlensaurem Alkali oder durch Flusssäure aufgeschlossen.

5. Sulfate des Kalkes, Baryts, Strontians, Bleioxyds geben mit Soda auf Kohle Schwefelmetall (Hepar), werden durch Schmelzung, auch durch Kochen mit kohlensaurem Alkali aufgeschlossen. Bleisulfat ist leicht schmelzbar; es sei als Regel zu beachten, dass Schmelzungen solcher Substanzen, wo Blei vermutet wird, nie in Platingefässen oder Silbertiegeln vorgenommen werden.

6. Fluormetalle (z. B. Flussspat) entwickeln, mit konzentrierter

Schwefelsäure übergossen, glasätzende Dämpfe (sehr giftig). Aufschliessung mittelst Schmelzung mit Alkalikarbonat, oder wiederholtes Kochen mit konzentrierter Schwefelsäure in Platingefässen.

7. Zinnoxyd, Antimonsäure werden durch Schwefelwasserstoff gefällt, durch einen Ueberschuss Schwefelammonium gelöst, durch Schmelzung mit Alkalikarbonat in Salzsäure löslich. Die Metalle werden in Berührung mit Zink, Platin und Salzsäure abgeschieden. Zinnoxyd allein schmilzt nicht.

Salzlösungen dieser beiden Metalle trüben sich milchig beim Verdünnen mit Wasser.

Antimonsalze geben überdies, mit Zink und Schwefelsäure versetzt, Antimonwasserstoff als Gas ab, welches geruchlos unter starker Rauchbildung verbrennt. Geschah die Zersetzung in Platingefässen, so überziehen sich diese, soweit sie von der Flüssigkeit bedeckt sind, braun oder schwarz, welcher Überzug nicht durch Salzsäure, wohl aber sofort durch erwärmte Salpetersäure verschwindet.

8. Silberhalogene. Chlor-, Jod-, Brom-, Cyan-Silber geben mit kohlensaurem Natron vor dem Lötrohr ein Silberkorn. Zersetzung erfolgt durch nascierenden Wasserstoff bei Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure und Zink, oder durch Schmelzung mit Alkalikarbonat. In beiden Fällen findet Abscheidung von Silbermetall statt.

9. Schwefelmetalle. Glühen mit Alkalikarbonat oder Auflösen in rauchender Salpetersäure, oder Mischen mit Kalinitrat und allmähliches Eintragen in einen glühenden Porzellantiegel.

Hier gilt von Platintiegeln das bereits bei 5 Gesagte.

10. Niob-, Tantal-, Titan-, Wolframsäure werden durch Schmelzen mit kohlensaurem Alkali oder mit Kalisulfat aufgeschlossen.

Analyse der Lösung.

Die Flüssigkeit reagiert sauer oder alkalisch oder ist neutral. Beim Verdünnen mit Wasser erfolgt eine Trübung (Wismut-, Antimon- und auch wohl Bleioxyd).

I. Die Flüssigkeit wird mit Salzsäure angesäuert.

Es können dadurch gefällt werden:

1. Silberoxyd, weiss, käsig, als Chlorsilber, löslich in Aetzammon und daraus durch Salpetersäure wieder fällbar.

2. Quecksilberoxydul, weiss, pulverig, wird durch Ätzammon geschwärzt.

3. Bleioxyd, weiss als Chlorblei, nicht unlöslich in vielem und besonders heissem Wasser, daraus durch verdünnte Schwefelsäure fällbar.

Das Chlorblei krystallisiert aus der heissen Lösung beim Erkalten in feinen Nadeln heraus, welche Dichroismus (Zweifarbenspiel) zeigen.

4. Thalliumoxydul, weiss, käsig. Unvollständige Fällung (vollständige Fällung durch Jodkalium).

5. Aus einer alkalischen Lösung können durch Salzsäure und auch durch Salpetersäure fallen: Bleioxyd, Thonerde, Cyanmetalle, Ferrocyanmetalle, Antimonsäure, Wolframsäure, Molybdänsäure, Borsäure, Kieselsäure, die in Schwefelalkalimetallen gelösten Schwefelmetalle (des Zinns, Platins, Goldes, Arsens, Antimons.) Schwefel fällt aus gelösten Polysulfuraten und auch aus unterschwefligsauren Salzen (Hyposulfiten) in Form eines ungemein zarten, gelblichweissen Pulvers, welches sich beim Aufkochen zu bräunlich gelben, dichten Flocken zusammenballt, die auf einem Glaswollefilter gesammelt und getrocknet, unter Entwicklung von hustenerregendem Gas (Schwefligsäure) mit blauer Flamme verbrennen.

II. Die mit Salz- oder Salpetersäure angesäuerte Lösung wird mit Schwefelwasserstoff (Schwefelwasserstoffwasser) gesättigt.

A. Es findet Fällung von Schwefel statt in Folge der Gegenwart von Eisenoxyd, Chromsäure, oder freier Haloide, freier salpetriger Säure, unterchloriger Säure, schwefliger Säure, Chlor-, Brom-, Jodsäure, Molybdänsäure etc. Eisenoxyd wird durch HS in Oxydul, Chromsäure in Chromoxyd verwandelt.

B. Als Schwefelmetalle fallen:

1. Schwefelmetalle, in Schwefelammoniumflüssigkeit unlöslich:

a) Quecksilber *b*) Silber *c*) Kupfer *d*) Blei	schwarz	Quecksilber fällt erst weiss, dann gelb und nach genügendem Zusatz von HS endlich schwarz. Aus sehr verdünnten Lösungen wird Blei nur in Form einer braun-schwarzen Trübung gefällt.
e) Wismut, braun *f*) Kadmium, gelb		Schwefelkupfer ist in Schwefelammonium nicht ganz unlöslich, unlöslich aber in Schwefelkaliumlösung.
g) Palladium *h*) Osmium *i*) Ruthenium *k*) Rhodium	schwarz oder braun	Die Fällung ist, besonders bei Ruthenium- und Rhodiumoxyden, etwas schwierig und erfordert eine längere Einwirkung von HS. Die über den Schwefelruten stehende Flüssigkeit erscheint blau.

2. Schwefelmetalle, in Schwefelammoniumflüssigkeit löslich:

a) Antimon, orange *b*) Arsen, gelb *c*) Zinnoxydul, braun *d*) Zinnoxyd, gelb		Tellurige Säure fällt als schwarzbraunes Schwefeltellur (TeS^2). Selenige Säure fällt als pomeranzengelbes Schwefelselen (SeS^2).
e) Gold *f*) Platin *g*) Iridium	schwarz-braun	Wolfram-, Vanadinoxyde fallen nur aus ihrer Lösung in Schwefelammonium auf Zusatz einer Säure als Schwefelmetalle.
h) Molybdän *i*) Tellur		

C. Trennung der vorstehend gesammelten Schwefelmetalle.

1. Die Schwefelmetalle werden mit einer Lösung des $1^1/_2$ kohlensauren Ammons unter gelindem Erwärmen behandelt. Es löst sich Schwefelarsen.

2. Die übrigen in kohlensaurem Ammon nicht gelösten Schwefelmetalle werden mit Schwefelammoniumlösung digeriert. Es lösen sich die Schwefelmetalle sub B, 2, ungelöst bleiben diejenigen sub B, 1.

D. Ausfällung der in Schwefelammonium gelösten Schwefelmetalle mittelst Salzsäure und Trennung derselben. (Die Schwefelwasserstoff-gesättigte Flüssigkeit samt Niederschlag wird mit Wasser verdünnt und nach Zusatz der Säure erwärmt. Ein weisser Niederschlag ist nur Schwefel.) Die ausgefällten Schwefelmetalle werden:

1. mit konzentr. heisser Salzsäure behandelt. Zinn und Antimon gehen in Lösung über, ungelöst bleiben Gold, Platin, Iridium.

a) Beim Verdünnen der von dem grösseren Überschuss Salzsäure durch Abdampfen befreiten Lösung mit Wasser fällt das Antimon als Oxychlorid (Algarotpulver, $SbCl,5SbO^3$; in Weinsäure löslich), und aus dem Filtrat:

b) auf Zusatz von Schwefelwasserstoff das Zinn als kaffeebraunes Schwefelzinn. Im Marsh'schen Apparat scheidet sich Antimon als Antimonwasserstoff, Zinn als schwarzes Metallpulver.

2. Die von konzentr. Salzsäure nicht gelösten Schwefelmetalle werden mit Königswasser behandelt, und aus der Lösung:

a) Gold durch Eisenvitriol gefällt;

b) Platin und Iridium nach gehöriger Konzentration mit überschüssigem Salmiak gefällt;

α) der Niederschlag mit Salmiaklösung digeriert und gewaschen. Ungelöst bleibt Platinsalmiak, und das Filtrat

β) enthält Iridium als Iridiumsalmiak. Eingetrocknet und geglüht (zuletzt im Wasserstoffstrome) hinterbleibt Iridium. Man kann auch das aus Platin- und Iridiumsalmiak bestehende Gemenge mit der 10fachen Menge wässriger schwefliger Säure übergiessen; es bleibt das Platinsalz ungelöst, das Iridiumsalz geht in Lösung über.

c) Molybdän und Tellur sind durch Behandeln der Schwefelmetalle mit Königswasser (sub 2) in Molybdänsäure und tellurige Säure übergeführt. Man dampft die saure Lösung vor dem Ausfällen des Goldes zur Trockene ein und löst den Rückstand in Wasser, welches die Chloride der edlen Metalle löst, Molybdänsäure und tellurige Säure ungelöst lässt. Molybdänsäurelösungen färben Zinkblech schön blau.

E. Erkennung der in Schwefelammonium nicht gelösten Schwefelmetalle (C. 2. und B. 1.).

1. Die Schwefelmetalle (C. 2.) werden mit mässig konzentrierter Salpetersäure aufgekocht;

a) ein schwarzes, sich in Salpetersäure nicht lösendes Schwefel-

metall ist Schwefelquecksilber. Das Nichtgelöste ist Schwefel, wenn es eine graue oder gelbe Farbe hat und sich zusammenballt, und weiter nach I, 5 genau geprüft wird. (Bei Gegenwart von Blei kann sich etwas schwefelsaures Blei abgeschieden haben. Man löst dasselbe durch basisch-weinsaures Ammon auf.)

2. Die durch konz. Salpetersäure bewirkte Lösung wird versetzt mit

a) verdünnter Schwefelsäure. Es fällt schwefelsaures Bleioxyd (löslich in basisch-weinsaurem Ammon und aus dieser Lösung durch Kalichromat fällbar).

b) Die von dem schwefelsauren Blei abfiltrierte Flüssigkeit, mit Salzsäure versetzt, lässt Silberchlorid fallen (löslich in Ätzammon).

3. Die vom Silberchlorid gesonderte Flüssigkeit wird mit Ätzammon übersättigt:

a) ein dadurch entstandener weisser Niederschlag ist Wismutoxyd (welches mit wenig Salzsäure gelöst und mit vielem Wasser verdünnt, auch als basisches Chlorid ausscheidet).

b) Die nach der (sub 3) Übersättigung mit Ätzammon abfiltrierte Flüssigkeit ist

c) blau, wenn sie Kupfer enthält (durch Ferrocyankalium braunrot fallend).

Ammoniak zugesetzt zur Lösung E färbt diese, abgesehen von eventuell entstehenden, diesmal nicht zu beachtenden Niederschlägen, intensiv lasurblau; selbst bei sehr geringen Spuren von Kupfersalzen tritt deutliche Tiefer-Blautärbung ein

d) Das sub *b)* erhaltene ammoniakalische Filtrat wird bei Gegenwart von Kupfer mit Cyankalium bis zur Entfärbung versetzt und mit Schwefelwasserstoff ausgefällt, bei Abwesenheit des Kupfers aber sofort mit Schwefelwasserstoff behandelt. Kadmium fällt als gelbes Schwefelmetall (löslich in verdünnter kochender Schwefelsäure).

e) Palladiumoxydul wird aus der ursprünglichen salpetersauren, etwas verdünnten Lösung (E. 2) durch Jodkalium als schwarzes Jodpalladium gefällt.

III. Fällung mit Schwefelammonium.

Die von dem durch Schwefelwasserstoff erzeugten Niederschlage (sub II.) abfiltrierte saure Flüssigkeit wird mit Ammon neutralisiert, mit Salmiak und dann mit Schwefelammonium im Überschuss versetzt.

A. Es findet eine Fällung statt:

1. Als Schwefelmetalle fallen:

a) Zink, weiss,	*d)* Eisen	schwarz
b) Mangan, fleischfarben,	*e)* Kobalt	
c) Uran, schwarzbraun,	*f)* Nickel	

2. Als Oxyde werden gefällt (und auch durch Ammon fällbar):

a) Thonerde	farblos	*h)* Didymoxyd	weiss
b) Beryllerde		*i)* Erbiumoxyd	
c) Chromoxyd, grün.		*k)* Titansäure	
d) Tantalsäure	weiss.	*l)* Yttererde	
e) Niobsäure		*m)* Zirkonerde	
f) Ceroxydul		*n)* Thorerde	
g) Lanthanoxyd			

3. Als Salzverbindungen werden gefällt bei Gegenwart von Phosphorsäure und Oxalsäure:

a) Magnesia (Phosphat)		*c)* Baryterde	Phosphat u. Oxalat.
b) Kalkerde (Phosphat und Oxalat)		*d)* Strontianerde	

B. Der durch Schwefelammonium in der neutralen Lösung erzeugte Niederschlag **(A.)** wird mit verdünnter Salzsäure gelinde erwärmt; es bleiben

1. Kobalt und Nickel ungelöst zurück. Sie werden durch Erwärmen mit konzentr. Salzsäure unter Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure gelöst und nach Zusatz einiger Krystallchen chlorsauren Kalis aufgekocht. Nachdem die Flüssigkeit mit Natron ein wenig abgestumpft ist, setzt man

a) kohlensauren Baryt im Überschuss hinzu, welcher Kobalthyperoxyd (Kobaltoxydhydrat) vollständig ausfällt. (Kobaltverbindungen geben eine blaue bis schwarzblaue Boraxperle.) Nach Beseitigung des gelösten Baryts mit verdünnter Schwefelsäure wird

b) Nickel durch Ätznatron als apfelgrünes Oxydulhydrat gefällt, oder man versetzt die mit Natron neutralisierte Lösung mit Labarracquescher Flüssigkeit und kohlensaurem Natron und fällt Nickel durch Erwärmen als schwarzes Nickelhyperoxyd. (Nickel giebt eine hyacinthfarbene, nach dem Erkalten gelbliche, bei starker Sättigung gelbbraune Boraxperle).

2. Die salzsaure, von Kobalt und Nickel befreite Lösung (III. B.) wird mit etwas chlorsaurem Kali oder Salpetersäure versetzt, aufgekocht, mit Ätzkali im Überschuss versetzt und einige Zeit digeriert. Das Filtrat kann Chromoxyd, Zinkoxyd, Thonerde, Beryllerde, der Niederschlag Manganoxydul, Eisenoxyd (bei Anwesenheit von Magnesia auch etwas Zinkoxyd), Uranoxyd, Ceroxydul, Lanthanoxyd, Didymoxyd, Yttererde, Thorerde, Zirkonerde, sowie Phosphate und Oxalate der gewöhnlichen Erden enthalten.

3. Das (vorstehend sub 2. gewonnene) alkalische, vom Niederschlag gesonderte Filtrat lässt nach längerem Kochen Chromoxyd ($Cr^2O^3, 8HO$) fallen (die alkalische chromoxydhaltige Lösung ist grün) und die überstehende Flüssigkeit wird farblos. Das von Chromoxyd freie Filtrat wird in zwei Hälften geteilt und die eine Hälfte

a) mit Schwefelwasserstoff gesättigt. Ein weisser Niederschlag ist Schwefelzink. (Chromoxyd und Zinkoxyd in einem Verhältnis von

Cr^2O^3, ZnO, können nicht in der alkalischen Lösung gegenwärtig sein, denn diese Verbindung ist in der Kalilösung nicht löslich);

b) die andere Hälfte wird mit Salzsäure neutralisiert und mit kohlensaurem Ammon im Überschuss versetzt. Es fallen Thonerde (Thonerdephosphat) und zum Teil Beryllerde (welche in einem grösseren Überschuss einer Lösung des kohlensauren Ammons völlig löslich ist). Bei gleichzeitiger Gegenwart von Thonerde und Magnesia fällt durch Alkali eine in Kalilösung unlösliche Thonerde-Magnesia-Verbindung.

4. Der durch Kali erzeugte Niederschlag (III, B, 2) wird in der geringsten Menge Salzsäure gelöst, reichlich mit Salmiaklösung und dann mit Ätzammon im Überschuss versetzt. Der Niederschlag kann enthalten Eisenoxyd, Uranoxyd (ferner, wenn Thonerde, Chromoxyd und Magnesia gegenwärtig waren: Zinkoxyd, Thonerde, Chromoxyd), sowie die Phosphate der Erden, Kalkoxalat. Die von diesem Niederschlage abfiltrierte Flüssigkeit dagegen Manganoxydul (etwas Magnesia und Zinkoxyd). Vergl. sub III, B, 3, *a* und *b*.

a) Durch Digestion des vorstehend durch Ammon (sub 4) erlangten Niederschlages mit überschüssiger Lösung des kohlensauren Ammons werden in Lösung gebracht: Uranoxyd (die salzsauer gemachte Lösung giebt mit Ferrocyankalium eine braune Fällung), Ceroxydul, Lanthanoxyd, Didymoxyd, Yttererde, Thorerde, Zirkonerde, welche mit Ausnahme des Uranoxyds aus der ammoniakalischen, mit Schwefelsäure gesättigten und, wenn nötig, konzentrierten Lösung durch eine heiss gesättigte Kalisulfatlösung als Doppelsalze niedergeschlagen werden. Ceroxydul ist an den gelbgefärbten höheren Oxyden, Lanthanoxyd an seiner nach dem Glühen braunen Farbe und der violetten Farbe seines Hydrats zu erkennen. Yttererde ist als Yttererdekalisulfat in Kalisulfatlösung und in Wasser löslich, das Thorerdekalisulfat in Kalisulfat unlöslich, in Wasser löslich, das Zirkonerdekalisulfat nicht in Wasser löslich und auch in Säuren fast unlöslich.

b) Der vorstehend (sub 4 a) durch kohlensaures Ammon nicht gelöste Niederschlag wird in wenig verdünnter Salzsäure gelöst und in gesonderten Portionen geprüft auf:

α) Eisenoxyd (mit Ferrocyankalium, Gerbsäure), *β*) Kalkerde (in der mit Essigsäure sauer gemachten Lösung durch Ammonoxalat), *γ*) Baryt und *δ*) Strontian (mit Strontiansulfat- und Gypslösung), *ε*) Magnesia.

5. Die ammoniakalische, salmiakhaltige (sub III, B, 4, gewonnene) und von dem Niederschlage getrennte Flüssigkeit enthält Manganoxydul (und auch Spuren Magnesia, Zinkoxyd). Auf Zusatz von Schwefelammonium fällt fleischfarbenes Schwefelmangan, leicht in Essigsäure löslich und an der Luft braunschwarz werdend.

IV. Fällung der alkalischen Erden ausser Magnesia.

Die (sub III gewonnene) von dem durch Schwefelammonium erzeugten Niederschlage abgesonderte Flüssigkeit enthält die alkalischen Erden und Alkalien. Sie wird mit Salzsäure angesäuert, aufgekocht, durch Filtration von ausgeschiedenem Schwefel getrennt und reichlich mit Salmiak, Ätzammon und kohlensaurem Ammon versetzt. Der Niederschlag kann enthalten Kalk, Baryt, Strontian (Magnesia ist durch Salmiak gelöst geblieben). Der Niederschlag wird in Salzsäure gelöst und in mehrere Portionen geteilt, welche man prüft auf:

1. Baryt und Strontian mit Gipslösung. Bei Gegenwart von Baryt entsteht sofortige Trübung, bei Strontian etwas später. Man fällt den Baryt mit Kieselfluorwasserstoffsäure und sucht in der davon abfiltrierten Flüssigkeit den Strontian mit Gipslösung. Der mit der Lösung versetzte Weingeist brennt bei Gegenwart von Strontian (auch neben Baryt) mit karminroter Flamme.

2. Die durch überschüssigen Zusatz von Alkalisulfat von Baryt und Strontian befreite Flüssigkeit wird mit Ammon alkalisch gemacht und daraus durch Ammonoxalat die Kalkerde gefällt.

V. Nachweis der Magnesia und der Alkalien.

Die durch Schwefelwasserstoff, Schwefelammonium und zuletzt durch kohlensaures Ammon ausgefällte, von dem etwa aus Kalk, Baryt, Strontian (sub IV.) bestehenden Niederschlage getrennte Flüssigkeit kann Magnesia und Alkalien enthalten. Man versetzt diese Flüssigkeit

1. mit Ammonphosphat. Magnesia fällt als phosphorsaure Ammonmagnesia (fast unlöslich in ammonikalischem Wasser). Die von diesem Niederschlage abfiltrierte Flüssigkeit wird

2. eingetrocknet, der Rückstand behufs Verjagung der Ammonsalze geglüht und entweder vor dem Lötrohre am Platindraht geprüft oder mit Weingeist aufgenommen und angezündet. Eine violette Flamme verrät Kali (oder auch Rubidium, Caesium), eine gelbe dagegen Natron (welche jedoch die Farbe der Kali- und der Lithonflamme völlig verdeckt), eine karminrote Flamme Lithon. Das Gelb der Natronflamme verschwindet für das Auge beim Betrachten durch Indigolösung und nur das Violett und Rot der Flamme, bei Gegenwart von Kali und Lithon, bleibt erkennbar. Die gelbe Natronflamme durch ein dunkles Kobaltglas betrachtet, erscheint bei Gegenwart von Kalium-, Rubidium-, Caesiumoxyd rein violett. Die drei zuletzt genannten Basen lassen sich in Verbindung mit Platinchlorid, das Lithon als eine schwer lösliche Phosphatverbindung abscheiden. (Siehe unter Kali, Lithon). Spektroskopische Prüfung.

Versetzt man eine Flüssigkeit, die keine Ammonsalze enthält, —

welche man eventuell durch Eindampfen und nachheriges Ausglühen entfernt — mit überschüssigem Platinchlorid und zu $^2/_3$ der Gesamtlösung mit Spiritus, filtriert und setzt nun Kieselflusssäure zu, so wird allenfalls vorhandenes Natron als weisses, schleimig-breiiges Kieselfluornatrium gefällt.

Will man die Alkalien in einer neuen Partie (von V) bestimmen, so kann man auch phosphorsaures Ammon verwenden.

3. Ammon wird in der ursprünglichen, zu untersuchenden Substanz gesucht und, wie bei der Vorprüfung unter Artikel „Reagenspapiere" beschrieben, nachgewiesen.

VI. Zur Erkennung der Säuren

verwendet man die ursprüngliche, zu untersuchende Substanz.

A. Eine kleine Portion derselben wird, wenn sie nicht schon im trocknen Zustande ist, durch Abdampfen trocken gemacht, in einem Probierzylinder mit dem 3—4 fachen Volum konzentr. Schwefelsäure übergossen und mässig erwärmt. (Quecksilberchlorid wird dadurch nicht zersetzt, wohl aber teilweise verflüchtigt.)

1. Es entwickelt sich hierbei kein Dampf, es findet keine Gasentwickelung und auch bei stärkerem Erhitzen keine Schwärzung statt. Die ursprüngliche Substanz schwärzt sich beim Glühen überhaupt nicht. Es können gegenwärtig sein:

a) Arsensäure (bereits wie Molybdänsäure und Titansäure bei der Prüfung auf Basen gefunden). Giebt vor dem Lötrohr mit Soda gemischt und auf Kohle geglüht einen Knoblauchgeruch.

b) Kieselsäure (vor dem Lötrohr in der Phosphorsalzperle zu erkennen).

c) Borsäure (giebt nach Zusatz von Schwefelsäure mit Weingeist gemischt eine grüne Flamme).

d) Phosphorsäure (giebt in neutraler Lösung nach Zusatz von Salmiak, Bittersalz und Ätzammon eine weisse Fällung, in schwachsaurer Lösung auf Zusatz von Eisenchlorid und Natronacetat und durch Kochen einen rötlich-braunen Niederschlag von basischem Eisenphosphat).

e) Schwefelsäure (Sulfate geben mit Soda auf Kohle geglüht Schwefelmetall).

f) Selensäure (entwickelt mit Salzsäure in der Kochhitze Chlor und wird zu seleniger Säure, welche durch Schwefelwasserstoff als SeS^2 gefällt werden kann. Der selensaure Baryt wird durch kochende Salzsäure zersetzt; Unterschied von Barytsulfat).

g) Molybdänsäure (Prüfung vor dem Lötrohre. Zink erzeugt in der salzsauren Lösung eine anfangs blaue, dann in Grün übergehende Färbung, endlich wird Molybdänoxydul braun oder schwarz abgeschieden).

h) Wolframsäure (Prüfung vor dem Lötrohr; mit Salzsäure

und Zink färbt sich die Lösung unter Umwandlung in wolframsaures Wolframoxyd blau).

i) Titansäure (Prüfung vor dem Lötrohr. Die natürliche Säure nur in Flusssäure, schwer in konzentr. Schwefelsäure, die gefällte leicht in Salzsäure löslich. Die salzsaure Lösung färbt sich mit Zink anfangs blau oder violett, später scheidet sich Titanoxyd als violetter Niederschlag ab. Ferrocyankalium giebt mit der sauren Titansäurelösung einen rotbraunen, bei Gegenwart von Eisen mehr grünen Niederschlag).

k) Jodsäure. (Mit konzentr. Schwefelsäure übergossen entwickeln sich auf Zusatz von Eisenvitriol Joddämpfe, erkennbar mit Stärkemehlkleisterpapier. Jodsaure Salze verpuffen auf Kohle).

2. Es entwickelt sich bei Einwirkung von konzentr. Schwefelsäure ein Dampf, ein farbiges Gas. Beim Glühen der Substanz findet übrigens keine Schwärzung statt. Es können gegenwärtig sein:

a) Jodwasserstoff (Jodmetalle). (Violetter, Stärkemehlkleisterpapier bläuender Dampf.)

b) Bromwasserstoff (Brommetalle). (Brauner, Stärkemehlkleisterpapier hochgelb färbender Dampf. Mit Chlorwasser geschüttelt, dann Chloroform zugesetzt, scheidet sich in der Ruhe gelb oder braungelb gefärbtes Chloroform ab.)

c) Bromsäure (Braunes Gas. Ihre Salze verpuffen auf Kohle, werden durch Quecksilberoxydulnitrat hellgelb gefärbt. Erkennung wie sub *b*).

d) Chlorsäure. (Grüngelbes Gas. Ihre Salze verpuffen auf Kohle, mit wenig Wasser und dann mit konzentr. Schwefelsäure übergossen entwickeln sie einen starken Chlorgeruch und bleichendes Gas und entfärben die der Mischung zugesetzte Indigolösung.)

e) Unterchlorig-Säure. (Gelbgrünes Gas, wirkt für sich wie mit Basen verbunden bleichend und auf Indigolösung entfärbend. Ihre Salzverbindungen riechen nach Chlor.)

f) Salpetersäure. (Farbloser, bei Gegenwart von Chlormetallen braunroter Dampf. Auf Zusatz von Eisenvitriol oder Kupferspänen zu der mit konzentr. Schwefelsäure übergossenen Probe braunrote Dämpfe entwickelnd.)

g) Salpetrige Säure. (Gelbroter oder braunroter Dampf, welcher sich schon beim Übergiessen der Substanz mit verdünnter Schwefelsäure entwickelt, Kalihypermanganat entfärbt und aus Jodkalium Jod freimacht).

3. Bei Einwirkung konzentr. Schwefelsäure entwickeln sich farblose Dämpfe oder solche Gase. Die Substanz schwärzt sich beim Glühen nicht, auch nicht bei Einwirkung konzentr. Schwefelsäure. Es können gegenwärtig sein:

a) Kohlensäure. (Heftiges Aufbrausen. Geruchlos. In Kalkwasser geleitet eine Trübung verursachend.)

b) Schweflige Säure. (Starkes Aufbrausen. Stechender, erstickender Geruch nach brennendem Schwefel. Die schwach angesäuerte Sulfitlösung wirkt in der Siedhitze auf Silberlösung reduzierend, verwandelt Chromsäure in grünes Chromoxyd und fällt aus Quecksilberoxydulnitrat Metall als grauen Niederschlag. In Berührung mit Zink oder Magnesium und Salzsäure entwickelt sich Schwefelwasserstoff.)

c) Schwefelwasserstoff. (Schwefelmetall.) (Bräunt mit Bleizucker getränktes Papier.)

d) Chlorwasserstoff. (Chlormetalle, Sublimat ausgenommen). (Schon in Spuren Ammon enthaltender Atmosphäre starken Rauch oder weissen dichten Dampf bildend. Reaktion auf Silberlösung.)

e) Fluorwasserstoff (Fluormetalle). (Dichter, Glas ätzender Dampf, unter Erwärmen sich leichter entwickelnd. Das Übergiessen mit konzentr. reiner Schwefelsäure geschieht im Platintiegel, welchen man mit einem Uhrglase bedeckt, welches mit Wachs überzogen ist und in welchem Wachsüberzuge durch Radierung einige Stellen des Glases blossgelegt sind. Fluor giebt mit Silber keinen Niederschlag.)

f) Salpetersäure (bei Abwesenheit von Chlor- und Jodmetallen. Auf Zusatz von Eisenvitriol oder Kuperspänen zu der mit Schwefelsäure übergossenen Substanz entwickeln sich braunrote Dämpfe).

g) Cyansäure. (Unter Aufbrausen findet Entwicklung von Kohlensäure statt, welche wegen unzersetzt beigemischter Cyansäure die Augen zu Thränen reizt. Cyansaure Salze werden durch Glühen nicht zersetzt.) Knallsaure Salze explodieren bei Berührung mit konzentrierter Schwefelsäure.

4. Es entwickeln sich bei Einwirkung konzentr. Schwefelsäure farblose Dämpfe oder farblose Gase. Die Substanz zersetzt sich beim Glühen. Es können gegenwärtig sein:

a) Oxalsäure. (Sie zerfällt unter Aufbrausen in Kohlensäure und Kohlenoxydgas. Das Kalksalz ist in Essigsäure unlöslich und wird durch schwaches Glühen in kohlensaures Salz verwandelt. Sie wirkt auf Silbersalz nicht reduzierend.)

b) Cyanwasserstoff (Cyanmetalle). (Entwicklung von Kohlenoxydgas. Salzsäure entwickelt Blausäuregeruch. Abscheidung durch verdünnte Phosphorsäure und Destillation.)

c) Ferrocyanwasserstoff (Ferrocyanmetalle). Entwicklung von Kohlenoxydgas. Die Lösung giebt mit Eisenoxydsalz einen blauen, mit Kupferoxydsalz einen braunroten Niederschlag).

d) Ferridcyanwasserstoff (Ferridcyanmetalle). Entwicklung von Kohlenoxydgas. Die Lösung giebt mit Eisenoxydulsalz einen blauen, mit Eisenoxydsalzlösungen keinen Niederschlag).

e) Nitroferridcyanwasserstoff (Nitroprussidsäure). (Mit einer Schwefelmetalllösung eine vorübergehende violette oder blaue Färbung erzeugend.)

f) Chromsäure (Entwicklung von Sauerstoff. Giebt mit Barytsalzen einen gelben, mit Bleisalzen einen rotgelben, mit Silbersalzen einen purpurroten Niederschlag. Mit Chlorwasserstoff erwärmt Chlor entwickelnd.)

g) Unterschweflige Säure (dithionige Säure), auch die Tri-, Tetra- und Penthationsäure, entwickeln, mit konzentr. Schwefelsäure übergossen, Schwefligsäuregas unter Abscheidung von Schwefel. Unterschwefligsaure Salze geben mit Bleisalz einen weissen, beim Erwärmen braun werdenden Niederschlag, mit Quecksilberoxydulnitrat sogleich einen schwarzen Niederschlag. Mit Salzsäure übergossen entwickeln sie nach Zusatz von etwas Magnesium Schwefelwasserstoff. Alle Thionsäuren geben mit Kohle und Alkali geglüht Hepar.

5. Es entwickeln sich bei Einwirkung konzentr. Schwefelsäure farblose Dämpfe oder solche Gase. Es können folgende an und für sich nicht flüchtige Säuren vorhanden sein:

6. Durch Chlorbaryum oder Barytnitrat werden in der mit Salpetersäure oder Salzsäure angesäuerten Flüssigkeit gefällt:

a) Schwefelsäure. (Die Fällung ist in verdünnter Lösung vorzunehmen.)

b) Selensäure. (Der Niederschlag mit Salzsäure gekocht entwickelt Chlor, und schweflige Säure rotes Selen.)

c) Kieselfluorwasserstoff (in nicht zu verdünnter Lösung).

7. Durch Chlorcalcium werden gefällt:

a) Aus neutraler Lösung. Der Niederschlag ist in Essigsäure löslich.

α) Kohlensäure (weiss); *β*) Phosphorsäure (weiss); *γ*) Arsensäure (weiss); *δ*) Borsäure (weiss, in nicht zu verdünnter Lösung); *ε*) schweflige Säure (weiss); *ζ*) Ferrocyanwasserstoff (in Essigsäure langsam löslich).

b) Aus neutraler oder essigsaurer Lösung. Der Niederschlag ist in Essigsäure nicht löslich.

α) Schwefelsäure (weiss); *β*) Fluorwasserstoff (gelatinös); *γ*) Oxalsäure (weiss); *δ*) Traubensäure.

8. Durch neutrale Magnesiasalzlösung (Chlormagnesium) werden in der mit Salmiak und Ätzammon versetzten Flüssigkeit gefällt:

a) Phosphorsäure; *b*) Arsensäure.

9. Durch Salzsäure oder Salpetersäure werden aus alkalischen Lösungen gefällt:

a) Kieselsäure (gallertartig); *b*) Borsäure (in Krystallchen aus konzentr. Lösungen); *c*) Antimonsäure (weiss, in Weinsäure löslich); *d*) Molybdänsäure (weiss, jedoch im Überschuss Salzsäure wieder löslich); *e*) Wolframsäure (weiss, beim Kochen citronengelb, jedoch im Ueberschuss Salzsäure wieder löslich); *f*) Schwefel (weiss, gelblich

oder graugelb); *g*) Jod; *h*) Schwefelmetalle der Reihe II, B.; *i*) Ferrocyanmetalle.

10. Durch Eisenchlorid, der Lösung zugesetzt, lassen sich erkennen:

a) durch eine Fällung bei Gegenwart freier Salzsäure:

α) Ferrocyanwasserstoff (blau, durch Ätzkali leicht zersetzbar);

b) durch eine Fällung in neutraler oder nur freie Essigsäure haltender Lösung:

α) Phosphorsäure (gelblichweiss); *β*) Arsensäure (gelblichweiss);

c) durch eine Fällung in neutraler Lösung:

α) Borsäure (gelblich. Das in die salzsaure Lösung getauchte Curcumapapier erscheint getrocknet braun und wird dann durch etwas Kalilauge geschwärzt);

d) durch eine Färbung (nicht Fällung) in neutraler Lösung:

α) schweflige Säure (rotbraun);

e) durch eine Färbung (nicht Fällung) bei Gegenwart freier Salzsäure:

α) Ferridcyanwasserstoff (bräunlich); *β*) Schwefelcyanwasserstoff (blutrot, durch Salzsäure nicht, aber durch Quecksilberchlorid verschwindend).

11. Durch Silbernitrat werden gefällt:

a) aus neutraler Lösung (der Niederschlag ist in verdünnter Salpetersäure löslich):

α) Phosphorsäure (gelb); *β*) Arsensäure (braunrot); *γ*) arsenige Säure (gelb); *δ*) Chromsäure (rot); *ε*) Oxalsäure (weiss); *ζ*) Borsäure (weiss);

b) aus saurer und auch neutraler Lösung (der Niederschlag ist in verdünnter Salpetersäure unslöslich):

α) Chlorwasserstoff (weiss, in Ammon löslich); *β*) Bromwasserstoff (gelblichweiss, schwer löslich in Ammon); *γ*) Jodwasserstoff (gelblich, in Ammon unlöslich); *δ*) Cyanwasserstoff (weiss, in Ammon löslich); *ε*) Jodsäure (weiss); *ζ*) Ferrocyanwasserstoff (weiss, in Ammon unlöslich); *η*) Ferridcyanwasserstoff (rotbraun); *ϑ*) Schwefelcyanwasserstoff (weiss, in Ammon schwer löslich, beim Kochen mit Kalilösung sich schwärzend); *ι*) Schwefelwasserstoff (schwarz).

12. Indigolösung wird entfärbt:

a) auf Zusatz von Salz- oder Schwefelsäure unter Erwärmen durch Verbindungen der

α) Chlorsäure; *β*) Jodsäure; *γ*) Bromsäure; *δ*) Salpetersäure;

b) ohne Säurezusatz:

α) Chlor, chlorige, unterchlorige Säure, Unterchlorsäure; β) Brom; γ) freie Salpetersäure (wenn nicht zu verdünnt); δ) Ätzalkalien; ε) alkalische Schwefelmetalle.

13. Thonerde und Zinnoxyd können auch in manchen Waren gleichsam als Säurevertreter vorkommen, setzen aber immer alkal. Reaktion (s. Vorprüfung 3) und Anwesenheit von Alkalien voraus. Beide werden dann nach III. B. 3. β und II. D. 1. *b*) ermittelt.

An Reagentien und Geräten bedarf man zur Ausführung dieser nassen Prüfung:

Destilliertes Wasser auf blankem Platinblech. Es darf keinen Verdampfrückstand ergeben, auf kein Reagenspapier verändernd einwirken, klares Kalkwasser, oder besser noch Barytwasser, nicht trüben, ferner nach erfolgtem Zusatz von 1—2 Tropfen reiner Salpetersäure mit Silberlösung keine Trübung geben, desgleichen eine derart angesäuerte Probe mit Chlorbaryum keine Fällung oder Trübung ergeben.

Schwefelwasserstoff. Derselbe wird, wo halbwegs thunlich, überall als höchst gereinigtes Gas angewandt.

Schwefelsäure muss, ohne Rückstand zu hinterlassen, auf blankem Platinblech vollkommen verdampfen, mit reinem Zink und Wasser im Marsh'schen Apparat keinen Arsenbeschlag geben, mit reinen, nicht oxydierten Eisenvitriolkrystallen keine braune Berührungsschicht bilden, endlich bei beliebiger Verdünnung mit reinem destilliertem Wasser selbst nach langem Stehen keine Trübung ergeben.

Salpetersäure. Wird, wie beim destillierten Wasser angegeben, geprüft, ausgenommen der Reagenspapierprobe, die hier wegfällt. Man bewahrt sie vorteilhaft in einer geschliffenen blauen oder schwarzen Flasche auf.

Salzsäure darf keinen, insbesondere keinen gelblichen oder gar bräunlichen Verdampfrückstand ergeben.

Jodkaliumstärkepapier darf nicht gebläut, verdünnte Chlorbaryumlösung nicht gefällt werden.

Weder Schwefelwasserstoff, noch Schwefelammon darf fällend oder färbend auf dieselbe einwirken.

Essigsäure. Dieselbe muss sich gegen alle bei der Prüfung der Salpetersäure angegebenen Reagentien indifferent verhalten und beim Verdünnen mit Wasser vollkommen klar bleiben, insbesondere einen reinen Essigsäuregeruch aufweisen. Bei Gegenwart von Empyreuma tritt dann Theergeruch und allmähliche Nachbräunung ein, sobald Ammon oder Alkali zugesetzt wurde.

Chlorwasser- und Königswasser werden nach Bedarf aus reinen Materialien, am besten jedesmal knapp vor der Verwendung bereitet.

Kieselflusssäure soll vollkommen klar, farblos und gegen Strontiansalze indifferent sein.

Schwefelammonium wird durch Sättigen von reinem Ammoniak mit reinem Schwefelwasserstoffgas bereitet und mit der Einleitung des Gases so lange fortgesetzt, bis Magnesiasalze hierdurch nicht mehr gefällt werden.

Kali- und Natronlauge. Bereitet durch Lösung des betreffen- Alkalihydrats in Wasser.

Werden dieselben mit Salpetersäure übersäuert, so darf weder Chlorbaryum noch Höllensteinlösung, noch überschüssiges Ammoniak darin irgend eine Fällung oder Trübung hervorrufen.

Ammoniak verhalte sich gegen Chlorbaryum und Höllenstein nach vorheriger Übersäuerung mit Salpetersäure, wie Kali und Natron.

Baryt wird mit Wasser zu einer Milch angerührt, dann verdünnt und die klare überstehende Lösung je nach Bedarf verwendet. Es ist gut, überschüssigen, ungelösten, kaustischen Baryt am Boden des Standgefässes zu belassen, damit der, bei allfällig undichtem Verschluss entstandene kohlensaure Baryt in der solcher Art verdünnt gewordenen Lösung wieder durch neuerdings aufgelösten Ätzbaryt ersetzt wird.

Da die Barytlösung hauptsächlich zur Trennung der sonstige Metalloxyde von den Alkalien dient, so sehe man darauf, dass der Baryt auch richtig alkalifrei sei. Man ermittelt dies, indem die Barytlösung mit reiner Schwefelsäure übersäuert, und die über dem entstandenen Niederschlage stehende, ausserdem durch Papier filtrierte Flüssigkeit verdampft wird. Dieselbe soll auf Platinblech keinen Rückstand hinterlassen.

Kalkwasser. Ätzkalk, aus reinstem Kalkstein oder Marmor gebrannt, wird mit Wasser abgelöscht, weiter damit zu einer Milch angerührt, und nach erfolgtem Absitzen des darüberstehenden Wassers einigemale abgegossen, sodann der Bodensatz mit Wasser angerührt und zum Gebrauche aufbewahrt.

Phosphorsaures Natron. Es fälle Höllensteinlösung eigelb, welcher Niederschlag ohne Aufschäumen und ohne Rückstand löslich sei.

Gipslösung. Chemisch reiner präzipitierter Gips in Wasser gelöst.

Bittersalz oder Magnesiamixtur, Sodalösung. Dieselbe gebe nach dem Ansäuern mit Salpetersäure und Aufkochen weder mit Höllenstein noch mit Chlorbaryum eine Trübung.

Oxalsaures Ammoniak sei als trockenes Salz auf Platinblech ohne Rückstand flüchtig.

Kohlensaures Ammoniak wird, wie beim oxalsauren Ammoniak und beim kohlensauren Natron angegeben, geprüft.

Molybdänsaures Ammoniak in Salpetersäure gelöst, wird bereitet, indem 68 Gramm reines Ammoniummolybdänat in $^1/_8$ Liter Wasser warm gelöst und nach dem Erkalten 625 cc einer 28 $^0/_0$igen Salpetersäure zugesetzt, das Ganze nach 4—5 Tagen mit Wasser auf 1 Liter Volumen ergänzt und nach dem Absetzen vom allfälligen Bodensatz dekantiert und in einer blauen oder schwarzen Flasche mit Glasstöpsel aufbewahrt wird.

Salmiak. Es sei vollkommen, ohne Rückstand, flüchtig, in Lösung neutral reagierend.

Chlorbaryum. Salpetersaurer Baryt. Kohlensaurer Baryt. Letzterer wird geprüft, wie beim Ätzbaryt angegeben ist.

Essigsaures Natron. Cyankalium darf Bleipapier nicht bräunen.

Schwefelnatrium wird wie das Schwefelammonium erzeugt, nur dass, wie schon der Name besagt, statt Ammoniak kaustische Natronlauge in der Absorptionsflasche vorzulegen ist.

Phosphorsaures Ammoniak kann dem phosphorsauren Natron substituiert werden, und bietet den Vorteil, dass man, im Gange der Analyse, nach der Magnesiaprüfung auch noch auf Alkalien reagieren kann, was oft, bei kleinen Mengen disponibler Untersuchungsobjekte, erwünscht, wenn auch im Allgemeinen nicht empfehlenswert ist.

Gelbes und rotes Blutlaugensalz. Schwefelcyankalium. Dieses Salz disponiert zur Schimmelbildung, weshalb man nur kleine Mengen von Lösung vorrätig hält.

Höllensteinlösung. Platinchlorid. Vorteilhaft vor dem Gebrauche in Spiritus gelöst.

Nitroprussidnatrium. Bleizuckerlösung. Metallisches Blei in die Lösung dieses Reagentiums getaucht, darf sich mit keinem Kupferhäutchen überziehen; sollte dies doch der Fall sein, so lege man einige Tropfen Blei*) hinein und giesse nach $1 - 1^1/_2$ Tagen das Klare von dem metallischen Schlamme ab.

Natrium-Palladiumchlorür soll sich momentan lösen, und keine farblosen Salzkrystalle hinterlassen.

Ausserdem bedarf man reines Zink, welches insbesonders vollkommen frei von Eisen und Arsen sein muss, etwelche blanke Eisen-, Kupfer- und Silberbleche; einige Aluminium- und Magnesiumstreifen, blaues wie rotes Lakmuspapier sowie auch gelbes Curcumapapier,**) Bleipapier, Stärkepapier.

Von Geräten genügt ein Eprovettengestell, ein Filtergestell, ein kleiner Entwicklungsapparat, einige Eprovetten, Flaschen, Kolben und Trichter, Schälchen und Bechergläser, Spiritus- oder Gaslampen, Dreifuss von Eisen, Sandbadschale, Porzellantiegel, Platinblech und unterschiedliche kleinere Utensilien, die jede chemische Warenniederlage nach Massgabe der aufgewandten Geldmittel zusammenstellt.

---

*) Hierzu verwendet man das bei der Berthier'schen Brennwertanalyse der Heizmaterialien resultierende regulinische, ausgezeichnet reine Blei.

**) Die Bereitung der diversen Reagenspapiere wird bei der Massanalyse genau beschrieben werden.

IV. Abschnitt.

Spektralanalyse.

Die Strahlenbrechung und partielle Ablenkung des zerlegten Lichtstrahls, schon von einzelnen Forschern des klassischen Zeitalters, so z. B. von Aristoteles erkannt, wurde in der Folge wiederholt spezieller Studienstoff hervorragender Gelehrter, und derart der Grund zu einer gesonderten Untersuchungsart gelegt, der Spektralanalyse.

Die praktischen Forschungsresultate eines Kepler, Grimaldi, Newton, Wollaston, Masson, Angström, v. d. Willigen, Miller, Fraunhofer, Talbot, Swan u. a. hochverdienter Männer der Wissenschaft, insbesondere Talbots Studien, drangen anfangs kaum über die Grenze streng wissenschaftlicher Kreise in das Gebiet der praktischen angewandten Chemie; erst Kirchhoff und Bunsen traten im Jahre 1859 mit dem Lehrsatze auf, dass die jedem Elemente eigentümliche Flammenfärbung es ermögliche, das Wesen des Elementes an seinem Spektrum selbst zu erkennen.

Ich will nun kurz erörtern, was man unter einem Spektrum versteht.

Lässt man durch ein möglichst kleines, rundes Loch ein Büschel Sonnenstrahlen horizontal in einen dunklen Raum eindringen, so erscheint an einer dem Loche gegenüberliegenden weissen Wand, z. B. einem Papierschirme, eine weisse, runde Lichtfläche.

Lässt man jedoch den Lichtstrahl, nach seinem Eintritt in den Dunkelraum, einen durchsichtigen prismatischen Körper oder eine, von prismatisch gegen einander geneigten, durchsichtigen Flächen eingeschlossene Flüssigkeit passieren, so erscheint auf dem weissen Schirme nunmehr ein vielfarbiges Bild, ein Spektrum, in Form eines regenbogenfarbigen Bandes, welches einerseits Rot, in der Mitte Gelb und andrerseits Blau mit violettem Abschluss als Hauptfarben aufweist, während dazwischen alle Übergänge der aneinander grenzenden drei Hauptfarben erscheinen.

Teilt man einen Kreis in drei gleiche Teile und setzt an die Teilungspunkte rot, blau und gelb, als Bezeichnung für die Haupt- oder Grundfarben, so resultieren als Misch- oder Zwischenfarben alle weiteren Farbennuancen, die zwischen je zwei Hauptfarben möglich sind.

Z. B. rot und blau giebt als Mischfarbe violett; gelb und blau giebt grün, rot und gelb dagegen orange. Weitere Zwischenstufen dieser Farbentöne liegen wieder zwischen je einer Haupt- und einer Mischfarbe.

Denkt man sich zwei diametral liegende Farben vereinigt, so

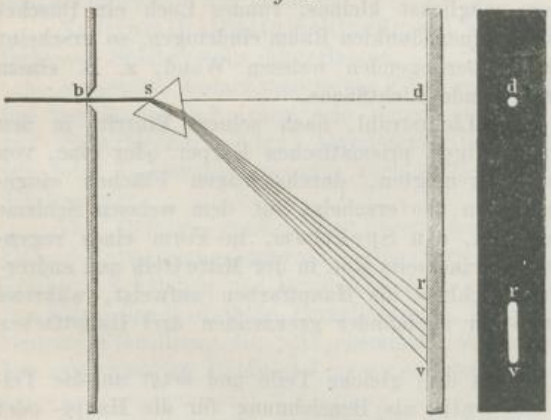
resultiert keine Farbennuance, sondern der Gesamtbegriff aller Farben, d. i. Weiss.

Weiss ist sonach als der zusammenfassende Begriff aller Farben, zum Unterschiede von schwarz, als dem Begriffe absoluten Farbenmangels aufzufassen. Zwei Farben, welche das Vermögen haben, sich bei ihrer erfolgten Mischung zu weiss zu ergänzen, nennt man Komplementärfarben; so z. B. ist rot die Komplementärfarbe von grün, blau von orange u. s. w.

Man erkennt auf den ersten Blick, dass die komplementäre Farbe einer Hauptfarbe immer eine Mischfarbe ist, demnach die Mischfarbe alle andern in der Hauptfarbe nicht enthaltenen Farbentöne gleichsam in sich enthält.

Ich habe früher erwähnt, dass ein weisser Lichtstrahl mittelst eines durchsichtigen prismatischen Körpers in farbige Strahlen zerlegt werden kann. Dieses Experiment, nach seinem Ergründer noch heute der Newtonsche Versuch genannt, kann noch dahin erweitert werden, dass man das aus dem Prisma austretende vielfarbige Strahlenbüschel in einer Sammellinse auffängt und von da erst auf den weissen Schirm weiter leitet; es erscheinen nunmehr keine Regenbogenfarben, sondern wieder eine weisse Lichtscheibe. Durch die Sammellinse wurden die verschiednen farbigen Strahlen wieder zu Weiss vereinigt.

Fig. 2.



Diesen für das Verständnis der Spektroskopie nicht unwichtigen Vorgang will ich in nachstehenden bildlichen Erläuterungen veranschaulichen.

Tritt (Fig. 2) bei *b* ein Lichtstrahl in den dunklen Raum ein und fällt auf einen weissen Schirm, so erscheint bei *d* ein kleiner weisser Lichtkreis.

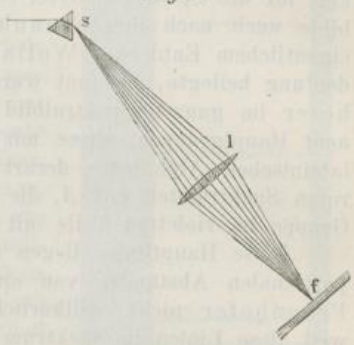
Passiert der Lichtstrahl jedoch bei *s* vorher ein Prisma, so tritt bei *vr* ein vollkommnes Spektrum (Regenbogenbild) auf, und zwar liegt dieses Farbenbild, in unserm Beispiel, bei der angenommenen Prismenstellung ein wenig unter dem Platze, den vorhin der weisse Lichtkreis eingenommen hatte.

Das Farbenband oder Spektrum beginnt bei *r* mit krapprot, geht, successive alle Nuancen von Rot darstellend, in orange, dann gelb, gelb-

grün, grün, grünlichblau, hellblau, dunkel indigoblau und endlich bei *v* in violett über.

Lässt man den farbig zerlegten Lichtstrahl auf dem Wege von *s* bis *f* bei *l* (Fig. 3) eine Sammellinse passieren, so erscheint bei *f* abermals ein weisses, aus der Vereinigung sämtlicher Farbenstrahlen resultierendes Lichtbild.

Fig. 3.



Dasselbe liegt nun bedeutend tiefer, als in Fig. 2, weil die Richtung des Strahles durch das Prisma *s* überhaupt schon nach unten abgelenkt und sodann durch die Sammellinse in dieser neuen Richtung weiter geführt wurde.

Betrachten wir nochmals die in Fig. 2 veranschaulichte Anordnung, so finden wir den Strahl von seiner ursprünglichen Dimension auf die bedeutend verbreiterte, durch *rv* versinnlichte Dimension erweitert. Dies findet in Newtons Lehrsatz seinen Ausdruck: „Das weisse Licht ist ein Gemisch aus ungleichartigen, in verschiedenem Grade brechbaren Teilen.“

Es wird demnach der rote Strahl am wenigsten, der violette Strahl am stärksten von der ursprünglichen Richtung des einfallenden Lichtstrahles abgelenkt.

Die einzelnen farbigen Strahlen können beim nochmaligen Durchgang durch ein zweites Prisma wohl abermals abgelenkt, nicht aber mehr in weitere, neuerlich verschiedenfarbige Strahlen zerlegt werden.

Soviel über Newtons Gesetz, welches wohl von mancher Seite angefochten wurde, indem man das Entstehen des Farbenspektrums der farbenerzeugenden Eigenschaft des Prisma zuschrieb.

Ich habe mich bei der Einleitung zu diesem Abschnitte absichtlich länger aufgehalten, teils weil die Spektralanalyse, wie ich schon erwähnte, dieser Details zum bessern Verständnisse bedarf, teils weil ich eine derartige Weitläufigkeit bei einem in der ersten Auflage fehlenden, sonach hier neuen Abschnitte, gerechtfertigt finde.

Durch Zerlegung des weissen Strahles entsteht, wie schon erwähnt, ein farbenreiches Lichtband, das Spektrum. Dies ist am reinsten zu erzielen, wenn der zu brechende Strahl von einer hellleuchtenden Gasflamme ausgeht. Ein gleich reines farbenkräftiges Spektrum giebt das von einem weissglühenden Platindrahte ausstrahlende Licht.

Das Sonnenlicht liefert auch ein den obigen Lichtquellen ähnliches kräftiges Spektrum. Bei längerem Beobachten desselben in einem guten Spektroskope bemerkt man indessen in unregelmässigen Ab-

ständen, parallel laufend mit den Farbenabgrenzungen, einzelne dunkle Linien.

Ihr Auftreten findet sich stets konstant an gleicher Stelle, und erst der verdiente Forscher Fraunhofer erkannte deren hohe Wichtigkeit für die Spektralanalyse, so dass diese dunkeln Striche im Spektralbilde auch nach ihm Fraunhofer'sche Linien und nicht nach deren eigentlichem Entdecker Wollaston, welcher ihnen keine besondere Bedeutung beilegte, benannt wurden. Dieser Linien konstatierte Fraunhofer im ganzen Spektralbild sechshundert und teilte diese Anzahl in acht Hauptgruppen, diese mit den ersten acht Buchstaben des grossen lateinischen Alphabetes derart bezeichnend, dass die erste Gruppe im roten Spektrumteil mit *A*, die zweite mit *B* u. s. w., endlich die achte Gruppe im violetten Teile mit *H* markiert ist.

Diese Hauptlinien liegen nicht in gleichmässigen oder multipel-proportionalen Abständen von einander, trotzdem ist deren Auswahl von Fraunhofer nicht willkürlich, sondern deswegen getroffen worden, weil diese Linien im Spektrum am deutlichsten und (bei derselben Lichtquelle etc.) örtlich konstant auftreten.

Die Zwischenräume sind nun durch die anderen minder deutlich sichtbaren Linien in weitere Farbenstreifen geteilt: demgemäss konstatierte Fraunhofer

zwischen *B* und *C*	9	zwischen *E* und *F*	76		
„ *C* und *D*	30	„ *F* und *G*	185		
„ *D* und *E*	84	„ *G* und *H*	190	Linien,	

die Hauptlinien *B* bis *H*, demnach 7 an der Zahl, nicht eingerechnet, was sonach in Summa 581 Linien entspricht.

Es entfallen sonach auf den Abstand *AB*, exklusive der Hauptlinie *A*, noch 18 Linien. Manche dieser Linien erscheinen dem Auge als haarfeine Striche, andre als breite schwarze Bänder, wieder andre endlich nur als nebelartige verdunkelte Streifen.

Ausser diesen acht Hauptgruppen hatte Fraunhofer noch, zwischen *A* und *B* liegend, eine Sondergruppe, dann nahe an *E*, in der Richtung gegen *F*, noch eine weitere Gruppe bestimmt, und erstere mit *a*, letztere mit *b* bezeichnet.

Fig. 4 zeigt die Lage der einzelnen Hauptlinien an.

Ausser diesen nach Fraunhofer benannten, mit den einzelnen Farbengrenzscheiden parallel laufenden Linien, glaubten Wortmann und Ragona-Scina in dem Farbenspektrum auch senkrecht auf erstere, demnach in der Richtung der Längsaxe des Farbenbandes, gleichfalls charakteristische Linien entdeckt zu haben, welche auch longitudinale Linien genannt wurden, zum Unterschiede der Fraunhofer'schen, welche man als transversale bezeichnete.

Karsten, Kühn, Lamont und insbesondere Kessler haben nun nachgewiesen, dass diese angeblichen Linien einfach von Staub und Un-

reinigkeit, welche sich an der Lichtzuleitungsspalte anlagerten, herrühre.

In der That verschwinden bei sonst korrekter Stellung des Einfallprismas und der Spalte diese Linien nach sorgfältig vorgenommener Reinigung vollständig.

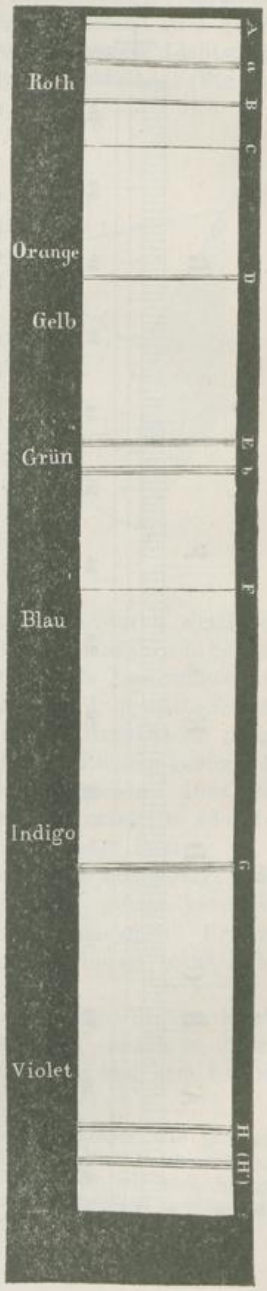
Seit Fraunhofers Forschungsperiode wurde diesen Linien von vielen Seiten spezielle Aufmerksamkeit zugewandt; so z. B. hat der um die Spektroskopie so hochverdiente Kirchhoff und andre rege Spektroskopiker, darunter J. P. Cooke jun., nachgewiesen, dass die meisten Hauptlinien eigentlich aus einer Gruppe von äusserst feinen Streifen, teilweise auch aus nebelartigen Schattenbändern bestehen, insbesondere haben aber alle übereinstimmend ermittelt, dass die ursprünglich von Fraunhofer angegebene Gesamtzahl (600) weitaus zu niedrig sei; thatsächlich kennt man, bis heute wenigstens, in manchen Hauptgruppen, besonders *DE* und *EF**) schon nahezu eine vierfache Linienzahl der ursprünglich angegebnen Menge.

Der Forschung auf diesem Gebiete ist noch ein weites Feld offen.

Dem Chemiker und Analytiker, für welchen dieses Buch geschrieben ist, genügen aber vorläufig noch weitaus die von Fraunhofer selbst aufgefundnen Liniengruppen, und werden wir uns auch nur in diesem Sinne mit der Spektralanalyse zu befassen haben. Ich erwähne nur noch, dass die Fraunhofer'sche Teilung den Hauptgruppen nach wohl allgemein angenommen, dass jedoch die Teilung der einzelnen Gruppenabstände verschiedenartig vorgeschlagen wurde.

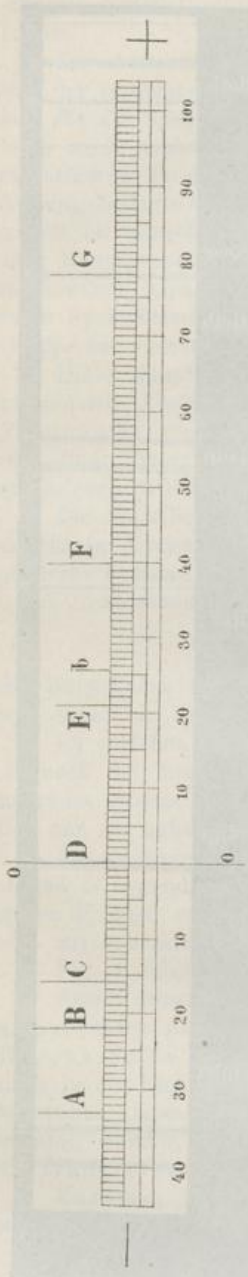
Während der eine die thatsächlich beobachteten Zwischenlinien als gültige Messabstände annimmt, der zweite das ganze Spektrum seiner Länge nach in eine bestimmte Anzahl gleicher Abstände teilt, und die Grösse dieser Abstände, sowie ihre Anzahl, nach persönlichem Gutachten wählt, teilt beispielsweise v. Vierordt die einzelnen Ab-

Fig. 4.



*) Welche am vollkommensten erforscht sind.

Fig. 5.



stände zwischen je zwei Hauptlinien in 100 Teile, ohne Rücksicht darauf, dass nicht alle Hauptlinien gleich weit abstehen; kurz es ist hierin keine Norm als allgemein gültig zu bezeichnen.

In den meisten Fällen nimmt man die Linie *D* (die sogenannte Natronlinie, wie wir später hören werden) als Ausgangs- oder Endpunkt einer empirischen Skala und bezeichnet diese demgemäss mit *0* oder *100*, gültig für Sonnenlicht. Diese Teilungsart nimmt z. B. Bunsen und Schmidt als geltend an, während Stokes dieselbe Maxime wie v. Vierordt gelten lässt.

Da Bunsens Skala von den meisten Autoren adoptiert wurde, so will ich dieselbe in kurzen Umrissen näher erläutern.

Die Linie *D* giebt den Ausgangspunkt an und wird, wie schon erwähnt, mit *0* bezeichnet. (Fig. 5.)

Nun werden nach rechts und links eine beliebige Anzahl von Teilstrichen aufgetragen, doch derart, dass ihrer von *D* bis *A* 33, von *D* bis *G* $77^1/_2$ genau ausgehen, sodass alle einzelnen Teilstriche (Grade der Bunsen'schen Skala) gleich lang werden.

Die gegen *A* fallenden Grade bezeichnet man, steigend von *D* aus, mit minus, die gegen *G*, gleichfalls von *D* aufsteigend numerierten Teile mit plus. Die Linie *C* liegt demnach — 16; die Linie *E* + 21 u. s. w.

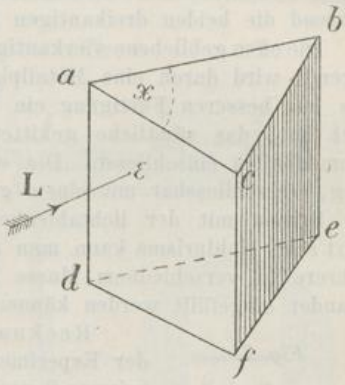
Es ist durch diese Teilungsart die Möglichkeit geboten, sich nicht nur jederzeit auf einem Spektralbilde zu orientieren, sondern auch einzelne Teile eines Spektroskopes unter einander in Übereinstimmung zu bringen. Wo demnach in diesem Werke irgendwie eines spektroskopischen Skalengrades Erwähnung gethan wird, wolle man diese Bunsen'sche Teilung immer als geltend erachten.

Ich gehe nun zur Beschreibung des Spektralapparates selbst über.

Wie schon in der Einleitung erörtert wurde, beruht die Spektrum-Entwicklung auf der strahlenbrechenden und ablenkenden Eigenschaft eines durchsichtigen prismatischen Körpers.

Das Prisma im optischen Sinne ist ein durchsichtiger, strahlenbrechender Körper, von dessen Begrenzungsflächen mindestens zwei gegen einander derart spitz geneigt sein müssen, dass sie einem Lichtstrahl durch die brechende Kante vollkommnen Durchgang gestatten. (Fig. 6.) *ad*, *be* und *ef* sind die Längskanten, dagegen *ab*, *bc*, *ca*, *de*, *ef* und *fd* die Basiskanten. Erstere bezeichnet man auch noch als die Brechungskanten, während die Neigungswinkel der letzteren Brechungswinkel genannt werden. Da jedoch der Strahl jedesmal nur zwei Seitenflächen passieren kann, so nennt man den von diesen Flächen gebildeten Winkel den Brechungswinkel und den Flächenschnitt die Brechungskante. Die von dieser Kante senkrecht auf die gegenüberliegende Seitenfläche gezogne Gerade ergiebt die optische Höhe des Prisma.

Fig. 6.



Diejenige Seitenfläche, durch welche der Lichtstrahl in das Prisma eindringt, wird die Eintritt- oder Einfallfläche, diejenige, durch welche er dasselb everlässt, die Austrittsfläche genannt. Es kann demnach jede Seitenkante, soweit sie keinem stumpfen Winkel entspricht, als Brechungskante dienen. Behufs Abhaltung anderweitiger Lichtstrahlen wird die dritte Seitenfläche meistens geschwärzt. Auch die Einfall- und Austrittsfläche pflegt man, bis auf eine kleine, für den Ein- und Austritt des Lichtes genügende Kreisscheibe, aus demselben Grunde schwarz zu überziehen. Dies geschieht am vorteilhaftesten mittelst einer matten Kienrussfarbe oder im Notfalle durch Aufkleben von matt-schwarzem Taffet oder Papier.

Das Prisma kann seiner Materie nach aus Glas angefertigt sein oder aber nur gleichsam aus einer Glashülle bestehen, welche bestimmt ist, Licht brechende und ablenkende Flüssigkeiten aufzunehmen. Erstere Art nennt man ein Vollprisma und verwendet zu diesen meist sehr stark bleihaltiges Kristall- oder Flintglas.*)

Fraunhofer verwendete bei seinen spektroskopischen Studien Flintglas, welches ein spezifisches Gewicht von 3,778 hatte, sonach in dieser Hinsicht dem Diamant oder Granat nahezu gleich stand und dem halben spezifischen Gewicht des Stabeisens gleichkam.**)

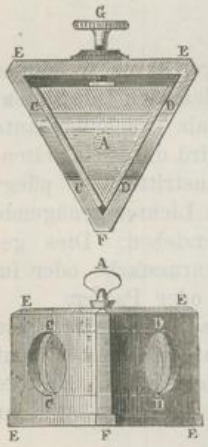
*) Beide Glaskompositionen werden von Säuredämpfen leichter wie gewöhnliches Laboratoriumglas angegriffen, demnach solche Prismen hiervor zu schützen sind, was ja schon die Schonung des teuren Spektralapparates mit sich bringt.

**) Derartige Prismen liefern die berühmten Werkstätten Steinheil in München, sowie Schmidt & Hantsch in Berlin in ausgezeichneter Qualität

Da viele Flüssigkeiten ein hohes Lichtbrechungsvermögen besitzen, so ist man frühzeitig daran gegangen, prismatisch geformte Hohlgefässe zu konstruieren, welche die lichtbrechende Flüssigkeit aufzunehmen haben. Ein diesem Zwecke entsprechendes Prisma wurde von Biot erfunden. Dieses besteht aus zwei quadratischen und zwei dreiseitigen Glasplatten, welche derart aneinander gekittet sind, dass die zwei vierkantigen Platten mit zweien ihrer Seiten die Brechungskante geben, während die beiden dreikantigen Plättchen die Basisflächen bilden.

Die offen gebliebene vierkantige Fläche, der Brechungskante gegenüber liegend, wird durch eine Metallplatte geschlossen, welche letztere überdies zur besseren Festigung ein kleines Rippengestell aus Metall angelötet hat, das sämtliche gekitteten Glastäfelchen behufs besseren Zusammenhaltes einschliesst. Die eine Basisfläche erhält noch eine Bohrung, verschliessbar mit einem geschliffnen Glaspfropfen, durch welche das Prisma mit der lichtablenkenden Flüssigkeit gefüllt wird. Dieses Biot'sche Hohlprisma kann man auch derart einrichten, dass zwei oder mehrere in verschiednem Masse Licht ablenkende Flüssigkeiten nebeneinander eingefüllt werden können.

Fig. 7.



Recknagel empfiehlt in seinem „Kompendium der Experimentalphysik“ die Herstellung eines Hohlprismas in nachfolgend beschriebener Weise: Ein massives Glasprisma (Fig. 7) wird in der Richtung von *C* gegen *D*, senkrecht auf die Brechungskante *F*, zylindrisch durchbohrt und die Bohrung durch zwei plane Glasplatten geschlossen, worauf das Prisma samt den Deckplatten in ein Messinggehäuse *EEF* mittelst der Schraube *G* fest eingepresst, und derart bei *C* und *D* dichter Verschluss erzielt. Die Flüssigkeit wird durch eine kleine Bohröffnung *A* eingefüllt und letztere dann mit einem eingeriebenen Stöpsel geschlossen.

Diese Art Hohlprisma ist sehr empfehlenswert, und, falls man über ein korrektes Vollprisma verfügt, welches man diesem Zwecke opfern will, auch von einem geschickten Glasschleifer leicht anzufertigen.

Ausser den Glas- und Flüssigkeitsprismen kommen auch verschiedne Gase als lichtbrechende Materien zur Verwendung, doch fällt diese Art Spektralbeobachtung mehr in das Gebiet des Physikers, so dass ich solcher nur erwähne und jene, welche sich hierfür interessieren, auf die diesbezüglichen Studien von Biot verweise.

Eben so wichtig wie das Prisma ist bei einem Spektroskope auch die Zuführungsart des Lichtstrahles.

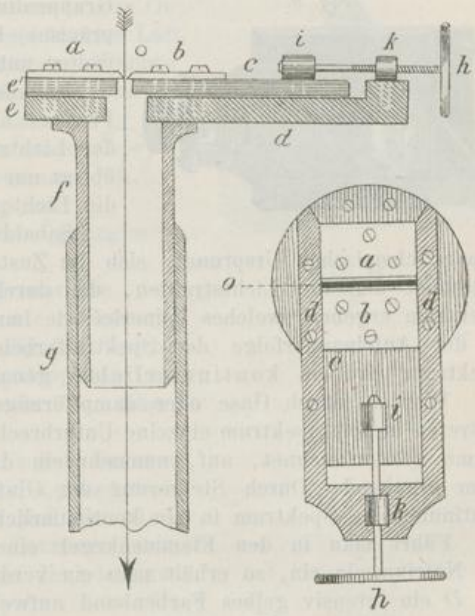
Mag Sonnenlicht oder irgend ein anderer leuchtender Stoff (Flammen, glühende Körper u. s. w.) als Ausgangspunkt dienen, immer muss als

Regel gelten, dass das zu beobachtende Licht nur durch einen äusserst kleinen Raum zu dem Prisma Zutritt hat.

Die Begründer der Spektralanalyse, Kirchhoff und Bunsen, verwendeten anfangs eine Staniolscheibe, welche einen feinen Längsritz eingeschnitten erhielt, demgemäss das Licht nur durch diese enge Spaltöffnung eintreten konnte.

Da Staniol der Einwirkung saurer und kaustischer Dämpfe auf die Dauer schlecht widersteht, wurde die Staniolscheibe durch eine gegen derartige Dämpfe indifferentere Metallplatte, mit ähnlichem Längsritz versehen, ersetzt.

Fig. 8.



Später trug man dem Bedürfnis, die beliebige Erweiterung oder Verengerung der Lichtspalte in Händen zu haben, gebührend Rechnung, und es wurden zu diesem Zwecke verschiedenartige Schneideblenden konstruiert, von denen ich die Valentinsche Vorrichtung als eben so einfach wie praktisch hier beschreiben will (Fig. 8).

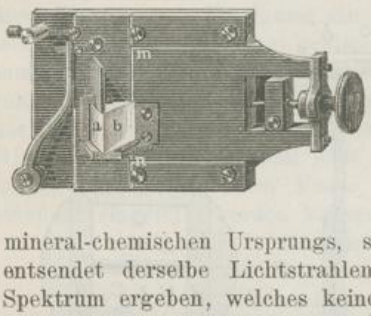
Der Tubus des Einfallrohres *g* trägt ein Auszugsrohr *f*, an welchem die Valentin'sche Vorrichtung angebracht ist. Dieselbe besteht aus den fixen Metallteilen *cd* und einer beweglichen Schlittenvorrichtung *c*. Auf *e* ist die Metallplatte e_1 fest angeschraubt und trägt die gleichfalls unbewegliche Stahlplatte *a*, bei *o* mit Gravesand'scher Schneide versehen. Parallel damit ist die bewegliche Gegenschneide *b* gleicher Konstruktion angebracht, deren Stellung durch eine feine Mikrometerschraube *h*, im Gewinde *k* laufend, beliebig geändert und der Schlitz *o* erweitert oder verengt werden kann, sodass dem in der Richtung des Pfeiles eintretenden Lichte ein beliebig zu stellender Weg offen bleibt. Diese Einrichtung ist einfach, handlich und keinen Störungen unterworfen, genügt auch für die technische Spektralanalyse in den meisten Fällen.

Bedeutend erleichtert wird allerdings die Beobachtung durch An-

bringung eines Vergleichsprima vor dem Spalte *o* und gebe ich dessen Anordnung in Fig. 9 wieder. Das Vergleichsprisma befindet sich bei *ab*, der Spalt bei *mn*. Dasselbe deckt die untere Hälfte des Spaltes und hindert demnach an dieser Stelle den Eintritt des Hauptlichtes.

Man kann nun durch Zuführung eines Seitenlichtes an einer zweiten links von *a* befindlichen Neben-Lichtquelle nicht nur Vergleichungen zwischen verschiednen Spektren anstellen, sondern auch in zweifelhaften Fällen über das Auftreten gewisser, für einzelne chemische Stoffe charakteristischer Farbenbänder auf einzelnen Gruppenlinien bequem Gewissheit und präcises Resultat erzielen. Darüber weiter unten mehr.

Fig. 9.



Nachdem sowohl die Wesenheit des Prismas als auch die Art und Weise der Lichtzufuhr besprochen wurde, erübrigt nur noch das Notwendigste über die Lichtquelle selbst zu erwähnen.

Sobald ein Körper, irgend welchen mineral-chemischen Ursprungs, sich im Zustande des Glühens befindet, entsendet derselbe Lichtstrahlen, die durch ein Prisma geleitet, ein Spektrum ergeben, welches keinerlei wie immer geartete Unterbrechung in der Aufeinanderfolge der Spektralfarben aufweist. Ein derartiges Spektrum wird ein kontinuierliches genannt.

Werden jedoch Gase oder dampfförmige Körper in Glut gebracht, so treten in dem Spektrum einzelne Unterbrechungen, als dunkle Zwischenräume gekennzeichnet, auf, nunmehr ein diskontinuierliches Spektrum ergebend. Durch Steigerung der Gluthitze kann aber jedes diskontinuierliche Spektrum in ein kontinuierliches übergeführt werden.

Führt man in den Flammenkegel einer Bunsen'schen Gaslampe ein Natriumsalz ein, so erhält man ein verdunkeltes Spektrum, welches bei *D* ein intensiv gelbes Farbenband aufweist, das mit einer dunkeln Längslinie (Bunsens Grad *o*) durchzogen ist.

Steigert man die Hitze der Flamme durch Sauerstoffzuleitung, so trennt sich diese einzelne Linie in mehrere, bis endlich durch Knallgaszuführung in den Flammenkegel die sämtlichen Linien verschwinden, d. i. sich in ein kontinuierliches Spektrum auflösen.

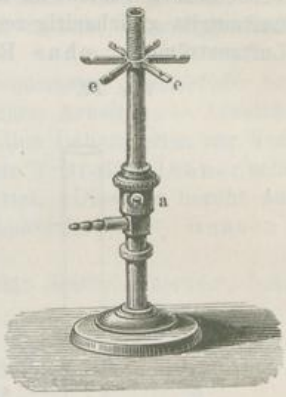
Das reinste kontinuierliche Spektrum giebt eine hellleuchtende Gasflamme (Schnittbrenner oder Argant'scher Rundbrenner).

Wird Leuchtgas mit atmosphärischer Luft gemischt, so verbrennt es, ähnlich wie Alkohol, mit nahezu nicht leuchtender Flamme und giebt nur ein äusserst schwaches (kontinuierliches) Spektrum. (Ein Gleiches gilt von den bekannten, schwach bläulich leuchtenden Kohlenoxydflämmchen.)

Bunsens Verdienst ist es, eine Lampe konstruiert zu haben, welche bei entsprechender leichter Handhabung für die Spektralbeobachtungen

von unendlichem Werte ist. Den ersten Anstoss hierzu dürfte wohl die allbekannte chemische Harmonika — wenigstens ihrer Einrichtung nach — gegeben haben, da dieselbe auch mit Leuchtgas durchführbar ist.

Fig. 10.

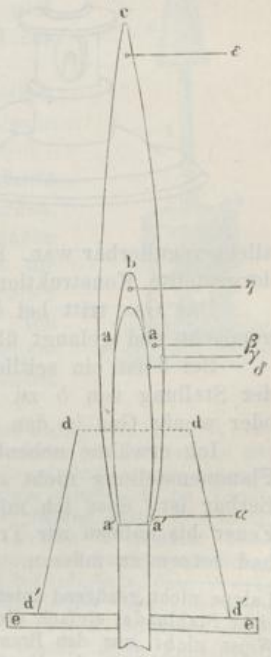


Zündet man Leuchtgas an der feinen Ausströmungsspitze eines Gasleitungsrohres an, und hält darüber ein beiderseits offnes Glasrohr so tönt die Flamme. Lässt man das Leuchtgas unentzündet hindurchströmen und hält ein Streicholz daran, so brennt nunmehr das Gemisch von Leuchtgas und atmosphärischer Luft mit einer nahezu nicht leuchtenden Flamme.

Bunsen gab der Gasausströmungsspitze die Form eines dreistrahligen Schlitzes*) — eines sogenannten Spinnenbisses — und leitet die Luftzuströmung durch seitliche, durch Schieber mehr oder weniger verschliessbare Öffnungen *a*. (Fig. 9.)

Ausserdem pflegt die Brennröhre noch einen aus drei bis sechs Radien *e* bestehenden metallnen Stern zu erhalten, Fig. 10, welcher den Zweck hat, einen kleinen, doppelten Luftzug vermittelnden Schornstein zu tragen (Fig. 11 *d*, *d*, d_1, d_1.)

Fig. 11.



Die Flamme des Bunsen'schen Brenners besteht aus dem Flammenkern a_1 a_1, der leuchtenden heissesten Spitze *b* und dem dunkeln Flammenmantel a_1 a_1 *c*. Letzterer ist es, der bei Spektralbeobachtungen die wichtigste Rolle spielt.

Die zu beobachtenden Stoffe werden bei γ in die Flamme mittelst eines schon bei der trocknen Vorprüfung (II. Abschnitt) erwähnten Platindrahtes eingeführt, färben den bisher (nahezu) farblosen Flammenmantel an dieser Stelle in der dem eingeführten Stoffe charakteristischen Weise, und ist sodann das zur Spektralbeobachtung notwendige Sonderlicht erzielt.

Der Bunsen'sche Brenner erlitt im Laufe der Zeit vielfache Rekonstruktionen, unter denen ich nur die von Wiessnegg, Muenke,

*) Einer meiner ehemaligen Assistenten pflegte sich, wenn ihm die Bunsen'sche

Griffin und Finkener erwähne. Von allen scheint mir letztere die nutzbringendste zu sein. Fig. 12 versinnlicht diese dem Äussern nach von Bunsens Anordnung scheinbar wenig verschiedene Konstruktion. Ihre Verbesserung besteht im wesentlichen darin, dass Finkener den Gas- und Luftzutritt gleichzeitig reguliert, während beim Bunsen'schen Brenner die Luftzuströmung, ohne Rücksicht auf den unverringerten Gaszutritt,

Fig. 12.

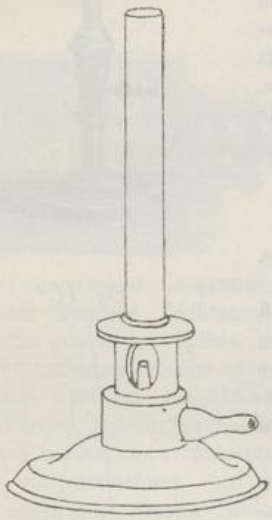
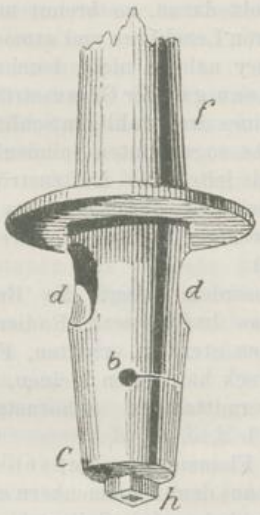


Fig. 13.



allein regulierbar war. Finkener erzielt dies durch die in der Fig. 13 dargestellte Konstruktion.

Das Gas tritt bei *b* in den Metallkonus *c*, wird durch *dd* mit Luft gemischt und gelangt über *f* zur Verbrennung.

Bei *b* ist ein seitlicher Ritz in dem Konus *c* eingefeilt, der je nach der Stellung von *b* zu den Gaszuführungsstutzen *a* nach Belieben viel oder wenig Gas in den Mischraum des Konus zuzuleiten gestattet.

Ich erwähne nebenbei, dass dieser Brenner selbst bei der kleinsten Flammenstellung nicht zurückschlägt, und seine Heizkraft derart regulierbar ist, dass ich mit grösster Sicherheit Flüssigkeiten auf offenem Feuer bis nahezu zur Trockne abdampfe, ohne dieselben auf das Wasserbad setzen zu müssen.

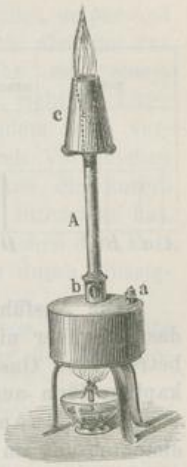
Lampe nicht genügend intensiv zu brennen schien, dadurch zu helfen, dass er mit einer Stahlnadel einfach diese Dreischlitzöffnung durchstiess, und dann natürlicher Weise nicht nur den Brenner ruinierte, sondern eine stark leuchtende, russende Flamme *erhielt*, da die Gas- und Luftzuströmung nicht mehr im richtigen Verhältnis erfolgte. Merkwürdiger Weise soll diese Praxis an der technischen Hochschule, wo er absolvierte, allgemein üblich gewesen sein.

Das Zurückschlagen der Flamme (d. i. Entzündung des Gases bei der Ausströmungsöffnung), welches bei Spektralbeobachtungen wie bei chemischen Operationen höchst unangenehme Störungen im Gefolge hat, soll nach einem neuern Vorschlag noch dadurch zu beheben sein, dass man dem Brandrohre (bei a_1 a_1 Fig. 11) oben eine konvergierende Form giebt.

Wiewohl das Leuchtgas als eines der bequemsten Brennstoffe bei Spektralbeobachtungen — wie auch bei chemischen Arbeiten — bezeichnet werden muss, steht dasselbe doch nicht in allen Laboratorien zur Verfügung, und es bietet demgemäss die sogenannte*) Breitenlohner'sche Alkohollampe ein sehr willkommnes Aushilfsmittel. Dieselbe beruht auf dem Prinzipe der allbekannten Äolipila, kombiniert mit Bunsen's Brennersystem.

Fig. 14 zeigt deren Anordnung. *a* ist das Spiritusreservoir, *bAc* der Bunsenbrenner.

Fig. 14.



Die durch eine kleine Spiritusflamme in *a* erzeugten Alkoholdämpfe treten in *b*, mischen sich hier mit Luft und gelangen bei *c* zur Verbrennung.

Man sorge dafür, dass in *a* immer genügend Spiritus vorrätig sei, ebenso, dass die untere gläserne, als Heizgerät dienende Lampe während des Experimentierens nicht verlösche.

Auf ähnlichem Prinzipe, wiewohl nicht in derselben handlichen Form, beruht die St. Clair-Deville'sche Weingeistlampe.

Neuerer Zeit sind jedoch vielfach ambulante Leuchtgaserzeugungsapparate konstruiert worden, wovon, nach meiner persönlichen Überzeugung, manche derart vollkommen ihren Zweck erfüllen, dass die Beschaffung von Leuchtgas in isoliert stehenden Laboratorien keine Unmöglichkeit mehr ist. Ich werde beim Artikel Leuchtgas darüber noch eingehender sprechen, verweise aber nur vorläufig Interessenten

*) Mein verehrter ehemaliger Chef und nunmehriger Kollege Dr. C. A. Weiler teilt mir die Entstehungsgeschichte dieser Lampenkonstruktion wie nachfolgend mit: Als Weiler vor ca. 20 Jahren in seiner damaligen Eigenschaft als Chemiker des Vereins zur Hebung der Zuckerindustrie im Kaisertum Österreich im Vereinslaboratorium zu Königsal bei Prag kein Leuchtgas zur Verfügung hatte, liess er sich von dem verdientermassen bekannten Mechaniker Rexroth in Wetzlar dessen Spiritus-Lampe, konstruiert nach der Art der Bunsenbrenner, für Zuckerveraschungen kommen; die Funktion dieser Lampen war eine derart befriedigende, dass Weiler im Kommissionswege bald darauf für die agrikulturchemische Versuchsstation zu Lobositz in Böhmen, an welcher damals Dr. Breitenlohner bedienstet war, 6 derartige Rexroth'sche Brenner liefern musste. Weshalb diese Konstruktion Breitenlohners Namen bis heute führt, ohne dass Rexroth dagegen Protest einlegte, mögen eben Breitenlohner und Rexroth beantworten.

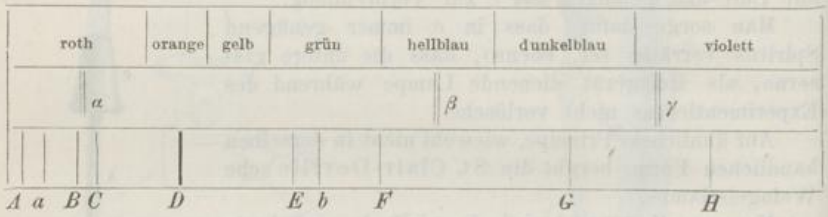
auf A. M. Ballings interessanten, im „Chemischen Centralblatte“ XI, 440 befindlichen erschöpfenden Aufsatz.

Dass nicht nur feste oder geschmolzene, dann aber in tropfbar flüssigem Aggregatzustande befindliche Stoffe, sondern auch Gase in Glut gebracht werden können, ist durch Ruhmkorffs Versuche und Geisslers experimentelle Erfolge genugsam bekannt.

Die Anwendung des galvanischen Lichtfunkens in der Spektroskopie eröffnete ein neues und interessantes Beobachtungsgebiet, sodass Flammen gewisser, in glühenden Zustand gebrachter Gase, welche bisher der schwachen Leuchtkraft wegen kein Spektrum zu erkennen gestatteten, heute bereits spektralanalytisch studiert werden können.

Der Wasserstoff beispielsweise giebt ein durch drei Farbenlinien (Fig. 15) gekennzeichnetes Spektrum, deren eine rote α, zwischen BC, die zweite β bläulich-grüne zwischen FG und die dritte violette γ zwischen G und H erscheint.

Fig. 15.



Die Ausführung der Spektralanalyse von Gasen ist derart einfach, dass hierüber nicht viel zu sagen ist. Man lässt durch eine mit dem betreffenden Gase gefüllte Geisler'sche Röhre, welche an einer Stelle kapillar-dünn ausgezogen ist, einen elektrischen Funkenstrom — meist von einer Ruhmkorff'schen Induktionsrolle aus — durchgehen, und beobachtet das an dieser Kapillarstelle stark leuchtende, weil heftig glühende Gas.

Dr. Vogel, ein u. a. um die Spektroskopie hochverdienter Gelehrter hat das Verdienst, auch die spektroskopische Beobachtung glühender Dämpfe, erzeugt mittelst der elektrischen Funken, ermöglicht zu haben.

Sein Gerät, allgemein als Vogels Entlader bekannt*), besteht aus:

1) zwei Korken, welche in zwei verstellbaren Klemmschrauben festgemacht sind;

*) H. W. Vogel, Praktische Spektral-Analyse irdischer Stoffe. Nördlingen. S. 135, welchem trefflichen Werke ich auch vorstehende Beschreibung entnehme. Die Herren Schmidt & Häntsch in Berlin versenden bereitwilligst Detail-Illustration von diesen Geräten.

2) der untere trägt eine mit Quecksilber gefüllte Glasröhre, in welcher ein Platindraht eingeschmolzen ist, welcher mit dem Pol eines Funkeninduktors in Kontakt steht.

Die zu untersuchende Flüssigkeit füllt man auf kleine Glashütchen, die man leicht selbst fertigen kann. In diesen ist ein Platindraht eingeschmolzen, der in das Quecksilber des Röhrchens taucht. Ueber diesen Draht stülpt man ein Haarröhrchen. Gegenüber demselben steht ein Rohr, welches innerhalb des Korkes sitzt und durch welches ein umgebogener Platindraht führt. Dieser steht mit dem positiven Pol des Induktors in leitender Verbindung. Wird der Induktor durch Verbindung seiner Pole mit einer Batterie in Gang gesetzt, so springen zwischen den beiden Platindrähten Funken über. Nähert man dann die beiden Pole mittelst der verschiebbaren Klemmen, so geht der Funkenstrom in eine kontinuierliche Entladung über, wobei sich an dem negativen Pol ein blauer Lichtbüschel zeigt.

Füllt man dann mittelst Pipette Metalllösung in das erwähnte Glashütchen, so steigt diese mittelst Kapillarität in das Röhrchen empor und wird durch den Funkenstrom zersetzt. Es offenbart sich alsdann das Funkenspektrum der Lösung und man kann es leicht mit einem Spektroskop beobachten. Wichtig ist hier aber die richtige Lage des Funkens vor dem Spalt. Man reguliert dieselbe, indem man vorher den Pol möglichst genau vor den Spalt bringt (durch Verschieben der Klemmen und während des Überschlagens der Funken die untere Klemme vorsichtig schiebt, bis das Spektrum die grösste Intensität hat. Die kleine Glasscheibe bringt man mit ihrer Klemme zwischen den Entlader und das Spektroskop, um das Bespritzen des Spaltes durch Flüssigkeit, wie solche oft eintritt, zu vermeiden.

Damit wären die zur Spektralanalyse notwendigsten Hilfsgeräte beschrieben, sodass mir nur noch erübrigt, die Einrichtung der Spektroskope kurz zu erörtern.

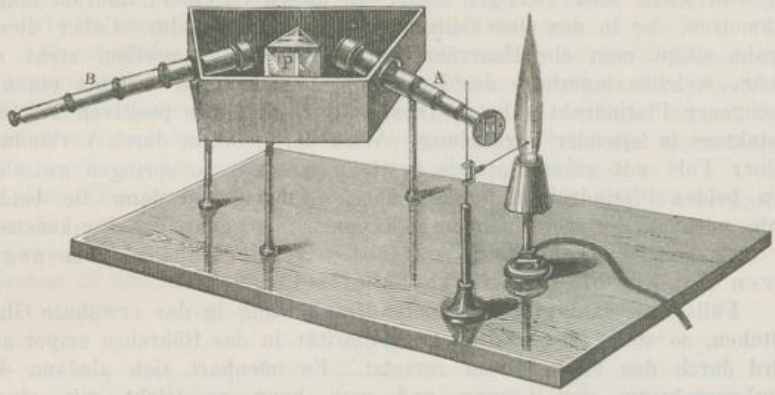
Ein richtig konstruiertes Spektroskop besteht aus dem bereits auf Seite 41—42, Fig. 8 u. 9, beschriebnen Lichteinfallrohr mit Spalt und einer hiermit verbundnen Sammellinse, welche die einfallenden Lichtstrahlen parallelisiert, dann aus dem lichtzerlegenden Prisma und schliesslich aus einem Fernrohre zur Beobachtung des an der Austrittsfläche des Prismas entstandenen Spektrums.*)

Wiewohl Apparate zur Spektralbeobachtung lange existierten, kann füglich das von Bunsen und Kirchhoff konstruierte und bei deren

*) Die Spektroskopkonstruktionen von Heuer, Mousson, Ruhmkorff etc. sind mehr für den Schulgebrauch, als Demonstrationsapparate, zu gebrauchen. Endlich konstruierte Rexroth ein Spektroskop, bei welchem der Strahl nicht seitlich, sondern in senkrechter Ebene abgelenkt wird, und als weitere Eigenheit ist hervorzuheben, dass der Lichtstrahl dem zerlegenden Prisma durch Spiegelreflexion zugeführt wird, wodurch ein weiterer Vorteil erzielt wurde.

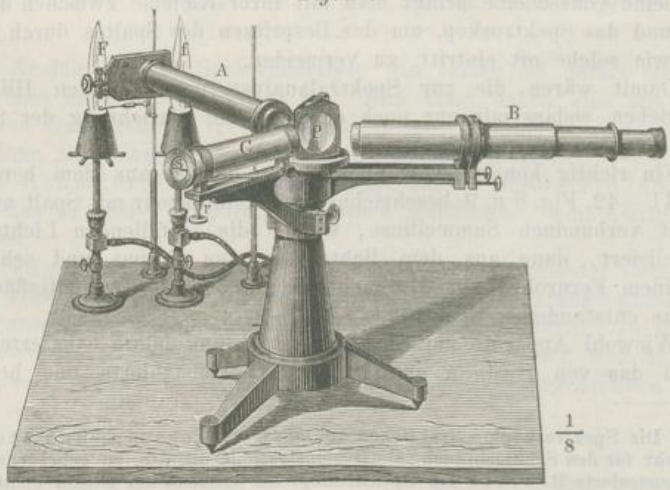
epochemachenden Forschungen verwendete Spektroskop, wie es in Fig. 16 dargestellt ist, als das erste vollkommene Gerät dieser Art bezeichnet werden.

Fig. 16.



Dasselbe besteht aus dem Spaltrohre *A*, auch Kollimatorrohr genannt, mit der nahe bei dem Prisma *P* angebrachten Sammellinse. *B* ist ein astronomisches Fernrohr mit sechsfacher Vergrösserung.

Fig. 17.



$\frac{1}{8}$

Diese ursprüngliche Konstruktion ist von Bunsen vervollkommnet

worden. Fig. 17 stellt das Bunsen'sche Spektroskop dar.*) *A* ist das Spaltrohr mit Spaltplatte und Vergleichungsprisma *F*; das Prisma *P* hat eine derartige Stellung zu *A*, dass der mittlere grüne Strahl des Spektrums (+ 31° der Bunsen'schen Skala) gleichen Einfalls- und Austrittswinkel besitzt. Das Okular des Fernrohres *B* ist im Tubus verschiebbar und gestattet demgemäss eine scharfe Einstellung, liefert ein sehr reines und bedeutend vergrössertes Spektrumbild. Die in *C* befindliche mikroskopische Skala ist bei dem Bunsen'schen Apparate photographisch dargestellt und deren Anordnung derart getroffen, dass bei sonst richtiger Linsenstellung Spektrum und Skalenbild in *B* gleichzeitig erscheinen.

Die komplizierte Konstruktion der nach vorstehendem Prinzipe angefertigten Spektroskope wurde, was Handlichkeit und auch billigere Beschaffung anbelangt, durch die Neukonstruktionen mit gerader Durchsicht (Spektroskop à vision directe) wesentlicht vereinfacht.

In optischer Hinsicht beruhen diese Apparate auf der parallellinealen Fortpflanzung und zwar wesentlich des grünen Lichtstrahles. Dies wird durch Kombination zweier oder mehrerer in Form eines N mittelst Kanadabalsam zusammengekitteter Kron- und Flintglasprismen erzielt.

Von den vielen diesbezüglichen Spektroskop-Konstruktionen erwähne ich nur die von Browning, Amici-Jansen, Vogel, sowie die von Hoffmann, Procter, Emsmann.

Vogel gab seinem Apparate nachstehende Einrichtung.**)

Das Instrument besteht aus einem Taschenspektroskop, dessen Benutzung wegen seiner leichtern Einstellbarkeit bei gleicher Lichtstärke viel bequemer ist, als der Bunsen'sche Apparat.

Der Spalt an diesen Instrumenten wird durch Drehen des Kopfes bei *s* (siehe Fig. 18, Durchschnitt) enger oder weiter gemacht. Das Einstellen besorgt man in einfachster Weise, indem man den Spalt eng stellt, das Instrument auf den Himmel richtet und das Hinterende mit den Prismen so weit auszieht, bis man durch *O* sehend, die Fraunhoferschen Linien deutlich erkennt.

Zum Ersatz der Skala, welche diesem Instrumente fehlt, hat Vogel eine Spiegelvorrichtung angebracht, die in Fig. 19 in der Form, wie sie jetzt von Schmidt & Haentsch in Berlin angefertigt wird, in Naturgrösse abgebildet ist.

Die Figur 19 stellt das Spaltende des Taschenspektroskops dar. *B* ist eine abnehmbare Metallkappe mit einer rechteckigen Öffnung, durch welche direkt Licht auf den Spalt *T* fällt. Ausserdem enthält die Kappe noch eine seitliche Öffnung *O*, durch welche das von dem, in dem Bügel

*) U. a von Mechaniker Desage in Heidelberg zu beziehen.

**) Deren Beschreibung wir einer uns von der Firma Franz Schmidt & Häntsch in Berlin freundlichst zur Verfügung gestellten Abhandlung über diesen Apparat entnehmen.

g sitzenden, kleinen drehbaren Spiegel *m* reflektierte Licht auf das Spiegelprisma *P* fällt, um von diesem in den oberen Teil des Spalts geworfen zu werden. Man erhält so zwei Spektren übereinander, das eine direkte zur Beobachtung, das andere zur Vergleichung.

Fig. 18.

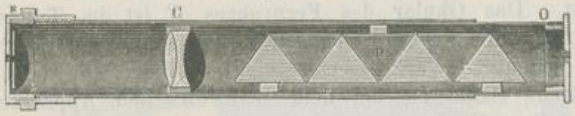
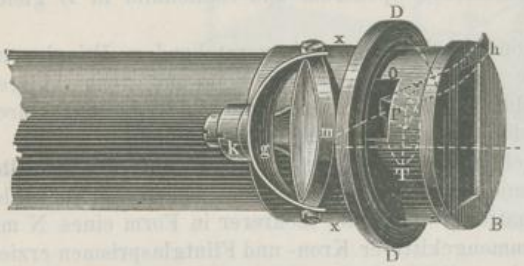
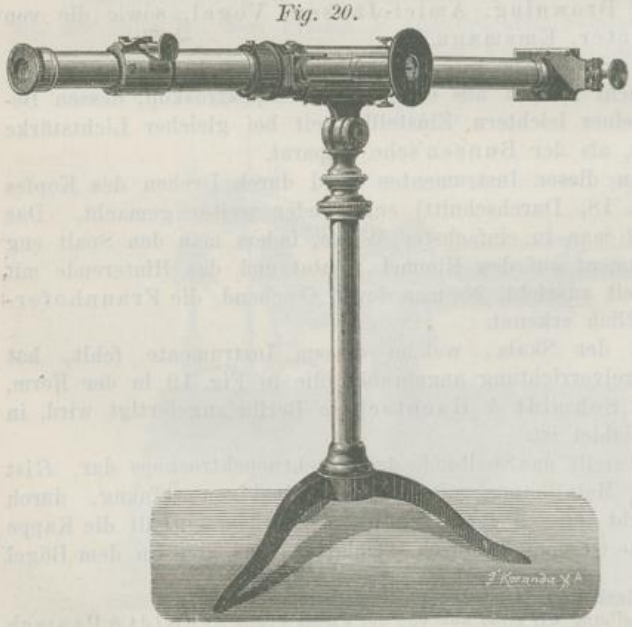


Fig. 19.



Der Spiegel *m* mit seinem Bügel *g* sitzt an einem um die Achse des Instruments drehbaren Metallring *x*, sodass er ganz bei Seite gedreht werden kann. Der drehbare Ring *D* dient zur Veränderung der Spaltweite. Das Prisma *P* sitzt an einem kleinen Hebel *h*, so dass es auf Erfordernis seitwärts gebracht und der ganze Spalt freigemacht werden kann.

Fig. 20.



Die kleineren, gradlinigen Spektroskope besitzen in der Regel keine Skala, sowie auch kein Fernrohr am Okularteile.

Der Hoffmann'sche Apparat (Fig. 20) vereinigt nun die Vorteile der grad-

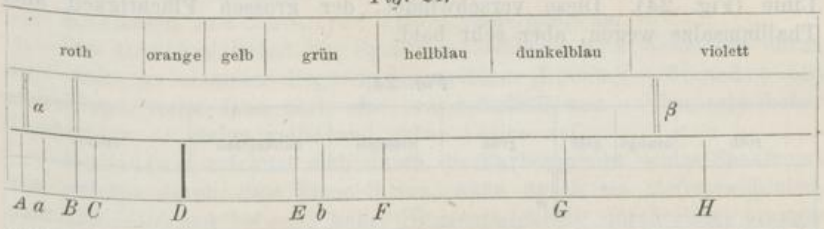
linigen Spektroskope*) mit der feinen Einstellung der sogenannten „geknickten“ Systeme, indem sowohl eine Skala als auch ein vergrösserndes astronomisches Fernrohr an diesem angebracht ist.**)

Die Spektralanalyse wird eingeteilt 1) in die Emissionsanalyse, 2) die Absorptionsanalyse.

Erstere beruht auf der Thatsache, dass eine an und für sich farblose Flamme durch hineingehaltene und demgemäss zur Glut und teilweisen Verdampfung gebrachte chemischen Stoffe gefärbt wird und demgemäss im Spektralapparate charakteristische Farbenbänder giebt, welche die chemische Natur und Abstammung des zu untersuchenden Körpers mit der grössten Genauigkeit zu erkennen gestatten.

Kalium und seine Verbindungen z. B. ergeben (Fig. 21) ein

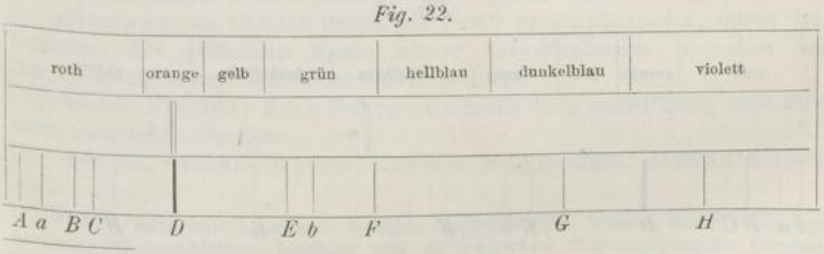
Fig. 21.



Emissionsspektrum, welches in dem zum grossen Teile verdunkelten Farbenrande zwei hell leuchtende Farbenstreifen α und je einen sattroten (links vom o Punkt der Bunsen'schen Skala gerechnet), dann (rechts) einen weniger grellen indigoblauen Streifen β. Ein dritter Streifen, doch schon schwerer zu erkennen, wird nahe bei α bemerkt.

Natrium weist in dem sehr stark verdunkelten Spektrum eine einzige, intensiv gelbe Linie (Fig. 22).

Fig. 22.

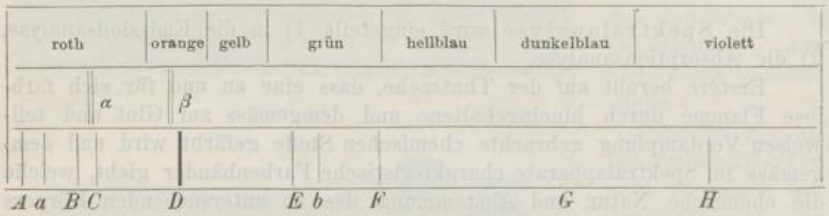


*) Wobei besonders die grösstmögliche Dispersion oder Farbenzerstreuung als einer der Hauptvorteile hervorzuheben ist.

**) Noch wäre Roods Okularmikrometer und Sorets fluoreszierendes Okular als wesentliche Neuerungen auf konstruktivem Gebiete hier anzufügen.

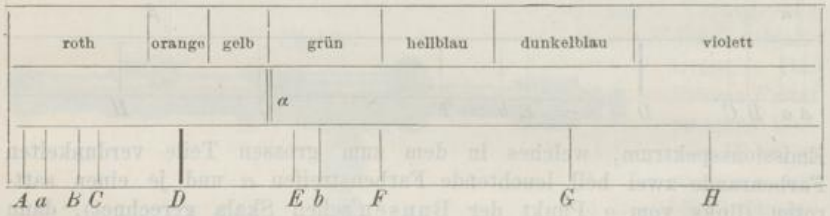
Lithium kennzeichnet sich gleichfalls durch eine intensiv karminrote Linie bei α und ausserdem durch eine wenig sichtbare orangegelbe β wie Fig. 23 zeigt.

Fig. 23.



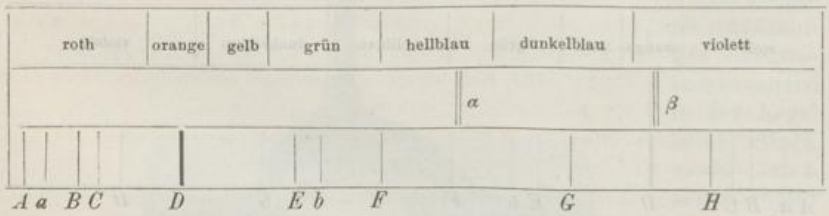
Thallium, ein durch die Spektralanalyse entdecktes Metall, giebt in dem fast gänzlich verdunkelten Spektrum bei α eine intensiv grüne Linie (Fig. 24). Diese verschwindet, der grossen Flüchtigkeit aller Thalliumsalze wegen, aber sehr bald.

Fig. 24.



Indium, dessen Entdeckung wir gleich dem Thallium der Spektralanalyse verdanken,*) charakterisiert sich durch eine blaue Linie bei α (Fig. 25) und eine weniger intensive violette bei β.

Fig. 25.



Derart geben auch alle anderen Basen charakteristische Spektren,

*) Das neuester Zeit entdeckte Gallium sowie die jüngsten Forschungs-Ergebnisse (Norwegium, Berzelium) gehören auch hierher.

deren Farbeneigenheiten ich hier nunmehr beschreiben will, da sie in obiger typischgraphischen Weise nicht gut wiederzugeben sind.*)

Strontium weist acht deutlich ausgeprägte Farbenlinien auf, und zwar von links nach rechts vorerst sechs rote (darunter zwei weniger intensive), eine hellorangegelbe und endlich eine blaue.

Das Calcium kennzeichnet sich, das Spektrum in gleicher Reihenfolge wie beim Strontium betrachtet, zuerst durch eine halbhelle rote, dann eine intensiv orangerote Linie, weiter durch schwach erhellte gelbgrüne Farbenstreifen (welche übrigens nur im ersten Momente des Erhitzens auftreten), ferner durch eine intensive, breite Orangelinie und schliesslich durch die dasselbe vom Strontium unterscheidende grüne Linie (+ 85°).

Das Baryumspektrum enthält viele, vor allem besonders grüne, teils breite und dann halbhelle, teils schmälere, aber sehr intensiv auftretende Linien, daneben erscheinen mehrere, wiewohl undeutlich begrenzte rote Farbenbänder.

Magnesia und Thonerde geben kein Spektrum.

Das Cäsium liefert ein Spektrum, welches sich besonders durch zwei nahe an einander liegende himmelblaue Linien (+ 56 und + 59) auszeichnet, weist dann noch eine orangefarbene und — bei sehr hoher Temperatur — einige gelbe und grüne Linien auf.

Rubidium zeichnet sich durch die Farbenpracht seines Spektrums aus, welches durch zwei himmelblaue, dann durch ein tiefrotes Linienpaar (34—35) und bei sehr hoher Hitzeentwicklung durch einige orangegelbe, hellgelbe und grüne Linien charakterisiert ist.

Kadmium, insbesondere als Chlorid, giebt drei, wiewohl wenig intensive blaue Linien.

Kupfer, und zwar ebenfalls besonders als Chlorkupfer, zeigt ein prachtvolles, wiewohl wenig Bestand habendes, fast über das ganze Spektralbild gehendes, äusserst linienreiches Spektrum.

Blei und Wismut verhalten sich ähnlich wie Kupfer, nur dass ihre Spektrallinien noch schneller als bei jenem verschwinden.

Mangan als Chlorid liefert ein rasch verschwindendes, durch Befeuchtung der glühenden Masse wieder hervortretendes, von dem des Baryts wenig unterschiedliches Spektrumbild.

Gold, Platina, Zink liefern gleichfalls teils undeutliche, teils sehr kurz anhaltende Spektra.

Beryll, Cerium, Dydim, Erbium, Magnesium, Aluminium und

---

*) Von allen uns bekannten farbigen Spektraltafeln müssen wir die aus dem Berliner lithographischen Institute von A. Schütze hervorgegangene Chromolithographie der wichtigsten Spektra als die empfehlenswerteste bezeichnen, umsomehr als die Fraunhofer'schen Linien auch nicht fehlen. Es wäre nur wünschenswert gewesen, dass die Bunsen'sche Skala diesen ausgezeichneten Tafeln auch beigefügt werden wäre.

Yttrium teilen der Bunsenflamme keine Färbung mit, können sonach auch unter diesen Bedingungen kein Spektrum geben.

Von Nichtmetallen wären die Spektra des Fluor (hellblaue Linie so ziemlich in der Mitte zwischen *D* und *E*) und Bor (zwei grüne Linien an derselben Stelle wie beim Fluor, ausserdem zwei schwache blaue) noch anzuführen.

Lässt man einen weissen Lichtstrahl, bevor er in das Spaltrohr des Spektroskopes eintritt, durch einen eingeschobenen durchsichtigen Körper oder eine desgleichen lichtdurchlassende Flüssigkeit passieren, so bekommt man Spektra, welche sowohl durch andre Farbenerscheinungen, als auch durch besondere, in — für den eingeschobnen Körper — charakteristischer Weise auftretende und gruppierte Linien ausgezeichnet sind. Da immer eine mehr oder weniger vollkommne Verlöschung einzelner farbiger Strahlen dieser Erscheinung zu Grunde liegt, so bezeichnet man diese Art spektroskopischer Untersuchung als die Absorptionsspektralanalyse.

Es wird jedermann einleuchten, dass die hierbei auftretenden Spektra, je nach Konzentration und Dicke der durchstrahlten Schicht der absorptionsfähigen Flüssigkeit, verschieden auftreten können.

Dasselbe gilt von lichtdurchlassenden farbigen Körpern, z. B. verschieden gefärbten Glasplatten u. a. m., endlich aber auch von ausdehnbar flüssigen, sonach gasförmigen Körpern.

Als Fundamentalsatz gilt demnach: Die Absorptionserscheinung steigert sich 1) mit Vergrösserung der durchstrahlten Schicht, 2) mit Verdichtung (Konzentration) des lichtabsorptionsfähigen, flüssigen oder gasförmigen Körpers.

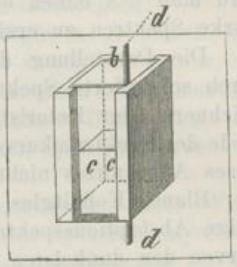
In der mineralchemischen Analyse spielt die Absorptionsspektroskopie eine untergeordnetere Rolle, als die früher beschriebene Emissionsspektralanalyse, dagegen ist ihr in der organischen Analyse, welche wir im II. Bande behandeln werden, ein weites Feld teils bereits eingeräumt, teils noch offen. In vielen Fällen vermag diese spezielle Spektraluntersuchung allein exakten Aufschluss über einzelne analytische Zweifelsfragen zu geben, so dass sie heute selbst bei gerichtschemischen Untersuchungen als entscheidendes Kriterium zugezogen wird.

Die Absorptionsspektra entstehen, wie bereits vorher erwähnt wurde, dadurch, dass eine vollkommen klare Lösung der zu analysierenden Flüssigkeit, welche sich in einem sogenannten Absorptionskästchen (Fig. 26) befindet, derart vor die Spaltöffnung des Einfallrohres gebracht wird, dass der Lichtstrahl vor seinem Eintritt in den Spalt eine genau gemessene Schicht der Flüssigkeit passiert. Das Absorptionskästchen besteht aus den zwei planparallelen Glaswandungen *a b*, welche in einen aus passendem Materiale (Metall, Holz oder selbst geschwärztem Glase) angefertigten Fassungsrahmen derart eingekittet sind, dass die Flüssigkeitsschicht *ccc* in allen Abständen zwischen *a* und *b* gleich ist.

Man setzt hierfür gewöhnlich 5 bis 10 Millim. fest Die Flüssigkeit selbst wird vorteilhaft nur zur halben Höhe des Kästchens eingegossen, weil derart zwei Spektra erscheinen: einmal das Absorptionsspektrum und ausserdem das ursprüngliche, der verwendeten Lichtquelle eigentümliche Spektrumbild.

Bei chemischen Untersuchungen hat man es ausschliesslich mit der Farbenstrahlen-Absorption durch nicht glühende Körper zu thun.

Fig. 26.



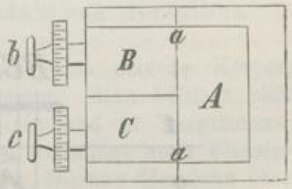
Feste Stoffe werden unmittelbar und zwar in bestimmter Schicht vor das Spaltrohr gebracht, Flüssigkeiten legt man im Absorptionskästchen vor, Gase und Dämpfe (in kaltem Zustande) füllt man in mattgeschliffene und überdies vorteilhafter Weise noch gegen Seitenlicht geschützte Glaskugeln oder Röhren, wobei die Licht-Ein- und Austrittsflächen mittelst blauer, durchsichtiger Glasplatten begrenzt, beziehungsweise abgeschlossen werden.

Von Wichtigkeit ist bei der Absorptionsspektralanalyse, die Lage der Absorptionsstreifen, die Temperatur der Flüssigkeit beiallen anorganischen Lösungen, während die Absorptionsspektra organischer Solutionen hierdurch nicht alteriert werden. Dagegen übt die Art des Lösungsmittels im letztern Falle, seinem speziellen Brechungsvermögen gemäss, auf die Lage der Absorptionsstreifen beachtenswerten Einfluss.

Ferner ist es bei konzentrierten, insbesondere bei dunkeln Lösungen unerlässlich, dass in jenem Falle, wo man, wie schon erwähnt, das ursprüngliche Spektrum mit dem Absorptionsspektrum vergleichen will, auch die Lichtstärken beider Spektren vollkommen gleich sind.

Fr. Schmidt & Häntsch haben anlässlich der v. Vierordt'schen Arbeiten über Spektro-Kolorimetrie eine neue Spaltvorrichtung konstruiert, welche in Fig. 27 versinnlicht ist.

Fig. 27.



Der Eintrittsspalt *aa*, einerseits von der fixen Platte *A*, andrerseits von zwei sensibel beweglichen Richtplatten *B* und *C* begrenzt, kann mittelst der Schrauben *b* und *c* beliebig entweder der ganzen Länge nach gleich oder zur Hälfte minder oder stärker erweitert, resp. verengt werden.

Zur bequemen Einstellung absoluter Spaltgleiche zwischen *BA* und *CA* haben die Schrauben eine Trommelteilung, nach welcher, bei gleicher Einstellung der Skalen auf dieselben Teilstrichnummern, der Spalt oben und unten gleich weit ist.

Wird das Einfallrohr derart gerichtet, dass das Niveau der Flüssigkeit im Kästchen (Fig. 27) genau mit der Hälfte der Eintrittspalte zusammenfällt, so kann man den Spaltteil *CA*, weil vor der Flüssigkeit befindlich, bequem so lange erweitern, bis beide Spektren gleiche Lichtstärken aufweisen.

Je dunkler die Flüssigkeit im Absorptionskästchen, desto mehr wird man *CA* öffnen oder aber *BA* verengen müssen, um gleich lichtstarke Spektren zu erzielen.

Die Darstellung der Absorptionsspektren durch Farbentafeln oder durch schraffierte Spektrumtypen ist an und für sich nur von geübten Zeichnern oder Koloristen ausführbar, sodass Bunsens graphische Methode der Spektrumkurven zu wichtig ist, als dass ich dieselbe am Schlusse dieses Abschnittes nicht besprechen sollte.

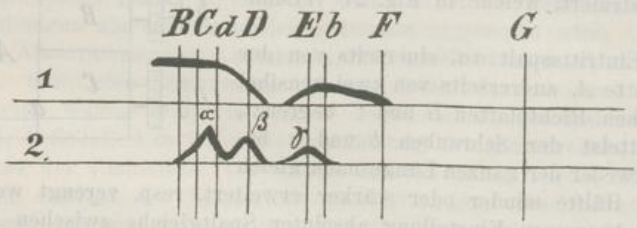
Blaues Kobaltglas giebt je nach der Tiefe der Farbe verschiedenartige Absorptionsspektra, und zwar: helles Glas drei breite Streifen, hiervon den dunkelsten, breitesten zwischen *B*, *Cd*, einen wohl schmälern, aber immer noch sehr intensiven beiderseits von *D*, endlich einen etwas breitern, jedoch weniger verdunkelten gleich verteilt um *E* und *b*.

Dunkles Glas verdunkelt die rote Farbenregion vollkommen, und das Schattenband verfliesst sodann noch über *D* hinaus (nahezu $^1/_3$ von *DE* deckend). Es erscheinen demnach hier die bei hellem Glase gesondert auftretenden zwei intensivern Streifen vereinigt. Der dritte verbreitert sich, gleichzeitig an Intensivität zunehmend, vom zweiten Drittel *DE* bis *F*.

Bunsen verzeichnet, um eine graphische Kurve zu konstruieren, vorerst auf einer geraden Horizontalen die Fraunhofer'schen Hauptlinien, gleichsam als Orientierungspunkte.

Nun beginnt er die Kurve dort von der Horizontalen aus zu ziehen, wo der Absorptionsstreifen anfängt, steigt mit der Kurvenlinie um

Fig. 28.



so mehr, je dunkler das Absorptionsstreifenband wird, und lässt mit der Abnahme letzterer auch die Kurvenlinie wieder in die

Horizontale verlaufen, eventuell einfallen. Fig. 28 macht den ganzen Vorgang leicht verständlich:

1. ist das Absorptionsspektrum des dunkelblauen Kobaltglases. Man sieht, dass die rote und orangene Farbenregion gänzlich verdunkelt ist, sodann die Absorptionslinien an Intensivität abnehmen und kurz über *D* hinaus gänzlich aufhören. Weiter beginnen diese wieder vor *E*, verdunkeln die grüne und einen Teil der helblauen Farbenregion;

2. stellt das Spektrum des hellblauen Kobaltglases graphisch dar und wird sich jedermann nach dem eben Gesagten sowohl in diesem, als jedem andern, nach Bunsens graphischer Methode entworfnen Kurvenbild zurecht finden, und auch, selbst bei gänzlicher Unkenntnis der Zeichenkunst, in der Lage sein, jede Art solcher Spektrumkurven zu entwerfen.

Ich schliesse nun diesen Abschnitt und rechtfertige diese Weitläufigkeit damit, dass meiner Überzeugung nach die Spektralanalyse als eine der wichtigsten und mächtigsten Stützen der analytischen Chemie angesehen werden muss, sonach deren ausführliche Besprechung — so weit es der zur Verfügung stehende Raum gestattete — vollkommen am Platze zu sein scheint.

V. Abschnitt.

Dialyse und Elektrolyse.

Über Dialyse und die praktische Ausführung derselben.

Die Dialyse ist eine sehr bequeme Methode, um manche Körper, welche sich in einer Lösung befinden, zu scheiden. Man bedient sich derselben häufig bei Analysen von Geheimmitteln und in Vergiftungsfällen. Sie beruht auf dem Diffusionsbestreben zwischen zwei Flüssigkeiten, welche durch eine poröse Scheidewand, z. B. eine Membran oder durch eine kapillare Öffnung, mit einander in Verbindung stehen. Sind zwei ungleichartige, aber mit einander mischbare Flüssigkeiten durch eine Membran getrennt, so füllen sich die Poren letzterer mit jeder der beiden Flüssigkeiten, und in allen Punkten, in welchen sie sich berühren, findet auch eine Mischung statt, die sich nach beiden Seiten der Membran allmählich fortsetzt. Sind die Flüssigkeiten verschiedner Art, so

ist auch gewöhnlich die Anziehung derselben zu der Membran eine verschiedene, von welcher das Mass des Aufsaugungsvermögens der Membran abhängt. Ebenso verhält sich auch dieses Aufsaugungsvermögen gegen eine Flüssigkeit derselben Art, aber von verschiedener Konzentration, verschieden. Wenn wir einen mit tierischer Blase geschlossenen und mit wässrigem Weingeist gefüllten Cylinder in Wasser stellen, so wird, weil das Aufsaugungsvermögen der Blase zum Wasser grösser ist als zum wässrigen Weingeist, von der Blase mehr Wasser aufgenommen als von dem wässrigen Weingeist, und es wird mehr Wasser zum Weingeist treten als Weingeist zum Wasser. Oder enthält der Cylinder eine konzentrierte Kochsalzlösung, gegen welche die Blase ein geringeres Aufsaugungsvermögen zeigt, so wird mehr Wasser zur Kochsalzlösung dringen als Kochsalzlösung zum Wasser. Das Verhältnis ist ein ähnliches, wenn der Cylinder eine konzentrierte Kochsalzlösung enthält und statt des Wassers eine verdünnte Lösung desselben Salzes angewendet wird. Die Diffusion schreitet so lange fort, bis die Konzentration oder die Dichtigkeit der Flüssigkeiten innerhalb und ausserhalb des Cylinders eine gleiche ist. Wird dann die Flüssigkeit ausserhalb des Cylinders durch Wasser ersetzt, so findet die Diffusion aufs neue statt, bis ein gleicher Dichtigkeitspunkt erreicht ist. Nach wiederholtem Ersatz des Wassers findet man endlich die Lösung in dem Cylinder erschöpft und nur noch aus Wasser bestehend. Da die Membran zur Salzlösung ein geringeres Aufsaugungsvermögen besitzt als zum Wasser, so steigt auch mehr Wasser durch die Membran in die Salzlösung, als von letzterer in das Wasser ausserhalb des Cylinders.

Dutrochet bezeichnete diesen Vorgang der Diffusion der Flüssigkeiten mit Endosmose (Eintritt) und Exosmose (Austritt), je nach dem Diffusionsgange in den Cylinder hinein oder aus demselben heraus.

In Betreff der Diffusion in ihrer praktischen Anwendung lassen sich folgende wichtige Punkte feststellen:

Die Menge des Stoffes, welche in einer gewissen Zeit durch eine Membran hindurchgeht, ist abhängig

1) von der Grösse der Flächenausdehnung der wirkenden Membran;

2) von der Dichtigkeit der Flüssigkeiten oder der Konzentration der Lösungen;

3) von der Temperatur;

4) von der Anziehung zwischen Membran und Flüssigkeit;

5) von der Anziehung zwischen den durch die Membran getrennten Flüssigkeiten.

Die Diffusion ist um so stärker, je vollständiger die vorstehenden Bedingungen Platz greifen.

Thomas Graham in London studierte das Diffusionsvermögen der Flüssigkeiten zugleich unter Anwendung des Pergamentpapiers an Stelle der tierischen Membran und beobachtete, dass einige gewisse Stoffe

nur im geringen Masse oder gar kein Diffusionsbestreben zeigen, dass also die Membran gegen manche Flüssigkeiten nur ein geringes oder gar kein Aufsaugungsvermögen äussert. Auf dieses Verhalten gründete Graham die Dialyse, d. h. die Trennung der Stoffe je nach dem Masse oder Mangel ihres Diffusionsvermögens.

Graham teilt die Körper in Bezug auf die Diffusion in zwei grosse Klassen. Die erste umfasst diejenigen der diffundierbaren Stoffe, der sogenannten Krystalloïde, welche sich durch die Neigung, Krystalle zu bilden, auszeichnen. Sie werden kräftig von ihrem Auflösungsmittel zurückgehalten, so dass sie durch ihre Gegenwart die Flüchtigkeit des Wassers erschweren. Ihre Lösungen sind weder schleimig, noch zähe, und besitzen gemeiniglich einen bestimmten Geschmack. Die andere Klasse, von geringerer Diffundierbarkeit, die Kolloïde, haben den Typus der tierischen Gallerte. Diese haben keine Neigung zum Krystallisieren und ihre Struktur ist glasig, in Stücken mit rundlichen Konturen. Ihr Geschmack ist fade oder sie sind geschmacklos. Sie werden in ihrer Lösung mit nur geringer Kraft zurückgehalten und haben auf die Flüchtigkeit ihres Lösungswassers wenig Einfluss. Zu den Kolloïden gehören z. B. das lösliche Kieselsäurehydrat, mehrere lösliche Metalloxydhydrate, Dextrin, Gummi, Stärkemehl, Karamel, Gerbstoff, Albumin, Leim, Extraktivstoffe etc.

Um Krystalloïde von ungleicher Diffundierbarkeit von einander zu trennen, soll man ihre gemischte Lösung mittelst einer Pipette auf den Grund einer Wassersäule in einen Glascylinder bringen, wo das leichter diffundierbare Krystalloïd in die Höhe steigt und sich dabei mehr und mehr von dem andern schwerer diffundierbaren scheidet.

Die Trennung eines Krystalloïds von einem Kolloïd geschieht durch Diffusion durch eine Membran, wie z. B. die Harnblase unserer Haustiere oder noch besser das Pergamentpapier.

Irgend ein oben und unten offenes, weites Hohlgefäss wird auf einer offnen Seite mit der Membran geschlossen, in das Hohlgefäss die zu dialysierende Flüssigkeit gegossen und das Gefäss in ein grösseres mit Wasser gestellt. Dieses letztere wird von Zeit zu Zeit durch reines Wasser ersetzt, bis die Diffusion der Lösung des Krystalloïds darin ihr Ende erreicht hat. Dann findet man in jenem mit Membran geschlossenen Hohlgefäss, Dialysator genannt, die Lösung des Kolloïds, frei von der vordem damit gemischten Lösung des Krystalloïds, welches in das mit Wasser wiederholt beschickte Gefäss, den Exarysator, übergegangen ist.

Die Herstellung eines Dialysators kann auf sehr verschiedene Weise geschehen. Man richtet sich dabei ganz nach den etwa vorhandenen Gerätschaften und dem Quantum der zu dialysierenden Flüssigkeit. Man hat verschieden grosse, breite Guttapercha-Reifen, welche man mit Hilfe eines Gummibandes mit dem Pergamentpapier oder der tierischen

Blase trommelartig überspannt. In dieses Gefäss, den Dialysator, dessen Boden die Membran bildet, giebt man die zu dialysierende Flüssigkeit und setzt es sodann in ein grösseres Gefäss mit destilliertem Wasser, den Exarysator, sodass es auf dem Wasser schwimmt. Da das Gummiband die Membran selten dicht und fest genug an die äussere Wand andrückt und freie Wege lässt, so hat man den Dialysator aus zwei in einander liegenden Guttaperchareifen in der Weise zusammengesetzt, dass man die Membran über den kleineren Reifen spannt und den grösseren darüber schiebt. Was von dem Rande der Membran über die Fuge zwischen beiden Reifen heraussteht, wird mit der Scheere abgeschnitten. Fig. 29 veranschaulicht einen solchen Dialysator im Durchschnitt, Fig. 30 in seiner ganzen Form.

Fig. 29.

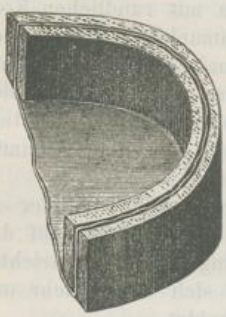
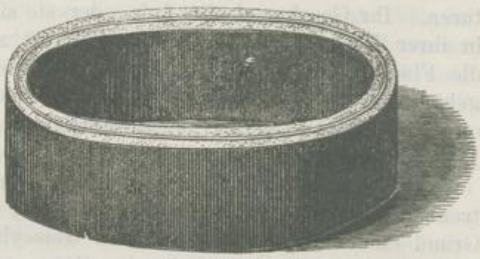


Fig. 30.



Der Vorteil, den diese Reifen bieten, ist die grosse Flächenausdehnung der Membran, welche zur dialysatorischen Thätigkeit gelangt. Der Fehler besteht darin, dass man diese Dialysatoren keiner Wärme aussetzen darf und sie sich nur für Anwendung des Pergamentpapiers eignen. Dieses letztere muss ein ausgesuchtes, auch nicht zu dick sein, und darf, gegen das Licht gehalten und mit blossen Augen betrachtet, keine sichtbaren Poren und Löcher zeigen — eine nicht immer anzutreffende Eigenschaft. Man hilft sich zwar damit, dass man diese Poren und Löcher mit Albumin, welches man durch Erwärmen koaguliert, oder mit geschmolzenem Paraffin, Wachs oder Siegellack betupft und schliesst; es ist aber ein solcher Verschluss nicht immer ein sicherer, in manchen Fällen auch nicht anwendbar. Kleine Dialysatoren erfordern auch kleinere Stücke Papier, welche sich eher in gutem Zustande aus einem Bogen ausschneiden lassen. Die Membran der Harnblase hat zwar manchen Vorzug vor dem Pergamentpapier und lässt sich angefeuchtet leichter auf Öffnungen spannen und durch Umwinden mit Fäden dicht und fest anliegend machen, jedoch hat sie ein stärkeres Aufsaugungsvermögen für Wasser als das Pergamentpapier.

Die teuern Guttaperchastreifen lassen sich durch andere ersetzen, z. B. durch die bauchigen Laternengläser, von denen man kuglige und birnförmige von verschiedener Grösse hat, und welche an beiden Enden einen umgelegten Rand haben. Die weitere Öffnung bezieht man mit der Membran und bindet den Rand der Membran über dem Rande mit angefeuchtetem grauen Bindfaden recht fest und dicht anliegend an. Fig. 31 giebt eine Vorstellung von einem gläsernen Dialysator. Ist der umgelegte Rand, über welchen die Membran gespannt werden soll, etwas scharf, so muss man ihn mit einer mit Petroleum*) benetzten Feile stumpf feilen, damit er die Membran nicht durchschneidet.

Lässt sich der Dialysator in den Exarysator nicht passend hineinhängen, so stellt man ihn hinein und zwar auf zwei querliegende Glasstäbe, welche man auf den Boden des Exarysators gelegt hat.

Fig. 31.

Eine andre Einrichtung ist folgende: Man setzt in einen Trichter, dessen Ausflussrohr abgesprengt ist, nebst einem starken Glasstabe ein Sternfilter aus Pergamentpapier gefaltet, in welches man die zu dialysierende Flüssigkeit giesst. Den Trichter setzt man so in den Exarysator, dass das Niveau der Flüssigkeit in dem Sternfilter höher liegt als das Wasser im Exarysator. Hat man grosse Mengen Flüssigkeit zu dialysieren und nur kleine Vorrichtungen zur Hand, so nimmt man einen porzellanenen Durchschlag und legt ihn innen mit einem entsprechend grossen Bogen Pergamentpapier aus, dessen äussersten Rand man über den Rand des Durchschlages fest bindet.

Wie man sieht, kann man je nach den Umständen Dialysatoren nach Belieben extemporieren. Die Hauptsache ist dabei, dass die Fläche der Membran möglichst gross sei und die zu dialysierende Flüssigkeit eine nicht zu hohe Schicht bilde.

Der Unterschied zwischen Blase und Pergamentpapier ist der, dass die Diffusion des Wassers durch Blase eine grössere ist als durch Pergamentpapier. Es wird also die Flüssigkeit in dem Dialysator mit tierischer Membran durch vermehrten Zutritt des Wassers an Volumen weit grösser werden. Dieser Übelstand ist übrigens ohne Bedeutung.

Da die Diffusion des Wassers aus dem Exarysator in den Dialysator immer grösser ist, als die Diffusion des Krystalloïds des Dialysators in das Wasser des Exarysators, so soll man den Dialysator höchstens bis zu $^1/_4$ seines Rauminhaltes anfüllen. Übrigens geht die Dialyse um so schneller von statten, je dünner die Flüssigkeitsschicht im Dialysator ist.

---

*) Worüber wir in der II. Abteilung unter Abschnitt: „Gerätepraktikum“ noch Näheres mitteilen werden.

Das Krystalloïd diffundiert stets in der Weise, dass es das Wasser im Exarysator nicht durch alle Schichten gleichmässig sättigt, es sammelt sich in grösster Menge gemäss seines spezifischen Gewichts in den untern Schichten des Wassers. Um nun nicht einige Male am Tage das Wasser im Exarysator erneuern zu müssen, wählt man einen recht hohen Exarysator und eine hohe Wasserschicht. In den Fällen, in welchen die Sammlung des Krystalloïds Zweck der Dialyse ist, ist natürlich nur eine kleine Wasserschicht im Exarysator anwendbar.

Den Dialysator lässt man circa um $^1/_3$ der in ihm befindlichen Flüssigkeitsschicht in das Wasser des Exarysators eintauchen. Um den Dialysator oder Trichter (wenn man ein pergamentpapiernes Sternfilter als Dialysator benutzt) in schwebender Lage zu erhalten, kann man um den Umfang des Dialysatorgefässes einen Messingdraht mit 3—4 gewundenen Zinken legen und den Drahtreif am Glase festsitzend machen. Die Zinken erhalten ihre Lage über den Rand des Exarysators hinweg.

Die Diffusion zweier verschiedenartiger Flüssigkeiten zu einander durch eine Scheidewand (Membran) erfolgt unter den bereits oben angeführten, von Dutrochet festgestellten Bedingungen und kann Grahams Lehrsatz für die Diffusion der Gase auch auf die tropfbar flüssigen Stoffe bezogen werden.

Der Graham'sche Lehrsatz lässt sich kurz wie folgt zusammenfassen:

Die Diffusionsgeschwindigkeit verhält sich umgekehrt proportional zur Quadratwurzel der Dichte beider Flüssigkeiten.

Als praktische Zahl für Messungen dieser Diffussionsgeschwindigkeiten dient der Diffusionskoëffizient. Derselbe giebt an, wie viel von einer bestimmten Lösung, von 1 Meter Schicht, durch 1 Quadratmeter Diffusionsfläche in die Exarysatorflüssigkeit einzudringen vermag.

Es leuchtet ein, dass diese Zahl 1) für verschiedne Konzentrationen, 2) für verschiedne Temperaturen der Dialysatorlösung, 3) für verschiedne Exarysatorflüssigkeiten auch jedesmal eine andre sein wird.

Endlich ist auch die Art der Membran von Einfluss auf den Koëffizienten. So z. B. ist der Diffusionskoëffizient für nachfolgende $10^0/_0$ige Lösungen gegen Wasser wie folgt bestimmt worden:

Kochsalz	=	2,33
Bittersalz	=	7,00
Zucker	=	7,00
Eiweiss	=	49,00
Karamel	=	98,00.

Nebstdem, dass aus dem Dialysator durch die Membran Flüssigkeit in das Wasser des Exarysators tritt, erfolgt ein Rückaustausch des letztern in umgekehrter Richtung in die Lösung des Dialysators. Dieser wird sonach verdünnt und ärmer an gelösten Stoffen.

Sowie für die Diffusionsgeschwindigkeit im erstern Sinne der Koëffizient als normierende Zahl angenommen wird, will man auch letztern Vorgang durch einen algebraischen Ausdruck fixieren und bezeichnet diese Zahl mit dem Namen „endosmotisches Äquivalent“. Sie soll das Verhältnis ausdrücken, in welchem der Umtausch des Wassers aus dem Exarysator gegen Lösungsstoffe im Dialysator erfolgt.

Nach Graham gelten für obige 10%ige Lösungen, bei Anwendung von reinem Wasser und Pergamentpapier, nachstehend verzeichnete endosmotische Äquivalente:

Für Kochsalz = 2,5
„ Zucker = 9,2
„ Gummi = 172,0.

Im grossen Ganzen muss das Gebiet der Dialyse als ein noch wenig erforschtes bezeichnet werden, jedoch bietet dasselbe vielfach Gelegenheit zu fortgesetztem Studium, welches es, bei der eminenten Wichtigkeit in der qualitativen Analyse*), auch vollkommen verdient.

Was die Dialyse auf osmotischem Wege erzielt, wird in manchen Fällen auch durch die Elektrolyse erreicht.

Wir haben demnach diese zwei Scheidungsmethoden in diesem Abschnitte vereinigt, teils um die Einteilung des Werkes nicht übermässig kompliziert zu gestalten, teils weil beide rein physikalische Operationen den gleichen Zweck haben und dieselben Resultate anstreben, d. i. Scheidung der Stoffe auf nicht chemischem Wege.

Unter Elektrolyse versteht man die Zerlegung chemisch zusammengesetzter Flüssigkeiten durch den galvanischen Strom.

Werden zwei Streifen verschiedenartiger Metalle einerseits innig (durch Lötung oder Aneinanderpressung der blanken Berührungsflächen) verbunden, andrerseits der Kontakt zwischen diesen Metallstreifen durch eine, dieselben in verschiedenem Masse stark chemisch angreifende Flüssigkeit hergestellt, so entsteht, die Metallstreifen und die zwischenliegende Flüssigkeit konstant und nach bestimmten Regeln durchstreichend, ein elektrischer Strom, der um so länger anhält, je länger die Flüssigkeit das Vermögen behält, die Metalle anzugreifen.

Einen derartig zusammengesetzten Apparat nennt man ein chemisch-elektrisches oder galvanisches Element, die Kombination mehrerer derartiger Elemente eine galvanische Batterie.

Je mehr die eine Metallart und je weniger die andre durch die

*) Auch die technische Chemie kann, Hand in Hand mit der Osmose, wichtige Fragen zur Lösung bringen, wiewohl die Dialyse, ausser in der Zuckerindustrie und Fabrikation einzelner Alkaloide, den technisch-chemischen Kreisen nahezu noch terra incognita ist. Und doch könnten stearoptierende Fette von den diese Eigenschaft nicht besitzenden, krystallisierenden Farbstoffen von den amorphen (z. B. Anilinrot von den amorphen Pflanzenfarben etc.) auf diesem Wege leicht geschieden werden.

umgebende Flüssigkeit angegriffen wird, desto grösser ist die elektromotorische Kraft, desto stärker der resultierende elektro-galvanische Strom.

Ohne mich in weitläufigere und platzraubende Erörterung des Elektrogalvanismus einzulassen, will ich an diesem Orte nur die elektromotorische Spannungsreihe der Metalle, wie dieselbe von Becquerel (für Schwefelsäure, als zerlegende Flüssigkeit) aufgestellt wurde, anführen.

Während Zink von dieser Säure (in notwendig verdünntem Zustande) leicht angegriffen wird, bleibt solche auf Platina, Gold und Kohle*) ohne Einwirkung.

Zink wird sonach in der Becquerelschen Skala mit 100, die anderen drei oben angeführten chemischen Grundstoffe, Platina, Gold und Kohle, aber gleich 0 gesetzt.

Die Spannungsreihe ist demnach, mit Bezug auf die andren bekannten und häufiger bei Zusammenstellung elektrogalvanischer Apparate verwendeten Metalle, nachfolgend ausgedrückt:**)

Zink	=	100
Eisen	=	61
Kupfer	=	35
Silber	=	22
Platina, Gold, Kohle	=	0

Um die elektromotorische Kraft zweier Metalle zu erhöhen, bedient man sich in vielen Fällen, bei Zusammenstellung elektrogalvanischer Apparate, einer Flüssigkeit durchlassenden, porösen Scheidewand, wodurch es ermöglicht wird, die angreifende Wirkung der Flüssigkeit einerseits auf eines der Metalle zu steigern, andernteils auf das andre Metall möglichst zu verringern. Eine derartige Scheidewand, auch Diaphragma genannt,***) gestattet die beiden Metallstreifen in chemisch verschiedenartig zusammengesetzte Flüssigkeiten einzusenken.

Ein galvanisches Element besteht sonach aus nachstehenden wesentlichen Teilen:

1) aus den beiden Elektroden, d. i. den zwei Metallstreifen;

2) aus der umgebenden Flüssigkeit, dem Elektrolyt, resp. den Elektrolyten;

3) aus der porösen Scheidewand, dem Diaphragma.

---

*) Kohle, wiewohl kein Metall, findet in dem Bunsen'schen Elemente praktische Anwendung, demnach seine Einreihung in die Becquerel'sche Spannungsreihe hier gerechtfertigt erscheint.

**) Die seltener in Gebrauch kommenden Metalle wurden hier, als der Tendenz dieses Werkes nicht entsprechend, übergangen.

***) Bei den ältesten und vielen neuern Konstruktionen elektro-galvanischer Apparate fällt diese Scheidewand weg, und werden wir hierauf an betreffender Stelle aufmerksam machen.

Berühren sich zwei unterschiedliche Metalle, so wird jedes hiervon verschiedenartig elektrisch und zwar das Zink (oder ein diesem in der Spannungsreihe zunächst eingereihtes Metall) immer positiv (+), das andre Metall negativ (—).

Bei gegenseitiger kontakt-elektrischer Einwirkung von Zink und Kupfer entsteht an der Zinkelektrode demnach + Elektrizität, an der Kupferelektrode — Elektrizität.

In gleicher Weise treten bei Zink und Eisen, Zink und Platin etc. die beiden entgegengesetzten Elektrizitäten auf.

Es leuchtet ein, dass durch ein und dasselbe Metall bald diese, bald jene Elektrizität hervorgerufen werden kann, wenn die Zusammenstellung zweier Metalle aus der Spannungsreihe verschieden gewählt wird. So z. B. giebt Kupfer, mit Zink im Kontakt, positive oder + Elektrizität, dagegen in Berührung mit Platina negative oder — Elektrizität.

Nach diesen einleitenden Bemerkungen gehen wir zu der elektrolytischen Leistung und Anwendung des galvanischen Stromes selbst über, wollen jedoch vorher noch die gebräuchlichsten Konstruktionen elektrogalvanischer Elemente besprechen. Dabei heben wir vor allem den Grundsatz, gültig für alle derartigen Konstruktionen, hervor, dass alle jene Elemente, in welchen eines der beiden Metalle (Elektroden) rasch von der umgebenden Flüssigkeit angegriffen wird, einen sehr kräftigen, jedoch nicht nachhaltigen elektrischen Strom liefern, dagegen Elemente, welche langsames Angreifen des Metalles voraussetzen, einen wohl anfangs wenig kräftigen, dafür aber nachhaltigen Strom liefern. Zu ersteren gehören vor allen die Bunsensche und Grovesche, zu letztern die Daniellsche, Leclanchesche, Kohlfürstsche, Meidingersche Konstruktion u. a. m.

Dem Ermessen des Analytikers bleibt es überlassen, jene Art Elemente zu wählen, welche seinen Zwecken am besten entspricht.

Wir geben hier die Repräsentanten dieser zwei Elementgruppen in nachstehenden Illustrationen (Fig. 32 u. 33) wieder:

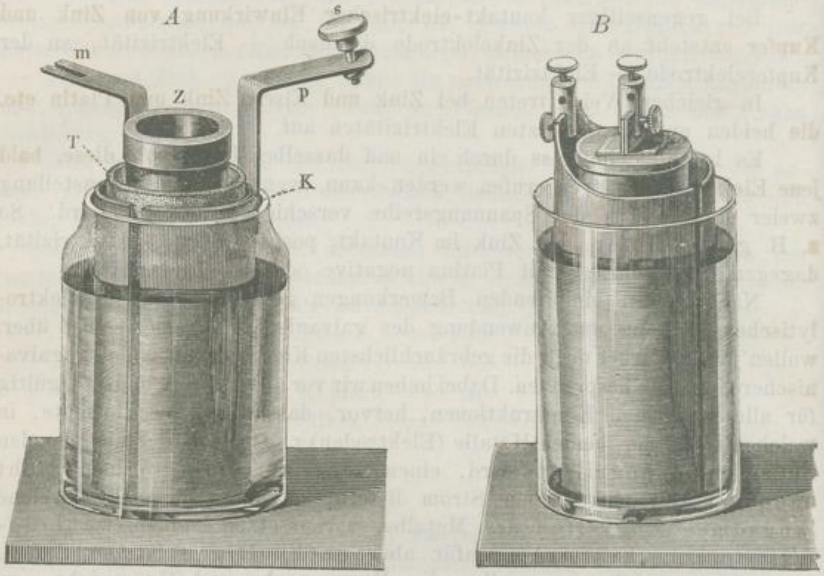
Elektroden und Diaphragma sind in einem Glas-, Porzellan- oder Steingutgefäss (dem Elementglase, Elementtrog oder Elementbecher) eingesetzt. Die Elektrolyten befinden sich einerseits in dem Diaphragma, andrerseits in dem Elementbecher.

Als Diaphragma dient in den meisten Fällen, besonders bei rasch und kräftig wirkenden Elementen, welche meist die Anwendung heftig einwirkender Elektrolyte bedingen, eine poröse Thonzelle, sonst aber auch Pergamentpapier, tierische Blase, selbst pflanzliche oder tierische Faserpartikel, als Sägespäne, Baumwolle, Webzeug u. a. m.

Es ist schon früher in einer Anmerkung darauf hingewiesen worden, dass das Diaphragma bei manchen Elementkonstruktionen gänzlich wegfällt, so z. B. bei dem Grenetschen Chromsäure-Tauchelemente und selbst bei den Kohlfürstschen, Callaudschen, Meidingerschen u. a. modernen

Konstruktionen, trotzdem die beiden Elektroden der Einwirkung verschiedenartiger elektrolytischer Flüssigkeiten ausgesetzt werden.

Fig. 32.



A. Das Daniellsche Element besteht aus den Elektroden *K* (Kupfercylinder) und *Z* (Zinkrolle), dem Diaphragma *T* (einer porösen Thonzelle) und den Verbindungsstreifen und Klemmen *p*, *s*, *m*.

B. Das Bunsensche Element enthält, statt des Kupfers, als positive Elektrode einen Kohlecylinder (massiv oder hohl) vorteilhaft aus Gasretortengraphit geschnitten oder geformt.

Das vorerwähnte Tauchelement weicht wohl von dem oben Gesagten insofern ab, als auf beide Elektroden (Zink — Kohle) nur ein und dieselbe Flüssigkeit (Schwefelsäure, Chromsäure-Lösung) einwirkt, ist aber seiner Handlichkeit wegen und besonders hinsichtlich eines rasch erregten, äusserst kräftigen Stromes speziell für chemisch-elektrolytische Untersuchungen ein so ausgezeichnet brauchbares Gerät, dass wir dessen genauere Beschreibung nicht unterlassen können. In einer Glasflasche befindet sich die elektrolytische Chromsäurelösung.*) Ein oder auch zwei

*) Bunsen schreibt vor, die Chromsäurelösung, wie folgt, zu erzeugen: 92 Gramm käuflich rotes chromsaures Kali wird gepulvert, dann 93 1/2 cc konzentrierte englische Schwefelsäure zugesetzt, alles zu einem Teig verrührt und unter fortwährendem Umrühren Wasser bis zu einem Liter Volum zugemischt.

Grenet schreibt vor: 3 Gewichtsteile Kaliumbichromatpulver mit 4 Ge-

an einem Ebonitdeckel befestigte Kohlenstücke tauchen in dieselbe ein, während die Zinkplatte an einer passenden Gleitstange in den Elektrolyten eingesenkt oder auch aus demselben herausgezogen werden kann, ohne das Element auseinandernehmen zu müssen. Es ist demnach durch diese Einrichtung die Möglickeit gegeben, nach Belieben einen galvanischen Strom entweder in kürzester Zeit hervorzurufen oder aber auch fast momentan zu unterbrechen. Da die Chromsäure in kurzer Zeit desoxydiert wird, was man an einem allmählichen Übergang der granatroten Farbe des Elektrolyten in eine schmutzig braun-grüne bemerkt, so ist eine häufige Erneuerung der Füllflüssigkeit notwendig.

Dieser Übelstand wird aber reichlich durch die bereits früher erwähnten Vorteile aufgehoben.

Das Grenetsche Element ist sonach im Prinzipe ein Bunsensches Element ohne Diaphragma zu nennen.

Die Erfahrung lehrt, dass mit Quecksilber überzogenes Zink, abgesehen von dessen höherer elektromotorischer Spannkraft, bei sonst gleichem Effekt, der zerstörenden Einwirkung des Elektrolyten viel fester widersteht, als reines Zink; man verwendet demnach in den meisten Fällen ein sogenanntes verquicktes oder amalgamiertes Zink.

Desage giebt hierfür folgende Vorschrift an: Nachdem das Zink durch Einlegen in verdünnte Schwefelsäure*) von einer allfälligen Oxydschicht befreit wurde, taucht man die Zinkplatte in eine vorher bereitete Lösung von 12 Teilen Quecksilber in 45 Teilen Salzsäure, welcher zuerst 15 Teile Salpetersäure und nachher noch 60 Teile Salzsäure zugesetzt wurde. Die Zinkplatte überzieht sich sodann mit einer glänzenden Schicht Quecksilber, wird mit Werg und Wasser gut abgeputzt und ist derart zum Gebrauche bereit. Statt der von Desage vorgeschriebenen Quecksilberlösung kann man auch sehr gut das sogenannte Quickwasser (falsche Versilberungsflüssigkeit) verwenden.

Ausser auf chemischem Wege kann man auch einen konstanten galvanischen Strom durch magnetische Induktion erzeugen.

Bringt man vor den beiden Polen eines kräftigen Hufeisenmagnets ein mit isoliertem Leitungsdraht**) übermitteltes U-förmiges Eisenstück derart in lebhafte Rotation, dass die Polenden des Magnets abwechselnd vor den Endflächen des Eisenhufes zu stehen kommen, so entstehen in der Leitungsspirale zwei elektrische Ströme von entgegengesetzter Richtung.

---

wichtsteilen konzentrierter Schwefelsäure, und sodann mit 18 Teilen Wasser zu mischen. Die Grenetsche Lösung ist konzentrierter als die nach Bunsens Vorschrift erzeugte, enthält aber im Verhältnis zum Chromsalz um nahezu $^1/_4$ weniger Schwefelsäure.

*) Diese Säure wird aus 1 Teil Acid. sulphuric. anglic. concentr. und 10 Teilen Wasser hergestellt; sie dient auch überhaupt in dieser Zusammensetzung überall dort als Füllflüssigkeit, wo Schwefelsäure als Elektrolyt vorgeschrieben wird.

**) Mit Seide oder sonst einem nicht leitenden Stoffe überzogener Kupferdraht.

Fig. 34 versinnlicht das eben Gesagte in leicht fasslicher Weise. *A* stellt den fest an einem passenden Handbrette angeschraubten Hufeisenmagnet

Fig. 34.

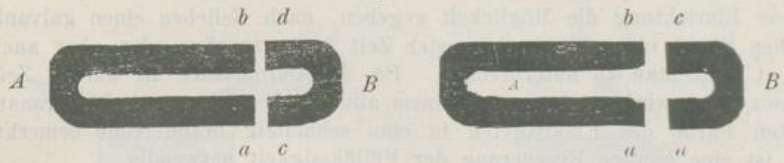
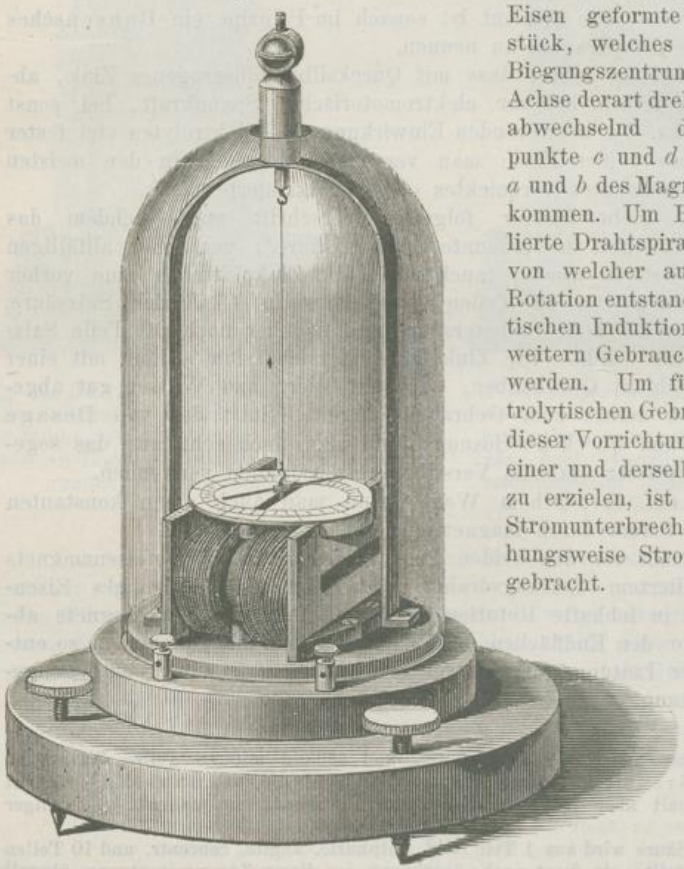


Fig. 35.



vor. *B* das aus weichem Eisen geformte Doppelkniestück, welches um eine im Biegungszentrum angebrachte Achse derart drehbar ist, dass abwechselnd dessen Endpunkte *c* und *d* vor die Pole *a* und *b* des Magnets zu liegen kommen. Um B ist die isolierte Drahtspirale gewickelt, von welcher aus die durch Rotation entstandenen magnetischen Induktionsströme zum weitern Gebrauche abgeleitet werden. Um für den elektrolytischen Gebrauch mittelst dieser Vorrichtung nur Ströme einer und derselben Richtung zu erzielen, ist hinter B ein Stromunterbrecher, beziehungsweise Stromwender angebracht.

Es wurden nach diesem Prinzipe verschiedene magnetische Induktionsapparate konstruiert, von denen wir den Stöhrerschen Rotationsapparat besonders hervorheben. Die Kon-

struktion nach Clarke unterscheidet sich von ersterer nur dadurch, dass der Eisenkern nicht axial dem Magnete, sondern im rechten Winkel gegen dessen Längsachse rotiert. In weitaus grösseren Dimensionen und von mitunter kolossaler Leistungsfähigkeit sind die Apparate nach Nollet und besonders die Konstruktion von Werner Siemens angelegt.

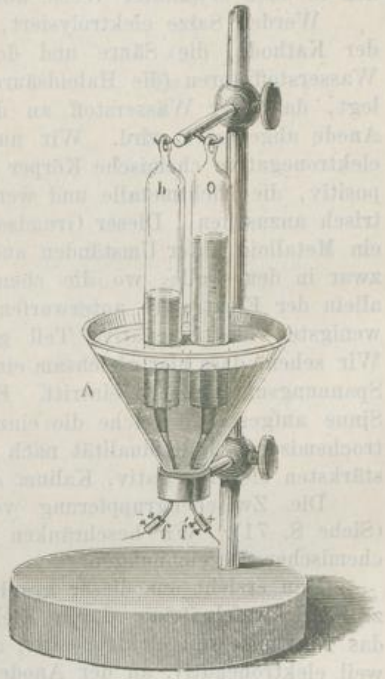
Soviel über die Quellen galvanischer Ströme.

Um die Stromstärke der erregten Kontaktelektrizität, insbesondere die Intensivität der Stromentwicklung beurteilen zu können, bedient man sich des Galvanometers (Fig. 35), welcher auf der Ablenkung der magnetischen Nadel durch einen parallel mit derselben geführten galvanischen Strom beruht. Je stärker der Strom, desto mehr wird dieselbe von der ursprünglichen Stellung abgelenkt.

Ausser diesem Kontrollapparate werden auch noch andere Messinstrumente zur Beurteilung der Stromstärke angewandt, von denen die Voltameter hier erwähnt sein sollen.

Wie wir später darlegen werden, vermag der galvanische Strom bei seinem Durchgang durch Wasser dasselbe in seine chemischen Bestandteile (zwei Gasarten) zu zerlegen. Auf dieses Prinzip stützen sich die Konstruktionen der Voltameter, und man kann entweder das entwickelte Gasquantum selbst in graduierten Röhren auffangen (Voltameter nach Carlisle, Faraday, Poggendorff, Hittorf, Bunsen u. a.) oder aber die Menge des durch die entwickelten Gase verdrängten Wassers selbst volumetrisch oder dem Gewichte nach bestimmen (Mohrs Voltameter.)

Fig. 36.



Dem erstern Grundsatze entsprechend, ist Poggendorffs Voltameter (Fig. 36) konstruiert.

Das Wasser befindet sich in *A*, die an den beiden Elektroden *f* und *f'* entwickelten Gase sammeln sich in den graduierten Röhren *h* und *o*.

Das Prinzip der Voltameter giebt auch gleich ein beiläufiges Bild des elektrolytischen Verlaufes.

Bringt man zwischen die beiden Pole eines galvanischen Elementes (oder einer galvanischen Batterie)

eine chemisch zusammengesetzte Substanz und schliesst sodann den Stromkreis, so wird man bald die Bemerkung machen, dass die eingeschaltete Substanz durch den galvanischen Strom in ihre Bestandteile zerlegt (elektrolysiert) wird.

An den einzelnen Elektrodenausläufern, den Polen, scheiden sich die Bestandteile nach unveränderlich bestimmten Regeln ab.

Wir haben bereits früher darauf hingewiesen, dass an der Zinkelektrode*) immer positive, dagegen an den andern Metallen eines galvanischen Elementes negative Elektrizität entsteht. Durch die elektrolytische Einwirkung auf eine chemisch komplizierte Substanz wird dieselbe, wie erwähnt, zerlegt und es scheiden sich die einzelnen chemischen Bestandteile, Zonen genannt, an den Elektroden ab.

Man unterscheidet die elektrolytisch gesonderten Bestandteile in obigem Sinne als elektro-positive (Kation) und elektronegative (Anion). Den positiven Pol eines Elementes nennt man Anode, den negativen Kathode. Mit Bezug auf Fundamentallehren der Physik ist sonach leicht erklärlich, warum entgegengesetzt elektrische Zonen sich an den Elektroden in oben erwähnter Weise ablagern.

Werden Salze elektrolysiert, so scheidet sich das Metall immer an der Kathode, die Säure und der Sauerstoff an der Anode ab. Die Wasserstoffsäuren (die Haloidsäuren: HCl, HJ, HBr) werden derart zerlegt, dass der Wasserstoff an der Kathode, das Haloid aber an der Anode abgelagert wird. Wir unterscheiden sonach elektropositive und elektronegative chemische Körper und zwar sind die meisten Metalle als positiv, die Nichtmetalle und wenige Metalle dagegen als negativ elektrisch anzusehen. Dieser Grundsatz bedarf insofern der Berichtigung, als ein Metalloid unter Umständen auch positiv elektrisch werden kann, und zwar in dem Falle, wo die chemische Verbindung zweier Nichtmetalle allein der Elektrolyse unterworfen wird. In diesem Falle wird der am wenigsten elektronegative Teil gegen den andern Bestandteil positiv. Wir sehen, dass hier gleichsam eine Wiederholung der elektromotorischen Spannungsunterschiede eintritt. Es wurde auch eine Tabelle in diesem Sinne aufgestellt, welche die einzelnen chemischen Elemente ihrer elektrochemischen Individualität nach ordnet. Demgemäss ist Sauerstoff am stärksten elektronegativ, Kalium das elektropositivste Metall.

Die Zwischengruppierung versinnlicht die nachstehende Tabelle (Siehe S. 71). Wir beschränken uns dabei des Raumes wegen auf die chemischen Bezeichnungen.

Man ersieht aus dieser graphisch zusammengestellten Tabelle, dass z. B. Schwefelnatrium durch Elektrolyse derart geschieden wird, dass das Natrium, weil elektropositiv, an der Kathode, der Schwefel dagegen, weil elektronegativ, an der Anode ausscheidet.

*) Oder dem in der elektromotorischen Spannungsreihe zunächst stehenden Metalle.

+ elektrisch	— elektrisch
Ks	
Na	
Li	
Ba	
Sr	
Ca	
Mg	
Be	
Y	
La	
D	
Al	
Zr	
Th	O
Ce	S
Ur	Se
Mn	N
Zn	Fl
Fe	Cl
Ni	Br
Co	J
Cd	P
Pb	As
Sn	Cr
Bi	V
Cu	Mo
Ag	Wo
Hg	Bo
Pd	C
Rh	Sb
Pt	Te
Ir	Ta
Os	Ti
	Si
An	H

Wasser dagegen besteht, gemäss obiger Tabelle, nur aus zwei elektronegativen Grundstoffen, dem Sauerstoff = O und Wasserstoff = H, dennoch wird ersterer (der Sauerstoff) an der Anode, also dem negativelektrischen Pol, dagegen der elektronegative Wasserstoff an der Kathode, also dem positiven Pol, ausgeschieden.

Der Wasserstoff, weil weniger elektronegativ als der Sauerstoff, nimmt hier sonach den Charakter eines elektropositiven Körpers an. In demselben Sinne tritt eine Transaktion des elektro-physikalischen Charakters bei andern Verbindungen chemischer Grundstoffe ein.

Wir schliessen hier diesen Abschnitt mit dem Ausspruche des leider der Wissenschaft bereits entrissenen Gorup-Besanez, dass kein mächtigeres Mittel als die Elektrolyse existiert, welches selbst dann, wo alle andern Zerlegungsversuche scheitern, immer noch ermöglicht, chemisch-komplizierte Körper zu analysieren.

Eine praktische Form erlangte die Elektrolyse eigentlich erst durch den Heros modern chemischer Anschauungen, durch A. W. Hoffmann, der die theoretischen Forschungen Faradays, des Nestors der Elektrolyse zur praktischen Geltung brachte.

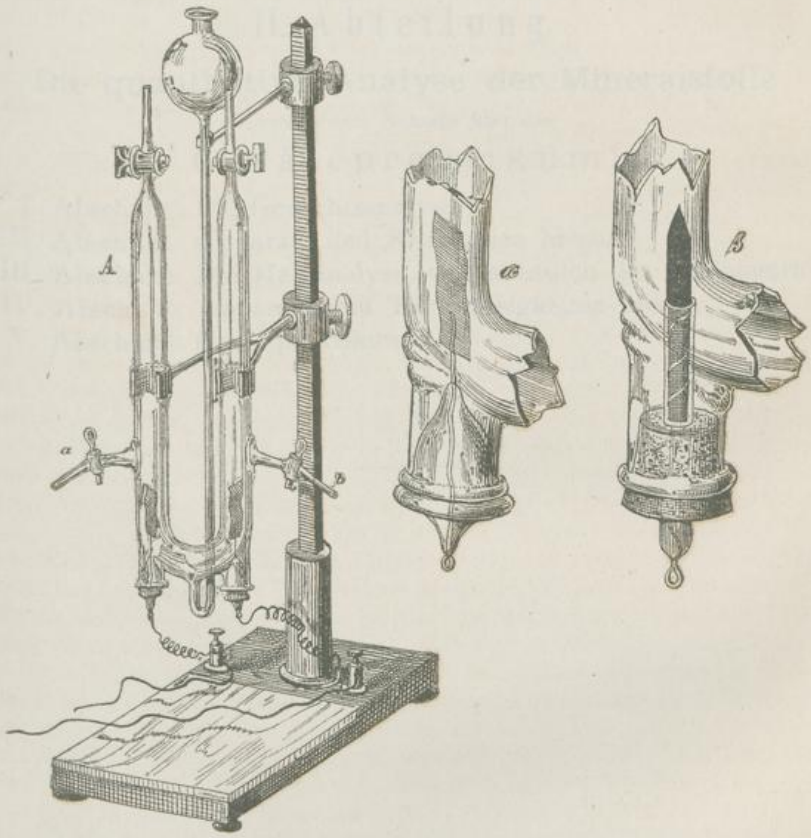
Die Hoffmannschen Apparate sind, ihrer verschiedenartigen Konstruktion nach, immer nur für spezielle elektrolytische Operationen bestimmt, je nachdem es sich um die Absonderung und Analyse des einen oder des andern ausgeschiedenen Körpers handelt.

Wenn wir nun eine kleine Änderung an dem, für unsere Bedürfnisse zweckdienlichsten Apparate, dem Hoffmannschen Wasserzersetzungsapparate, vornehmen, so soll dies weder als eine selbständige Konstruktion, noch als eine eigentliche Verbesserung angesehen werden. Uns leitet hierbei einfach die Absicht, gesonderte Zwecke zu vereinigen. Der Universalelektrolysator besteht aus einer U-förmig gebogenen Röhre, die an beiden Schenkelenden mittelst angeschmolzener Geisslerscher Glashähne geschlossen ist und, genau wie bei Hoffmanns Originalanordnung, die beiden Elektroden in der Schenkelbeuge enthält. Oberhalb dieser beiden befinden sich, gleichfalls an dem Schenkelrohre angeschmolzen, gläserne Ausflusshähne, welche gestatten, nach erfolgter Elektrolyse die einzelnen Zonen, behufs gesonderter Untersuchung, abzulassen. Die entwickelten Gase werden, analog der Hoffmannschen Konstruktion, durch die beiden Oberhähne abgeleitet und dann untersucht. Ein Vorratgefäss, gefüllt mit ursprünglichem Elektrolyt, schafft einerseits analytisches Material in das Schenkelrohr, anderenteils wirkt es als Druckreservoir. Soweit wäre, bis auf die Anbringung zweier Abflusshähne, dieser Apparat von dem zum gleichen Zwecke bestimmten Hoffmannschen Gerät wenig unterschieden. Die wesentliche, von uns vorgenommene Änderung besteht in der Einfügung der Elektroden selbst. Es ist bei der Elektrolyse verschiedenartiger Elektrolyte nicht unwichtig, aus welchem Stoffe Elektroden bestehen. Allgemein verwandte

man Platina. Hoffmann machte anlässlich der Analyse der Salzsäure und auch des Ammoniaks zuerst darauf aufmerksam, in manchen Fällen statt dessen vorteilhafter Graphitkohle zu verwenden. Um auch in dieser Richtung dem Apparate einen universellen Charakter zu geben, haben wir die Anordnung getroffen, dass, je nach Bedarf, Platin- oder Kohle-Elektroden in das Schenkelrohr eingeführt werden können.

Dasselbe hat demgemäss am Biegungsteile zwei Glasstutzen angelötet, in welche hohle Glasstöpsel mit eingeschmolznen Platinpolen eingeschliffen eingepasst sind, die jederzeit, nach Bedarf, gegen Kohlespitzenelektroden ausgetauscht werden können.

Fig. 37.



Dies ist die ganze Änderung, welche wir am Hoffmannschen Apparate vornahmen. Die sonstige Handhabung des Apparates ist aus der Zeichnung selbst zu ersehen. (Fig. 37.)

I.
II.
III.
IV.
V.