

der Abschluss der Luft spielt keine wesentliche Rolle. Wir schüttelten daher eine Lösung der Rubiansäure in starker Salzsäure mit Quecksilber in einer Stöpselflasche tüchtig durch, nach wenigen Augenblicken ist die gelbe Farbe der Lösung in eine grüne übergegangen, und es beginnt sich ein graugelber Niederschlag abzuscheiden. Nach einigen Tagen vermehrte sich derselbe nicht mehr; er wurde durch Decantiren vom überschüssigen Quecksilber getrennt und mit Wasser gewaschen. Aether nahm ihn fast vollständig auf und hinterliess nur ein graues Pulver, welches sich als Calomel erwies.

Die ätherische Lösung gab durch Verdunsten eine gelbe, glänzende Krystallmasse, welche keine Spur Alizarin enthielt, sondern sich in verdünntem Alkali mit gelber Farbe löste. Dieselbe geht jedoch an der Luft bald in eine purpurrothe über, und gleicht dann einer alkalischen Purpurinlösung, gleichzeitig beginnt sich ein hochrother Niederschlag auszuscheiden. Beim Erhitzen mit starkem Alkali geht dann die purpurrothe Farbe in eine violette über.

Wir hoffen in Kurzem diese beiden interessanten Körper näher beschreiben und über Versuche berichten zu können, die darauf abzielen, dieselben auf anderem Wege zu gewinnen.

Manchester, 3. December 1879.

588. Hermann W. Vogel: Spectroskopische Notizen.

(Eingegangen am 15. December; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

- 1) Die Wasserstoffflamme in der Spectralanalyse.
- 2) Ueber die Erkennung des Kobalts neben Eisen und Nickel.

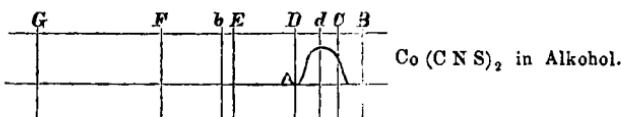
Ueber die Wasserstoffflamme. Verschiedene Chemiker, die auf dem Lande wohnen und kein Gas für Speisung einer Bunsenlampe zur Disposition haben, ersuchten mich in letzter Zeit um Angabe einer anderweitigen, zweckmässigen Wärmequelle zur Anstellung der bekannten Flammenspectraluntersuchungen auf Alkalien und alkalische Erden. Die Alkoholflamme ist zu dem Zweck nicht heiss genug, sie leuchtet auch ein wenig, so dass das sich entwickelnde continuirliche Spectrum stört. Die Gebläselampe, welche Hr. v. Lepel für solche Untersuchungen benutzt (s. d. Berichte XII, 263), dürfte Vielen, eben weil sie eines Gebläses bedarf, nicht bequem genug sein. Demgegenüber empfehle ich hiermit allen, die keine Bunsenflamme haben, die Flamme des brennenden Wasserstoffs. Ich habe dieselbe mit bestem Erfolg zur Erzeugung der bekannten Alkali- und Erdspectren benutzt.

Zur Herstellung der Wasserstoffflamme bediente ich mich des allbekannten, mit Zink und verdünnter Schwefelsäure gefüllten Glas-

apparats mit Hahn, der jetzt in Laboratorien zur continuirlichen Entwicklung von Wasserstoff und andere Gasen dient. Der fast unvermeidliche Arsengehalt des Zinks spielt für vorliegende Proben gar keine Rolle. Als Brenneröffnung empfiehlt sich eine in einen Retortenhalter geklemmte, senkrecht stehende Löthrohrspitze ohne Platinhütchen. Glas als Brenneröffnung benutzt, ertheilt der Flamme eine schwache Natron- und Kalkfärbung, die für manche Fälle stört. Eine 3 cm hohe Flamme genügt. Das Einführen der Probe geschieht, wie üblich, mittelst Platindraht.

Die Wasserstoffflamme steht in Hitze der Bunsenflamme durchaus nicht nach, sie übertrifft sie aber noch in Bezug auf Farblosigkeit. Der Innenkegel der Bunsenflamme hat bekanntlich eine sehr prönocirt grünblaue Farbe und giebt ein ausgezeichnetes Spectrum, dessen Linien oft genug den Anfänger irritiren. Die Wasserstoffflamme giebt für sich allein gar keine Linien, sondern höchstens einen blassgrünen Schimmer. Nur in dem Fall, dass das Zink schwefelreich ist, kann der Innenkegel der Flamme sich blau färben und ein Schwefelspectrum liefern. Es ist aber in solchem Falle leicht, den Apparat so aufzustellen, dass der Innenkegel unterhalb des Gesichtsfeldes des Spaltrohrs bleibt.

Ueber die Erkennung des Kobalts neben Eisen und Nickel. Kobaltsalze liefern in alkoholischer Lösung mit Rhodankalium versetzt eine blaue Flüssigkeit mit ausgezeichnetem Absorptionspectrum, das schon C. H. Wolff beschrieben und zur quantitativen Kobaltbestimmung empfohlen hat (Zeitschr. f. analyt. Chem. 18, 38). Dasselbe ist so intensiv, dass es nach Wolff noch einen Gehalt von 0.0000258 g metallisches Kobalt per Cubikcentimeter erkennen lässt. Das Spectrum besteht aus einer kräftigen Bande, die von $B \frac{3}{4} C$ sich bis fast an D Fraunhofer erstreckt und zeigt in nicht zu verdünnten Lösungen noch einen zarten, schmäleren Absorptionsstreif, nahe D im Grün, der mit der sich bei feuchtem Wetter zeigenden Luftlinie δ [Angström] zusammenfällt, (siehe die schematische Darstellung in nachstehender Figur).



Ein erhöhtes Interesse gewann diese Reaction, nachdem Zimmermann nachgewiesen hatte, dass sich Kobaltrhodanür und Nickelrhodanür leicht von Eisenrhodanid trennen lassen (siehe Liebig's Annalen, Bd. 199; diese Berichte XII, 2254). Letzteres wird durch Natriumcarbonat gefällt, die beiden ersten nicht.

Auf beide Angaben füssend, fand ich folgenden Weg zur bequemen und sichern Erkennung von Kobalt neben Eisen und Nickel.

Die Lösung welche das Eisen als Oxyd enthalten muss, wird mit Ueberschuss von Rhodanammon, dann mit kohlensaurem Natron versetzt, so lange, bis die blutrothe Farbe der Rhodanidlösung, der rostgelben des Ferridhydrats Platz gemacht hat, nachher filtrirt und das Filtrat im Reagensrohr mit einer Mischung von gleichen Volumetheilen Amylalkohol und Aether geschüttelt. Diese Mischung nimmt das Kobaltrhodanür mit grosser Begierde aus der wässerigen Lösung auf und scheidet sich alsdann als blaue Flüssigkeit, auf der wässerigen Lösung schwimmend, ab. Die blaue Farbe verräth den Kobaltgehalt sofort. Ist Nickel gegenwärtig, so erscheint die alkoholisch-ätherische Flüssigkeit mehr grün. Es offenbart sich aber die Gegenwart von Kobalt in diesem Falle sogleich durch den ausgezeichneten Absorptionsstreif zwischen C und D, namentlich bei Lampenlicht. Die Beobachtung stellt man am besten im Reagensrohr mit Hülfe meines Universlinstruments an (siehe diese Berichte X, 1428). Die Reaction lässt an Empfindlichkeit und Bequemlichkeit nichts zu wünschen übrig. Selbst bei einer Mischung von 400 Theilen Eisenchlorid mit 1 Theil Kobaltchlorür zeigt sich das Kobaltchlorür nach dieser Methode noch mit der grössten Deutlichkeit, so dass die Empfindlichkeitsgrenze noch sicher jenseits dieses Verhältnisses liegt. Ebenso zeigt sich diese Kobaltreaction noch ganz deutlich in einem Gemenge von 1 Theil Kobaltchlorür und 200 Theilen Nickelchlorür, so dass sie meine früher angegebene Spectralreaction auf Kobalt entschieden übertrifft¹⁾ und so minimale Mengen desselben zu erkennen erlaubt, wie man früher vergeblich nachzuweisen suchte.

Ich bemerke noch, dass durch Aether allein das Kobaltrhodanür sich nur ungenügend aus der wässerigen Lösung extrahiren lässt, besser dagegen mit Amylalkohol, bei weitem am bestem wirkt aber die Mischung beider.

Säuert man das vom Ferridhydrat getrennte alkalische Filtrat an, so färbt es sich augenblicklich rotb, weil noch eine kleine Menge Eisenrhodanid gegenwärtig ist, die sich in der alkalischen Lösung nicht verräth. Dieselbe geht beim Schütteln mit Aether und Amylalkohol ebenfalls in diesen über und trübt die Kobaltreaction. Man muss letztere daher mit der nicht angesäuerten Flüssigkeit vornehmen.

Die Lösung des Kobaltrhodanürs in reinem Aether zeigt genau dieselben Streifen wie die der Lösung desselben in Amylalkohol und genau an derselben Stelle. Die wässrige Lösung desselben Salzes

¹⁾ Siehe H. W. Vogel. Praktische Spectralanalyse irdischer Stoffe, Nördlingen 1878, p. 244.

zeigt dagegen die Streifen nicht, sondern nur eine breite Verdunkelung des Grün. Die Nickelrhodanürlösung giebt keine Streifen, sondern nur eine allmälig nach Gelb hin abnehmende Auslöschung des Roth und andererseits eine Auslöschung des Violett. Mit dem Spectrum des Kobalthydrats und des Kobalchlorurs hat das des Rhodanürs wenig Aehnlichkeit, am ehesten erinnert es noch an das Spectrum der alkoholischen Kobalchlorürlösung. Man kann annehmen, dass die beiden Absorptionsstreifen desselben I. und II. (siehe diese Berichte XI, 916) nach Grün hin verschoben sind, der zweite geschwächt und der dritte ganz verschwunden ist.

589. Oscar Jacobsen: Ueber die Oxydation der Parasulfamintoluylsäure.

[Mittheilung aus dem chem. Univ.-Laboratorium zu Rostock.]
(Eingegangen am 15. December: verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Aus der Parasulfamintoluylsäure (Sulfaminmetatoluylsäure) wurde von Remsen durch Oxydation mittelst Kaliumpermanganat und Fällen durch Salzsäure ein saures Kaliumsalz erhalten, welches er für saures sulfaminisophtalsaures Kalium erklärte (diese Berichte XI, 464).

Das Salz entwickelte beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd Ammoniak (XI, 580). Es wurde selbst durch die stärksten Säuren nur mit Schwierigkeit zersetzt.

Auf einem Umwege wurde daraus die freie Sulfaminisophtalsäure dargestellt. (Schmelzpunkt 282—284° uncorr.)

Diese Angaben von Remsen habe ich durchaus bestätigen können (d. Ber. XI, 900). Den Schmelzpunkt der Säure, deren Reactionen ich näher angab, fand ich bei 284° (corr. 289°).

Später glaubte Remsen, einen von ihm sowohl wie von mir angeblich begangenen Irrthum berichtigen zu müssen (d. Ber. XI, 1328). Das saure Kaliumsalz sollte nicht ein Salz der Sulfaminisophtalsäure, sondern der Sulfoisophtalsäure, sollte also nunmehr stickstofffrei sein.

Ich musste dann Remsen's ersten Befund gegen seinen zweiten vertheidigen (d. Ber. XI, 1532).

Dagegen hielt Remsen die Richtigkeit des letzteren aufrecht (d. Ber. XI, 2087). Das nochmals von ihm dargestellte Kaliumsalz stimmte in allen seinen Eigenschaften mit dem früher beschriebenen überein. Es gab aber mit Natrium geschmolzen nicht die Lassaigne'sche Stickstoffreaction, und daraus schloss Remsen, dass es keinen Stickstoff enthalte. Dass es diesmal beim Schmelzen mit Alkalien kein Ammoniak entwickelte, wird nicht ausdrücklich gesagt.

Erst in einer späteren Publication Remsen's (d. Ber. XII, 1436) ist dann eingetroffen, was ich schon am Schluss einer früheren Mit-