

N¹⁾. Dies bedeutet 0.0107 g unzersetzter Substanz, so daß die gefundene Cyanmenge sich auf 0.1989 g des Ausgangskörpers bezieht. Andererseits errechnet sich aus dem Stickstoffgehalt der wahre Rückstand an reinem Kohlenstoff nach Abzug des Stickstoffs als Cyan zu 0.0393 g. Das ergibt:

C₃N₂. Ber. (CN)₂ 81.3, C 18.8.
Gef. » 82.1, » 18.8.

412. E. H. Riesenfeld und G. Pfützer: Über den spektral-analytischen Nachweis der Erdalkalien im Gange der qualitativen Analyse II²⁾.

[Aus dem Chemischen Universitäts-Laboratorium Freiburg i. Br., Abteilung der naturwissenschaftlich-mathematischen Fakultät.]

(Eingegangen am 29. August 1913.)

Der spektralanalytische Nachweis der Erdalkalien im Gange der qualitativen Analyse ist zwar durch Verwendung der von Beckmann³⁾ und mir⁴⁾ beschriebenen Spektralbrenner wesentlich erleichtert, zwei Übelstände aber hat diese Methode. Die Empfindlichkeit des Barium-Nachweises ist so gering, daß dieses in Lösungen, die weniger als 14 mg Barium pro ccm enthalten, nicht mehr mit Sicherheit erkannt werden kann. Magnesium zeigt beim Verdampfen in der Bunsen-Flamme im sichtbaren Teile des Spektrums keine Emissions-Linien, kann also auf diese Weise überhaupt nicht nachgewiesen werden.

Diese beiden Übelstände werden vermieden, wenn man an Stelle der Flammenspektren die Bogenspektren benutzt. Daß dies bisher in der qualitativen Analyse nicht geschah, sondern nach dem Vorgange Bunsens die Flammenspektren bevorzugt wurden, liegt wohl nur daran, daß ein einfacher, zur Erzeugung von Bogenspektren geeigneter Apparat bisher nicht beschrieben und im Handel nicht zu haben war. Die im Folgenden beschriebene Apparatur dürfte diese Lücke ausfüllen, sie hat sich in langjähriger Benutzung im chemischen Laboratorium gut bewährt⁵⁾.

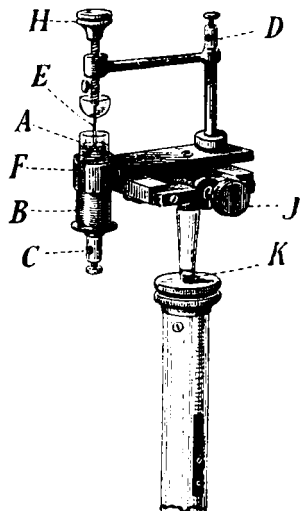
¹⁾ Die Stickkohlenstoffe halten ihre letzten Reste Stickstoff ganz außerordentlich fest im indifferenten Gasstrom.

²⁾ 1. Mitteilung, B. 39, 2628 [1906]. ³⁾ Ph. Ch. 57, 641 [1907].

⁴⁾ Ch. Z. 30, 57 [1906].

⁵⁾ Sie wird von der Firma Franz Hugershoff, Leipzig, in den Handel gebracht.

Der Apparat beruht auf dem zuerst von Séguin¹⁾ angegebenen Prinzip, das später auch von Becquerel²⁾, Lecoq de Boisbaudran³⁾, Bolton⁴⁾ und vielen andren verwendet wurde. Erzeugt man in einer Metallsalzlösung einen elektrischen Flammenbogen, indem man die Flüssigkeit zur Anode und eine Elektrode von kleiner Oberfläche, so daß die Stromdichte möglichst groß wird, zur Kathode macht, so beobachtet man im Spektrum des Bogens neben den Spektrallinien des Wasserstoffs und des Kathodenmaterials auch die des gelösten Metalls. Die wenigen Linien des Wasserstoff-Spektrums sind nicht störend und auch die Elektrode gibt, vorausgesetzt daß man Iridium-Elektroden verwendet, im sichtbaren Spektralgebiete nur sehr wenige Linien von geringer Intensität. Man erhält daher auf diese Weise die fast reinen Spektren der Metalle, die sich als Kationen in der zu untersuchenden Lösung befinden, ohne die Anwesenheit von Luftlinien.



Das Bogenspektrum erzeugt man am besten in der Weise, daß man die Iridium-Elektrode die Flüssigkeitsoberfläche gerade berühren läßt, so daß der Bogen zwischen der Elektrode und der Oberfläche der Lösung übergeht. Auch bei dieser Anordnung treten ebenso, wie wenn der Bogen unter Wasser brennt, keine Luftlinien auf. Da es für analytische Arbeiten zweckmäßig ist, den Apparat so einzurichten, daß man nur 1—2 ccn Lösung zur Untersuchung braucht, so wurde zur Herstellung der Bogenspektren die in obiger Figur abgebildete Versuchsanordnung benutzt.

Die zu untersuchende Lösung gießt man in ein Reagensglas A, in dessen Boden ein etwa 1 cm langer Platindraht eingeschmolzen ist. Dieses Reagensrohr sitzt in einer Hartgummihülse B, in der einige Tropfen Quecksilber liegen. Durch den Platindraht und das Quecksilber wird der Kontakt zwischen der zu untersuchenden Lösung und der Klemmschraube C vermittelt.

Zur Verwendung dieses Apparates zieht man das Hartgummirohr B aus der Messinghülse K' nach unten heraus und füllt das Glasrohr A

¹⁾ A. ch. [3] 69, 97 [1863]. ²⁾ C. r. 65, 1097 [1867].

³⁾ C. r. 76, 1263 [1873]. ⁴⁾ Z. El. Ch. 9, 913 [1903].

mit der zu untersuchenden Lösung. Hierauf wird *B* wieder von unten in die Messinghülse *I'* eingesetzt und die Klemme *C* mit dem positiven Pol einer 110 oder 220 Volt-Leitung verbunden. Der negative Pol der Leitung wird unter Zwischenschaltung eines Ausschalters und regulierbaren Widerstandes von 300–500 Ohm, der Stromstärken bis zu 1 Amp. aufnehmen kann, mit der Klemme *D* verbunden, die mit dem Iridiumdraht *E* in leitender Verbindung steht. Nun schließt man den Strom und reguliert die Mikrometerschraube *H* derart, daß der Iridiumdraht die Flüssigkeitsoberfläche gerade berührt. Es bildet sich dann zwischen der Flüssigkeitsoberfläche und dem Ende des Iridiumdrahtes ein kleiner Lichtbogen aus. Die Länge und Intensität des Bogens kann mit Hilfe der Mikrometerschraube *H* und des Vorschaltwiderstandes beliebig reguliert werden.

Durch die Mikrometerschrauben *J* und *K* wird der Apparat in horizontaler und vertikaler Richtung derart eingestellt, daß der Flammenbogen gerade in die Mitte vor den Spalt des Spektralapparates kommt. Die zu untersuchenden Lösungen werden erforderlichenfalls durch Zusatz von Salz- oder Salpetersäure, so daß sie an diesen etwa 5-prozentig sind, leitend gemacht.

Zur Bestimmung der Empfindlichkeit des spektralanalytischen Nachweises der Erdalkalien mit diesem Apparate wurden je 1 g der folgenden Salze in je 100 ccm verdünnter Salzsäure gelöst: $\text{BaCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{SrCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$. Durch Verdünnen der so erhaltenen Urlösungen im Verhältnis 1:10 und weiteres Verdünnen der auf diese Weise dargestellten Lösungen wurden von jedem Salz eine Reihe von Lösungen erhalten, die spektralanalytisch untersucht wurden. Das jedesmalige Verdünnen der Lösungen erfolgte nicht mit Wasser, sondern mit 5-prozentiger Salzsäure; zu jeder Untersuchung wurde 1 ccm verwandt.

In den folgenden Tabellen sind die Ergebnisse dieser Untersuchung zusammengestellt. Dabei ist in Spalte 1 die Konzentration der untersuchten Lösung und zwar der Gehalt an mg Metall in 1 ccm Lösung und in den folgenden Spalten die Intensität der beobachteten Linien angegeben. I bedeutet sehr hell, II hell, III mittelstark, IV schwach. Bei allen Lösungen traten außer den unten angeführten Linien stets mit etwa gleicher Intensität die Linien des Wasserstoffs auf und zwar 656.2 $\mu\mu$ mit Intensität I und 486.1 $\mu\mu$ mit Intensität II. Die Iridiumelektroden gaben keine Linien von größerer Intensität als IV. Diese Linien wurden nicht beobachtet.

	mg/ccm	553 $\mu\mu$	516.8 $\mu\mu$	448 $\mu\mu$
			517.3 •	
Magnesium	{	{	518.4 »	{
			I	
			I	
			II	
	1	III		II
	0.1	—		III
	0.01	—		—

Calcium	{	mg/ccm	616.2 $\mu\mu$	558.9 $\mu\mu$	422.7 $\mu\mu$		
		0.02	II	III	I		
		0.002	II	IV	I		
		0.0002	II	IV	II		
Strontium	{	mg/ccm	595 $\mu\mu$	460.8 $\mu\mu$	421.6 $\mu\mu$	407.8 $\mu\mu$	
		0.3	II	I	I	III	
		0.03	III	II	II	III	
		0.003	III	III	II	III	
Barium	{	mg/ccm	649.7 $\mu\mu$	614.2 $\mu\mu$	553.6 $\mu\mu$	493.4 $\mu\mu$	455.4 $\mu\mu$
		0.06	II	I	II	I	I
		0.006	II	II	III	I	I
		0.0006	II	III	III	II	II

Zum Nachweis der Erdalkalien dienen mithin am besten die folgenden Linien:

Ba	493.4 $\mu\mu$	und	455.4 $\mu\mu$
Sr	460.8 »	»	421.6 »
Ca	612.2 »	»	422.7 »
Mg	516.8	}	»
	517.3		
	518.4		

Diese Linien konnten, wie obige Tabellen zeigen, noch deutlich wahrgenommen werden in Lösungen, die in 1 ccm enthielten:

	mg Salz + aq	mg Metall
Mg	1.0	0.1
Ca	0.01	0.002
Sr	0.1	0.03
Ba	0.01	0.006

Wie sehr der Bogenapparat den Bunsen-Brenner beim Nachweis der Erdalkalien an Empfindlichkeit übertrifft, zeigt die folgende Zusammenstellung:

Grenze der Nachweisbarkeit		
	im Bunsen-Brenner	im Flammenbogen
Ca	0.2 mg	0.002 mg
Sr	0.6 »	0.03 »
Ba	14 »	0.006 »

Um nachzuweisen, ob die Anwesenheit eines Erdalkalis die Empfindlichkeit des Nachweises der andren beeinträchtigt, wurde zu einer Magnesiumchlorid- und zu einer Magnesiumnitrat-Lösung die 10- bis 100-fache Menge Barium-, Strontium- und Calciumchlorid hinzu-

gegeben. Die Grenze der Nachweisbarkeit des Magnesiums war bei diesen Versuchen die gleiche, wie vorher angegeben¹⁾).

Zum Nachweis des Kaliums eignet sich der Bogenapparat nicht, denn in Lösungen, die weniger als 2-prozentig an Kaliumchlorid waren, konnten die für Kalium charakteristischen Linien 434 und 404.6 μ nicht mehr wahrgenommen werden. Die Grenze der Nachweisbarkeit liegt also bei einem Gehalt von 20 mg KCl oder 11 mg K in 1 ccm.

Hingegen läßt sich der Flammenbogen zur Unterscheidung wägbarer und unwägbarer Mengen von Natriumsalzen benutzen. Während die D-Linie (589.3 μ) im Bogen- wie im Bunsen-Brenner schon durch die geringen Natriumspuren, die sich stets in der Laboratoriumsluft, im destillierten Wasser usw. befinden, hervorgerufen wird, tritt bei wägbaren Natriummengen im Lichtbogen neben andren Linien des Natrium-Spektrums besonders auch die von 568.6 μ Wellenlänge hervor. Und zwar liegt die Grenze der deutlichen Sichtbarkeit dieser Linien bei einem Gehalt von 0.04 mg Natrium in 1 ccm.

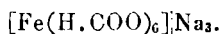
Zusammenfassung. Es wird ein Apparat zur Erzeugung von Bogen-spektren beschrieben, der sich zum Nachweis der Erdalkalien im Gange der qualitativen Analyse besser eignet als der Spektral-Bunsen-Brenner, da er auch Magnesium nachzuweisen gestattet, das im Bunsen-Brenner kein Emissions-spektrum zeigt und beim Nachweis von Calcium, Strontium und Barium den Bunsen-Brenner an Empfindlichkeit um das 20- bis 2000-fache übertrifft.

413. R. F. Weinland und Hans Reihlen: Über Ferri- und Chromiformiate.

[Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 9. Oktober 1913.)

Bei der Darstellung von Ferriformiat aus Natriumformiat und Ferrisalzen²⁾ beobachteten wir, daß aus den roten Lösungen, wenn sie viel Formiat enthielten (auf 1 Mol. Ferrisalz mindestens 12 Mol. Formiat), ein blaßgrüner, krystallinischer Körper sich aus-schied. Dieser erwies sich als das Natriumsalz einer Hexa-formiato-ferrisäure:



¹⁾ Diese Versuche wurden von Hrn. Dr. Lummerzheim ausgeführt, dem wir hierfür unsern besten Dank aussprechen.

²⁾ Vergl. die Darstellung des Ferriacetates aus Eisenchlorid und Natriumacetat. Z. a. Ch. 67, 250 [1910].