



UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie

Qualitative Analyse

Treadwell, Frederick P.

Leipzig [u.a.], 1948

Gruppe IV (Alkalische Erden)

[urn:nbn:de:hbz:466:1-94840](https://nbn-resolving.de/urn:nbn:de:hbz:466:1-94840)

soluten Alkohols und hierauf mit dem gleichen Volumen der alkoholischen Schaffgott'schen Lösung, lässt 2—3 Stunden stehen und filtriert. Das Filtrat wird zur Trockene verdampft, die Ammonsalze durch schwaches Glühen vertrieben und der Rückstand wie oben angegeben, auf Kalium und Natrium geprüft.

IV. Gruppe, oder Gruppe alkalischer Erden.

Calcium, — Strontium, — Barium.

Allgemeine charakteristische Eigenschaften.

Die alkalischen Erden bilden Oxyde von der Form RO ; sie nehmen aber noch weiter Sauerstoff auf bis zur Bildung von Superoxyden von der Form RO_2 , aus welchen Wasserstoffsperoxyd durch Säuren freigesetzt wird



Das Wasser wird von den alkalischen Erden schon bei gewöhnlicher Temperatur energisch zersetzt; es handelt sich also um sehr unedle Metalle. Die Ionen der Erdalkalien besitzen die Elektronenanordnung von Edelgasen und bilden dementsprechend keine komplexen Salze (vgl. S. 27). Ihre Affinität zum Sauerstoff nimmt vom Calcium zum Barium erheblich zu. Im selben Sinne steigt auch die Hitzebeständigkeit der Karbonate und Hydroxyde. Die Löslichkeit der Hydroxyde sehen wir vom Calcium zum Barium beträchtlich ansteigen, im selben Sinne wie das Atomvolumen. Über diese Eigenschaft und die Löslichkeit von einigen der wichtigsten Fällungen der Erdalkalien orientieren die folgenden beiden Tabellen.

Hitzebeständigkeit der Karbonate und Hydroxyde.

MgCO_3	Beginn d. Zersetzung bei ca.	300°C	1 Atm. CO_2 bei ca.	450°C
CaCO_3	" "	" "	600°C ,	" " " " 900°C
SrCO_3	" "	" "	900°C ,	" " " " 1150°C
BaCO_3	" "	" "	1050°C ,	" " " " 1350°C
Mg(OH)_2	" "	" "	50°C ,	" " " " 200°C
Ca(OH)_2	" "	" "	350°C ,	" " " " 550°C
Sr(OH)_2	" "	" "	450°C ,	" " " " 800°C
Ba(OH)_2	" "	" "	650°C ,	" " " " 1000°C

Molare Löslichkeit einiger Erdkalzsalze.

	SO_4	CrO_4	C_2O_4	CO_3	SO_3	F_2	$(\text{OH})_2$
Ca	$1 \cdot 2 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 4 \cdot 10^{-1}$	$6 \cdot 2 \cdot 10^{-3}$ ³⁾	$13 \cdot 10^{-3}$	$14 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 0 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 0 \cdot 10^{-2}$
Sr	$6 \cdot 2 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^{-1}$	$3 \cdot 8 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 8 \cdot 10^{-5}$	—	$9 \cdot 3 \cdot 10^{-4}$ ¹⁾	$8 \cdot 3 \cdot 10^{-2}$
Ba	$1 \cdot 1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 5 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-4}$ ²⁾	$8 \cdot 8 \cdot 10^{-5}$	$0 \cdot 9 \cdot 10^{-3}$	$9 \cdot 3 \cdot 10^{-4}$ ²⁾	$27 \cdot 10^{-2}$

Calcium Ca. At.-Gew. = 40·07.

Ordnungszahl: 20; Dichte: 1·58; Atomvolumen: 26·3; Schmelzpunkt: 810°; Wertigkeit 2; Normalpotential: ca. —2·5.

Vorkommen. Das Calcium kommt sehr verbreitet in der Natur vor. In mächtigen Schichten und Gebirgszügen tritt es auf als Karbonat, Kalkstein, oft reich an Versteinerungen. Das Karbonat (CaCO_3) kristallisiert dimorph: rhomboedrisch als Calcit oder Kalkspat und rhombisch als Aragonit. Ferner kommt das Calcium als Sulfat in großen Massen vor, bald als monoklin kristallisierender Gips ($\text{CaSO}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$), bald als wasserfreies Sulfat, als Anhydrit (CaSO_4), der rhombisch kristallisiert. Flußspat oder Fluorit (CaF_2), regulär kristallisierend, als Apatit ($3 \text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8, \text{Ca} \begin{cases} \text{Cl} \\ \text{F} \end{cases}$), hexagonal kristallisierend, dann als begleitender Bestandteil in sehr vielen Silikaten. Als Monosilikat findet sich das Calcium im monoklinen Wollastonit CaSiO_3 . Das Dicalciumsilikat Ca_2SiO_4 , von Le Chatelier künstlich dargestellt, ein häufiger Bestandteil der Hochofenschlacken und der bei hoher Temperatur gebrannten Zemente, hat die merkwürdige Eigenschaft, beim Abkühlen in ein feines Pulver zu zerfallen, infolge innerer Umlagerung. Als Bestandteil der Feldspäte sei der trikline Anorthit (SiO_2)₂(AlO_2)₂Ca erwähnt.

Die Calciumminerale bilden Hauptrepräsentanten von wichtigen mineralogischen isomorphen Gruppen:

Calcitgruppe rhomboedr. Aragonitgruppe rhombisch.

Calcit CaCO_3	Aragonit CaCO_3
Magnesit MgCO_3	Strontianit SrCO_3
Dolomit $\text{Ca}_{\text{Mg}} (\text{CO}_3)_2$	Witherit BaCO_3
Siderit FeCO_3	Cerussit PbCO_3
Zinkspat ZnCO_3	
Manganspat MnCO_3	

¹⁾ Bildet 1 Hydrat mit 8 H_2O . — ²⁾ Bildet 1 Hydrat mit 8 H_2O .

³⁾ Bildet 2 Hydrate mit 1 und 3 Mol H_2O .

⁴⁾ Bildet 3 Hydrate mit $\frac{1}{2}$, 2 und $3\frac{1}{2}$ Molen H_2O . Ber. 34, III, 3313.

Anhydritgruppe rhombisch. Apatitgruppe hexagonal.

Anhydrit CaSO_4

Cölestin SrSO_4

Baryt BaSO_4

Anglesit PbSO_4

Apatit $3 \text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8 + \text{Ca}(\text{ClF})$

Pyromorphit $3 \text{Pb}_3\text{P}_2\text{O}_8 + \text{PbCl}_2$

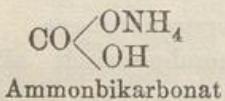
Mimetesit $3 \text{Pb}_3\text{As}_2\text{O}_8 + \text{PbCl}_2$

Vanadinit $3 \text{Pb}_3\text{V}_2\text{O}_8 + \text{PbCl}_2$

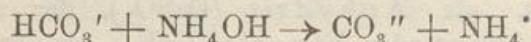
Reaktionen auf nassem Wege.

1. Ammoniak, falls es frei von Kohlensäure ist, erzeugt keine Fällung; beim Stehen an der Luft zieht das Reagens aber leicht Kohlensäure an und verursacht alsdann eine Trübung von CaCO_3 .

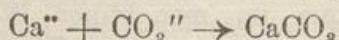
2. Ammoniumkarbonat. Das käufliche Salz ist ein Gemisch von Ammoniumbikarbonat und karbaminsaurem Ammonium:¹⁾



Man versetzt daher das Reagens mit Ammoniak, wodurch das Bikarbonat in normales Karbonat verwandelt wird:

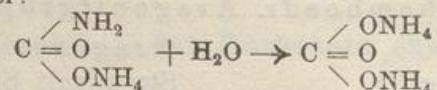


Das käufliche Ammoniumkarbonat, mit Ammoniak versetzt, erzeugt in Calciumsalzlösungen anfangs eine voluminöse flockige Fällung, welche beim Stehen allmählich, beim Erhitzen rasch, grob kristallinisch wird:

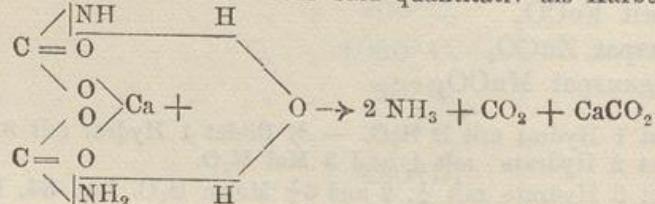


Diese Reaktion ist merklich reversibel. Man wende daher bei der Fällung einen Überschuß des Fällungsmittels an und setze das Erhitzen nicht länger als bis zum Kristallinischwerden des Niederschlages fort. Bei Gegenwart von viel Chlorammonium und wenig Calcium ist die Fällung unvollständig oder sie bleibt gänzlich aus.

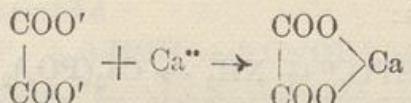
¹⁾ Das karbaminsaure Ammonium, aus 1 Vol. $\text{CO}_2 + 2$ Vol. NH_3 Gas gebildet, geht beim Erwärmen der wässrigen Lösung auf 60° glatt in Ammoniumkarbonat über:



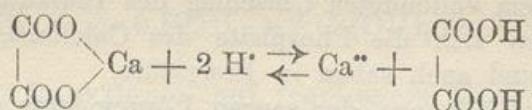
In der Kälte erzeugt das karbaminsaure Ammonium mit Calciumsalzen keine Fällung, weil das Calciumsalz löslich ist. Erhitzt man aber die Lösung auf 60° C, so fällt das Calcium sehr bald quantitativ als Karbonat:



3. Ammonoxalat erzeugt aus neutralen oder alkalischen Lösungen in der Kälte eine schlecht zu filtrierende, äußerst fein kristallinische Fällung ($C_2O_4Ca + 3H_2O$), tetragonal; in der Hitze oder bei Gegenwart von freier Säure (Salz- oder Oxalsäure), eine grob kristallinische, leicht zu filtrierende Fällung von monoklinem Calciumoxalat:¹⁾

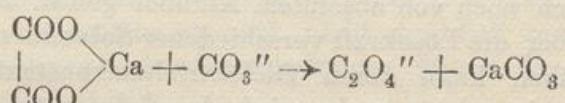


Das Calciumoxalat ist in Wasser und Essigsäure so gut wie unlöslich, dagegen löst es sich leicht in Mineralsäuren:

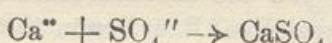


Ammoniak fällt aus dieser Lösung das Calciumoxalat unverändert aus, indem die freigewordene Oxalsäure und die überschüssige Mineralsäure in Ammonsalze verwandelt werden, wodurch die Bedingungen zur Bildung des Calciumoxalats wieder gegeben sind.

Calciumoxalat wird durch Kochen mit Sodalösung leicht in Karbonat verwandelt:



4. Schwefelsäure oder Alkalisulfate erzeugen nur in konzentrierten Lösungen eine Fällung von monoklinen Nadeln. Die Reaktion eignet sich zum mikrochemischen Nachweis des Calciums.



100 Teile Wasser lösen bei 40° 0.214 g ($CaSO_4 + 2H_2O$) auf.

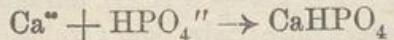
Versetzt man eine wässrige Calciumsulfatlösung mit Alkohol, so fällt alles Calcium als Gips aus.

Calciumsulfat löst sich in heißer, verdünnter Salzsäure; ebenso leicht in konzentrierter Ammonsulfatlösung, unter Bildung von $CaSO_4$, $(NH_4)_2SO_4$, welches durch Wasser zersetzt wird.

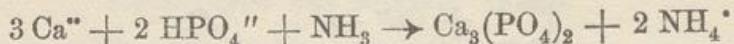
5. Gipslösung erzeugt in Calciumlösungen keine Fällung (Unterschied von Strontium und Barium).

¹⁾ Auch bei Gegenwart von viel Ammonsalz wird das Calcium durch Ammonoxalat in der Hitze nach einem Stehen quantitativ ausgefällt ($C_2O_4Ca + H_2O$, monoklin). Dieses Salz kommt unter dem Namen Whewellit vereinzelt in Steinkohlenflözen vor. Siehe ferner A. Frey, Diss. E. T. H., Zürich 1925.

6. Natriumphosphat (Na_2HPO_4) gibt in neutraler Lösung eine weiße flockige Fällung von Calciumhydrophosphat:



Fügt man gleichzeitig Ammoniak hinzu, so fällt das tertiäre Calciumphosphat aus:



Wegen der geringen Dissoziation des zweiten und dritten H-Ions der Phosphorsäure ist der Niederschlag, ebenso wie die übrigen Phosphate der zweiwertigen Metalle, säureempfindlich. Bei einer Azidität, die dem vollendeten Umschlag des Indikators Methylorange entspricht, lösen sich die Phosphate des Calciums, d. h. leicht in Mineralsäuren und auch schon in Essigsäure.

Ammoniak fällt aus der sauren Lösung stets das tertiäre Salz wieder aus.

7. Alkalichromate geben keine Fällung. (Unterschied von Barium.)

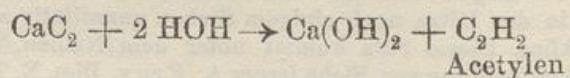
8. Absoluter Alkohol löst das Chlorid und das Nitrat leicht auf, ebenso werden diese Salze in einem Gemisch von gleichen Teilen von absolutem Alkohol und Äther gelöst.

Zerfließliche Salze vom Typus der starken Elektrolyte werden gewöhnlich auch noch von absolutem Alkohol gelöst. Zur qualitativen Orientierung über die Lösekraft verschiedener Solventien, ionisierenden Salzen gegenüber, kann deren Dielektrizitätskonstante dienen. Je größer dieselbe ist, desto mehr wird das Salz unter Ionisation gelöst werden können.

Wenn ein Salz in Alkohol leichter löslich ist als in Wasser, so läßt das auf abnormale Ionisationsverhältnisse schließen. Beispiel: Merkurichlorid HgCl_2 . Wo die molekulare Auflösung des Kristallgitters durch dessen speziellen Bau begünstigt ist, trifft man in der Regel organische Flüssigkeiten mit kleinerer Dielektrizitätskonstante wie sie das Wasser aufweist, als die bevorzugten Lösungsmittel. Leichte Verdampfbarkeit des zu lösenden Stoffes, das heißt beträchtliche Löslichkeit in Vakuum weist dann darauf hin, daß der betreffende Körper auch in nichtpolaren Solventien löslich ist, sofern die Dampfdrucke des Lösungsmittels und des gelösten Stoffes nicht zu große Unterschiede in der Größenordnung aufweisen.

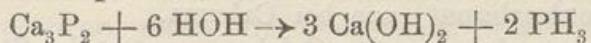
9. Wasser zersetzt das Calciumkarbid, -Phosphid und -Nitrid bei gewöhnlicher Temperatur wie folgt:

a) Das Karbid.



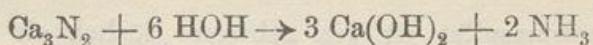
Hiebei entweicht das Acetylen als lauchartig riechendes¹⁾ Gas, welches, in ammoniakalischer Kupferchlorür geleitet, einen lebhaft roten Niederschlag von Acetylenkupfer gibt, der im trockenen Zustande durch Schlag, Reibung oder Erwärmung sehr heftig explodiert, im feuchten Zustand ganz gefahrlos ist.

b) Das Phosphid.



Der entweichende, knoblauchartig riechende Phosphorwasserstoff ist selbstentzündlich, weil er stets geringe Mengen des flüssigen selbstentzündlichen Phosphorwasserstoffes (P_2H_4) enthält.

c) Das Nitrid.



Reaktionen auf trockenem Wege.

Mit Soda auf der Kohle vor dem Lötrohr erhitzt, entsteht Karbonat, das weiter in weißes unschmelzbares Oxyd zerfällt. Etwas Oxyd bildet sich schon beim Glühen des Karbonats im Porzellantiegel über einer mittelgroßen Bunsenflamme. Beim Übergießen des erkalteten Rückstandes mit Wasser entsteht Ca(OH)_2 , das einen Tropfen Phenolphthalein rot färbt. (Unterschied von Strontium- und Bariumkarbonat, die im Porzellantiegel von einer mittelgroßen Bunsenflamme noch nicht merklich zersetzt werden.)

Die flüchtigen Calciumverbindungen färben die nicht leuchtende Gasflamme ziegelrot.

Flammenspektrum: Das Spektrum ist sehr variabel in bezug auf die Intensität und das Vorhandensein einzelner Linien. Erwähnt seien im Orange die Banden 602·4 und 618·3, dann im Gelbgrün die Banden 554·0 und 551·9. Wird die Probe mit HCl in die Flamme gebracht, so treten andere Banden hinzu, z. B. 593·4. Im Violett, manchmal schwer sichtbar, die erste Linie der Hauptserie 442·7, des einfachen Linienspektrums.

Strontium Sr. At.-Gew. = 87·63.

Ordnungszahl 38; Dichte 2·5; Atomvolum 30·33; Schmelzpunkt 800°; Wertigkeit 2; Normalpotential ca. — 2·7.

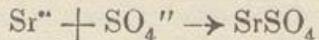
Vorkommen. Das Strontium findet sich überall, wo Calcium vorkommt, aber meistens nur in sehr geringer Menge. Eigentliche Strontiummineralien existieren nur wenige. Die wichtigsten sind:

¹⁾ Reines Acetylen ist geruchlos. Der lauchartige Geruch stammt von Spuren von Phosphorwasserstoff her. Fast jedes Calciumkarbid enthält geringe Spuren von Calciumphosphid, das mit Wasser lauchartig riechenden Phosphorwasserstoff entwickelt.

Strontianit (SrCO_3), rhombisch, isomorph dem Aragonit, und
Cölestin (SrSO_4), rhombisch, isomorph dem Baryt etc.

Reaktionen auf nassem Wege.

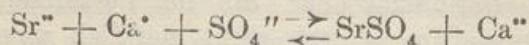
1. Ammoniak wie bei Calcium.
2. Ammonkarbonat wie bei Calcium.
3. Ammonoxalat: wie bei Calcium, nur ist das Strontiumoxalat in Essigsäure etwas löslich.
4. Schwefelsäure (verdünnt) erzeugt eine weiße Fällung von Strontiumsulfat:



Das Strontiumsulfat ist viel schwerer löslich als Calciumsulfat (9091 Teile Wasser lösen bei mittlerer Temperatur 1 Teil SrSO_4), aber leichter als Bariumsulfat. Es ist löslich in kochender Salzsäure, unlöslich in Ammonsulfat. Durch Kochen mit Ammonkarbonatlösung wird das Strontiumsulfat in Karbonat verwandelt:



5. Gipslösung erzeugt nach einiger Zeit aus neutraler oder schwach saurer Lösung eine Fällung von Strontiumsulfat:



6. Alkalichromate erzeugen in verdünnter Lösung keine Fällung (Unterschied von Barium); dagegen wird aus ganz konzentrierten Strontiumsalzlösungen Strontiumchromat gefällt.

In verdünntem Alkohol ist das Strontiumchromat viel schwerer löslich als in Wasser; so lösen 100 ccm 53 volumprozentigen Alkohols bei Zimmertemperatur 0·0020 g SrCrO_4 und 0·0880 g CaCrO_4 ; 100 ccm 29 volumprozentigen Alkohols lösen unter denselben Bedingungen 0·0132 g SrCrO_4 und 1·2160 g CaCrO_4 .¹⁾

7. Kieselfluorwasserstoffsäure. Keine Fällung, Unterschied von Barium.

8. Absoluter Alkohol. Das Nitrat ist nicht zerfließlich; es löst sich nicht in absolutem Alkohol. Das Strontiumchlorid ist nur wenig zerfließlich und löst sich kaum in absolutem Alkohol, dagegen löst sich das wasserhaltige Salz ($\text{SrCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$) nach Fresenius²⁾ in 116·4 Teilen kaltem oder 262 Teilen kochendem, 99%igen Alkohol. 100 Teile 66%igen Alkohols³⁾ lösen bei 18° 49·8 Teile des wasserhaltigen Salzes.

¹⁾ W. Fresenius und F. Ruppert, Zeitschr. f. anal. Ch. 30 (1891), S. 677.

²⁾ Ann. 59, S. 127.

³⁾ Hier ist volumprozentiger Alkohol verstanden.

Reaktionen auf trockenem Wege.

Mit Soda auf der Kohle vor dem Lötrohr erhitzt, verhalten sich die Strontiumverbindungen ähnlich den Calciumverbindungen.

Die flüchtigen Strontiumsalze färben die nicht leuchtende Gasflamme carmoisinrot.

Flammenspektrum: Die Haloidverbindungen des Strontiums geben in der Flamme nach einigen Sekunden alle dasselbe Bandenspektrum. Außerdem geben die Halogenide, wenn man ihre Zersetzung verhindert (durch Zurückdrängen der Dissoziation mit Halogen) ihr spezifisches Spektrum. Sehr leicht erhält man im Orange die Banden 605·9 und 603·3 und im Violett die erste Linie der Hauptserie 460·8 des einfachen Linienspektrums.

Barium Ba. At.-Gew. = 137·4.

Ordnungszahl 56; Dichte 3·8, Atomvolum 36; Schmelzpunkt ca. 850° C, Wertigkeit 2; Normalpotential ca. — 2·8.

Vorkommen. Wie das Strontium, so findet sich das Barium fast überall, wo Calcium vorkommt, aber nur in kleiner Menge. Die wichtigsten Bariummineralien sind:

Witherit (BaCO_3), (rhombisch), isomorph dem Aragonit. Baryt oder Schwerspat (BaSO_4), rhombisch, isomorph dem Anhydrit. Ferner sei noch das wasserhaltige Bariumaluminumsilikat, der Harmotom (5SiO_2 , AlO_2Ba , $5\text{H}_2\text{O}$), genannt. Er kristallisiert monoklin und gehört zu den Zeolithen.

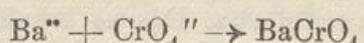
Reaktionen auf nassem Wege.

1. Ammoniak und Ammonkarbonat: wie bei Calcium und Strontium.

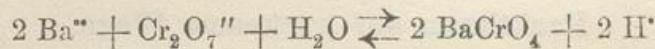
2. Ammonoxalat: wie bei Calcium und Strontium, nur ist das entstehende Bariumoxalat in Wasser viel leichter löslich (1 Teil in 2590 Teilen kalten Wassers); vollständig löst es sich in Essigsäure, beim Kochen.

3. Alkaliphosphate: wie bei Calcium.

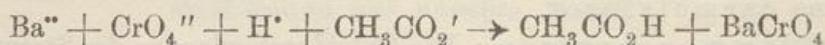
4. Alkalichromate erzeugen in neutralen Bariumsalzlösungen eine gelbe Fällung von Bariumchromat (Unterschied von Calcium und Strontium):



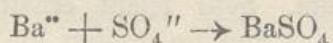
in Wasser und Essigsäure so gut wie unlöslich, in Mineralsäuren leicht löslich; daher kann die Fällung mit Alkalibichromaten nicht vollständig sein:



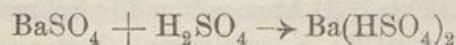
Durch Zusatz von Natriumacetat werden die gebildeten H-Ionen so weit neutralisiert, daß die Fällung quantitativ verläuft.



5. Verdünnte Schwefelsäure erzeugt in den verdünntesten Lösungen eine Fällung von Bariumsulfat:



In Wasser ist der Niederschlag praktisch unlöslich (1 g löst sich in 436700 l Wasser), in konzentrierter Schwefelsäure beim Erwärmen löslich unter Bildung von Hydrosulfat:



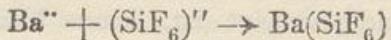
welches beim Verdünnen mit Wasser in Bariumsulfat und Schwefelsäure zerfällt. In kochender Salzsäure ist Bariumsulfat ein wenig löslich. Kocht man Bariumsulfat mit einer Lösung von Natriumkarbonat, so tritt nur teilweise Umsetzung ein, weil die Reaktion reversibel verläuft:



Um die Umsetzung quantitativ herbeizuführen, müßte man das Bariumsulfat wiederholt mit einer konzentrierten Sodalösung kochen und filtrieren, bis das Filtrat keine Schwefelsäurereaktion mehr gibt. Je konzentrierter die Sodalösung, desto vollständiger würde die Umsetzung erfolgen. Den höchsten Grad der Konzentration des Natriumkarbonats erreicht man durch Mischen des trockenen Bariumsulfats mit viel wasserfreier Soda und nachheriges Schmelzen.

Um Bariumsulfat in Lösung zu bringen, verfährt man daher wie folgt: Man mischt dasselbe mit der vierfachen Menge kalzinierten Soda und schmilzt in einem Platintiegel. Die Schmelze behandelt man mit wenig Wasser, kocht, bis der Schmelzkuchen vollständig zergangen ist, filtriert, wäscht mit Sodalösung, bis im Filtrat keine Schwefelsäure nachgewiesen werden kann, und wäscht erst dann mit Wasser aus. Das so erhaltene BaCO_3 löst sich vollständig in Salzsäure auf. Wird die Schmelze mit viel Wasser ausgezogen, so wirkt das entstandene Natriumsulfat auf das Bariumkarbonat ein, unter Bildung von etwas Bariumsulfat. Der in Wasser unlösliche Rückstand löst sich alsdann nicht klar in Salzsäure.

6. Kieselfluorwasserstoffsäure erzeugt einen weißen, kristallinen Niederschlag von Kieselfluorbarium:



Zur völligen Abscheidung des Niederschlages ist längeres Stehen erforderlich. Das Kieselfluorbarium ist in Wasser und verdünnten Säuren schwer-, in Alkohol unlöslich.

7. Absoluter Alkohol löst weder das Chlorid noch das Nitrat; beide Salze sind nicht zerfließlich. 100 Teile 66%igen¹⁾ Alkohols lösen bei 18° 3·3 Teile des wasserhaltigen Chlorids ($\text{BaCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$).

8. Konzentrierte Salzsäure und Salpetersäure fallen aus Bariumlösungen Chlorid oder Nitrat. (Massenwirkung.)

Reaktionen auf trockenem Wege.

Mit Soda auf der Kohle vor dem Lötrohr erhitzt, geben die Bariumverbindungen keine stark leuchtende Masse, wie Calcium- und Strontiumverbindungen, weil das sich hiebei bildende Barium nur etwas zusammensintert und noch nicht in Oxyd übergeht, von dem das spezifische Leuchten erst zu erwarten ist.

Die flüchtigen Bariumsalze färben die nicht leuchtende Gasflamme gelbgrün. Das Sulfat ist nur in den heißesten Flammen etwas flüchtig, in den gewöhnlichen Gasflammen sieht man kaum eine Färbung. Um die Färbung zu erhalten, verwandelt man das Sulfat in Chlorid, indem man eine kleine Probe am Platindraht in dem oberen Reduktionsraum zu Sulfid reduziert, dieses mit Salzsäure befeuchtet (mittels eines Kapillarrohres) und dann in die Flamme bringt, wobei die charakteristische Flammenfärbung deutlich sichtbar wird.

Flammenspektrum. Ein reiches Bandenspektrum mit den intensivsten Banden im Grün. Erwähnt seien im Rot 649·9 $\mu\mu$; im Rotorange 614·1; im Grün 552·8 und im Blaugrün 487·0. Banden des Bariumchlorids sind 513·9 und 524·2. Daneben sieht man die erste Linie der Hauptserie 553·5 des einfachen Linienspektrums.

Trennung des Calciums, Strontiums und Bariums.

Im Gange der Analyse werden diese drei Metalle als Karbonate abgeschieden, sei es durch Fällung mit Ammonkarbonat, sei es durch Aufschließung der Sulfate mit Soda.

Man behandelt die Karbonate in einem kleinen Porzellantiegel mit verdünnter Salpetersäure (in konzentrierter Salpetersäure löst sich Bariumnitrat nicht), bis die Kohlensäureentwicklung auf-

¹⁾ Hier ist volumenzentiger Alkohol verstanden.

hört, und dampft (unter beständigem Bewegen des Tiegels) sorgfältig, zur Trockene ein und erhitzt, unter Vermeidung von Glühhitze, so daß die Nitrate nicht zum Schmelzen kommen,¹⁾ bis die Salpetersäure vollständig verjagt ist. Einen kleinen Teil der erhaltenen Nitrate löst man in möglichst wenig Wasser und versetzt mit gesättigtem Gipswasser:

Entsteht keine Fällung, so ist nur Calcium zugegen.

Entsteht nach einem Stehen eine Fällung, so ist Barium abwesend, Strontium zugegen und Calcium kann zugegen sein.

Entsteht sofort eine Fällung, so ist Barium anwesend und Calcium und Strontium können anwesend sein. In den beiden letzten Fällen prüft man die Nitrate auf einen Gehalt an Calcium resp. auf Calcium und Strontium. Zu diesem Zweck extrahiert man den bleibenden Rest der trockenen Nitrate mit sehr wenig absolutem Alkohol, gießt die Lösung, welche Calciumnitrat enthält, durch ein mit Alkohol benetztes Filter, fängt das Filtrat in einem kleinen Porzellantiegel auf und prüft die Flammenfärbung des Rückstandes. Dazu bringt man eine Probe am Platindraht in den Bunsenbrenner und befeuchtet mehrmals mit Salzsäure, zur Regenerierung des flüchtigen Calciumchlorids aus dem gebildeten Oxyd. Ziegelrote Farbe zeigt Calcium an.

Wenn der Rückstand für diese Probe zu klein ist, so wischt man den Tiegel mit einem Stückchen reinstem Filterpapier aus und verascht dasselbe in einer Platindrahtschleife in der Bunsenflamme. Nun löst man das gebildete Oxyd sorgfältig in einem Tropfen Salzsäure, den man mit einer Kapillare zugibt und prüft nun die Flammenfärbung.

Um das Strontium nachzuweisen, wäscht man die zurückgebliebenen Nitrate mehrmals durch Dekantation mit absolutem Alkohol, um alles Calcium zu entfernen, trocknet, vermischt mit überschüssigem, trockenem Chlorammonium und erhitzt, bis keine Ammondämpfe mehr entweichen. Dadurch werden die Nitrate des Strontiums und Bariums in Chloride verwandelt.²⁾

Die erhaltenen Chloride kocht man zuerst mit wenig 66%igem Alkohol und prüft die alkoholische Lösung durch Flammenfärbung auf Strontium. Carmoisinrote Flamme zeigt Strontium an. Das in Alkohol unlösliche Bariumchlorid wäscht man mit heißem, 80%igem Alkohol, um zurückgebliebenes Strontiumchlorid zu entfernen, und prüft den Rückstand ebenfalls in der Flamme: Eine gelbgrüne Flamme zeigt Barium an.

¹⁾ Schmelzpunkte: $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ca. 563° ; $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 645° ; $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 593° .

²⁾ Recht bequem kann man die Nitrate in Chloride verwandeln, durch mehrmaliges Eindampfen mit konzentrierter Salzsäure.

Wenn die Menge der Erdalkalikarbonate genügend groß war, so führt man noch Kontrollprüfungen in folgender Weise aus.

Prüfung auf Barium: 1 ccm der neutralen Chloridlösung der Erdalkalien wird mit 10 ccm $\frac{1}{10}$ n. Natriumchromatlösung versetzt. Ein gelber Niederschlag, der auf Zusatz von 2 ccm 2 n. Essigsäure unverändert bleibt, zeigt Barium an. Teilweise Auflösung des Niederschlages in der Essigsäure deutet auf Strontium.

Prüfung auf Strontium: 1 ccm der neutralen Chloridlösung der Erdalkalien wird mit 20 ccm $\frac{1}{10}$ n. Natriumchromat versetzt, wobei ein Überschuß zugegen sein soll. Man kocht auf, um den Niederschlag besser filtrierbar zu machen. Nach dem Erkalten wird filtriert und dem Filtrat ein gleiches Volumen Alkohol zugesetzt. Eine deutliche Trübung zeigt Strontium an. In Abwesenheit von Barium kann mit $\frac{1}{50}$ n. H_2SO_4 auf Strontium geprüft werden, wobei ein weißer Niederschlag von $SrSO_4$ entsteht.

Prüfung auf Calcium: Man versetzt die neutrale Chloridlösung der Erdalkalien mit 10 ccm $\frac{1}{100}$ n. Natriumfluoridlösung oder einer gesättigten Lösung von Bariumfluorid. Bei Gegenwart von Calcium entsteht eine weiße Trübung von Calciumfluorid.

Beim Glühen der reinen Erdalkalikarbonate in einem Porzellantiegel über einem normalen Bunsenbrenner reicht die Temperatur zur weitgehenden Spaltung des $CaCO_3$ in $CaO + CO_2$ aus, während die Karbonate von Strontium und Barium noch nicht zerstellt werden.¹⁾ In Wasser suspendiert, gibt dann der Niederschlag eine intensiv alkalische Reaktion mit Phenolphthalein. Da jedoch die im Gange der Analyse erhaltenen Erdalkalikarbonate fast immer Spuren von Alkalikarbonaten enthalten, besitzt diese elegante Methode nur eine beschränkte Verwendungsmöglichkeit.

Spuren von Alkalien und alkalischen Erden weist man am besten mit dem Spektroskop nach.

Spektralanalyse.

Gase und Dämpfe, welche zur Lichtemission angeregt werden, strahlen ein charakteristisches Licht aus. So lassen sich z. B. Natriumsalze an der intensiven Gelbfärbung, Kaliumsalze an der Violettfärbung, die sie der Bunsenflamme erteilen, schon mit bloßem Auge erkennen. Durch Bestimmung der Farben des ausgesandten Lichtes nach ihren Wellenlängen lässt sich die Methode außerordentlich verfeinern; sie gestattet dann auch die qualitative Untersuchung von leuchtenden Gasgemischen. Die spektralanalytische Untersuchung beruht auf folgendem Prinzip:

¹⁾ Raikow, Chem. Ztg. **40**, 781 (1911).

Wird ein Strahl weißen Lichtes durch ein Glasprisma abgelenkt, so wird es dabei zugleich in seine Farben zerlegt, die nun auf einem Schirm aufgefangen werden können, wie Fig. 5 andeutet. Auf diese Weise erhält man das Spektrum des Sonnenlichtes in der Form der kontinuierlichen Farbenübergänge von rot über orange, gelb, grün, blau, indigo, bis zum Violett, wie wir sie vom Regenbogen her kennen. Das Licht von festen und flüssigen glühenden Stoffen zeigt allgemein ein derartiges kontinuierliches Spektrum.

Im Gegensatz dazu beobachtet man bei den leuchtenden Gasen und Dämpfen ein diskontinuierliches Spektrum, welches aus einzelnen scharf begrenzten Linien von bestimmter Wellenlänge besteht.

Die meisten durchsichtigen Körper brechen die Lichtstrahlen um so mehr, je größer deren Schwingungszahl ist. Es werden also die violetten Strahlen am stärksten, die roten Strahlen am wenigsten abgelenkt (normale Dispersion.) Der Grad der Farbenzerstreuung, das heißt die Länge des resultierenden Spektrums, bestimmt das Unterscheidungsvermögen oder Auflösungsvermögen des Spektroskops. Bei gegebenem Strahlengang hängt die Dispersion noch vom Material des Prismas ab. So wird das weiße

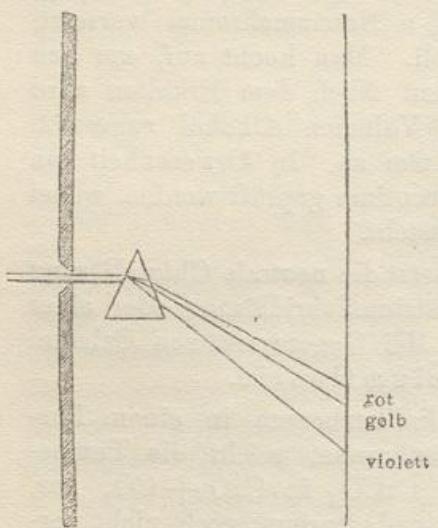


Fig. 5.

Sonnenlicht von Flintglas etwa doppelt so stark wie von Crownglas und etwa dreimal so stark wie von Wasser zerstreut. Nicht nur die totale Größe der Dispersion (gemessen durch die Differenz $n_v - n_r$ der Brechungsexponenten der äußersten violetten und roten Strahlen) hängt vom Material der brechenden Kante ab, sondern auch der Brechungsexponent irgend einer dazwischenliegenden Wellenlänge. Um also die Wellenlänge des Lichtes an irgend einer Stelle des Prismenspektrums zu bestimmen, ist eine Eichung mit Strahlen von bekannter Wellenlänge erforderlich.

Während in der spektroskopischen Forschung die Messung der Linien auf $1/_{100}$ Angström-Einheiten und noch genauer üblich ist, kann man sich bei einfachen spektralanalytischen Untersuchungen, wie z. B. der Prüfung von analytischen Niederschlägen in der Bunsenflamme wegen der Einfachheit der in Betracht kommenden Spektren gewöhnlich mit einer ganz rohen Messung auf wenige Angström-Einheiten begnügen, um den Ursprung einer Linie zu ermitteln.

1 Angström-Einheit = $1 \text{ Å} = 10^{-7} \text{ mm}$. Wo weniger genaue Angaben ausreichen, ist es bequemer, die Wellenlängen im $\mu\mu = 10^{-6} \text{ mm}$ anzugeben. Wir werden uns daher dieses Maßes bedienen.

Die Lage einer Spektrallinie wird theoretisch durch ihre Schwingungszahl ν pro Sekunde bestimmt. Man benutzt jedoch in der praktischen Spektroskopie statt dessen meist die Wellenlänge λ , weil diese direkt messbar ist. Mit der Schwingungszahl ν ist die Wellenlänge λ eines Lichtstrahles durch die Beziehung $\nu \cdot \lambda = c = 3 \cdot 10^{10} \text{ cm}$ verknüpft. Das Produkt $\nu \cdot \lambda$ stellt also den Weg des Lichtes pro Sekunde dar.

Statt der Schwingungszahl pro Sekunde wird vielfach die Wellenzahl $\nu = \frac{1}{\lambda}$ verwendet. Das ist die Anzahl Wellenlängen pro cm Lichtweg

ν

Das Spektrum.

Von den längsten beobachteten ultraroten Strahlen von ca. 0.3 mm Wellenlänge erstreckt sich das erforschte Spektrum fast ohne Lücken durch das ultrarote Gebiet ($3 \cdot 10^{-2} — 8 \cdot 10^{-5} \text{ cm}$), das sichtbare Gebiet ($8 \cdot 10^{-5} — 4 \cdot 10^{-5}$), das ultraviolette Gebiet ($4 \cdot 10^{-5} — 1.5 \cdot 10^{-6}$), das Gebiet der Röntgenstrahlen ($7 \cdot 10^{-6} — 1 \cdot 10^{-9}$), bis endlich zu den kürzesten γ -Strahlen des Radiums C von $7 \cdot 10^{-10} \text{ cm}$ Wellenlänge.

Als Indikator für die dem Auge noch nicht sichtbaren ultraroten Strahlen kommen Energiemessungen in Betracht, z. B. mit einem Radiomikrometer. Von 10^{-4} cm Wellenlänge ab kann die photographische Platte durch besondere Sensibilisierung verwendbar gemacht werden. Linsen und Prismen müssen für diesen Strahlenspektralbereich z. B. aus Flußspat und Steinsalz hergestellt sein, um die nötige Durchlässigkeit zu gewährleisten. Die Spektrallinien dieses Gebietes haben ihre Quelle in den verschiedenen Schwingungszuständen der Moleküle und Radikale.

Das dem Auge sichtbare Gebiet, welches sich etwa von $800 — 400 \mu\mu$ erstreckt, ist wegen seiner leichten Zugänglichkeit für die Beobachtung dem praktischen Analytiker besonders wichtig. Die Spektrallinien dieses Gebietes röhren von den Energieänderungen der Valenzelektronen der strahlenden Atome her; sie sind für dieselben charakteristisch und können infolgedessen zum Nachweis der betreffenden Atome dienen.

Zur bequemen Orientierung im sichtbaren Spektrum empfiehlt es sich, die wichtigsten Farbtöne durch ihre Spektralgebiete zu bezeichnen, wenn auch eine scharfe Abgrenzung wegen der kontinuierlichen Farbenübergänge natürlich nicht möglich ist. Vergleiche die folgende Tabelle:

Spektralgebiet in $\mu\mu$.	723—629 — 585 — 575 — 485 — 455 — 424—397						
Farbe des Spektrums	rot	orange	gelb	grün	blau	indigo	violett
Farbton einer Lösung, welche das obenverzeichnete Spektralgebiet absorbiert	grün	blau	violett	rot	gelb-rot	orange	gelb

Das ultraviolette Spektrum ist ebenso wie das ultrarote dem Auge unsichtbar. Als Indikator für diese Strahlung kommt vor allem die photographische Platte in Betracht, welche für dieses Gebiet noch besonders sensibilisiert werden kann durch eine Behandlung mit Öl. Da Crown- und Flintglas die Strahlung von 300 resp. 320 $\mu\mu$ an absorbieren, verwendet man im ultravioletten Teile des Spektrums eine Quarzoptik, welche noch bis 200 $\mu\mu$ gut durchlässig ist. Als Quelle dieser Strahlen kommen, wie im sichtbaren Teile, die Energieänderungen der Valenzelektronen in Betracht. Im ultravioletten Gebiet weisen die Serienspektren eine Häufung ihrer Linien auf. Dieses Gebiet ist infolgedessen viel linienreicher als der sichtbare Teil.

Emission und Absorption des Lichtes nach der Theorie von N. Bohr.

Nach der Theorie von Bohr kann ein Atom oder Molekül über seinen normalen Zustand hinaus Energie aufnehmen, und zwar in spontanen Elementarprozessen von nicht näher bekannter Natur. Man hat sich vorzustellen, daß die Energie hierbei in diskreten Quanten von ganz bestimmter Größe aufgenommen wird. Für ein Molekül kann die Folge solcher Energieaufnahme z. B. eine sprunghaft Änderung seines Rotationszustandes oder seiner Konfiguration sein, für ein Atom die Verlagerung eines Elektrons auf eine, um das aufgenommene Quantum energiereichere Bahn.

Bohr nimmt nun weiter an, daß die angeregten Atome, wiederum durch sprunghafte Änderungen, in ihren Normalzustand zurückkehren können. Dabei wird die freiwerdende Energie als monochromatisches Licht emittiert, dessen Frequenz dem Energiesprung proportional ist.

Bezeichnen wir den Energie-Inhalt eines Atoms im angeregten Zustand mit W_a und in seinem Normalzustand mit W_n , so gilt nach Bohr für die ausgesandte Strahlung die folgende Frequenzbedingung:

$$W_a - W_n = h \cdot v; v = \frac{W_a - W_n}{h} \dots \dots \dots 1)$$

Die Konstante $h = 6 \cdot 54 \cdot 10^{-27}$ erg sec. ist das von M. Planck entdeckte elementare Wirkungsquantum, eine universelle Energiekonstante.

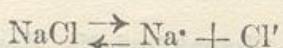
Unter einer Spektralserie eines Atoms versteht man die sämtlichen Spektrallinien, die beim direkten Übergang des Atoms aus seinen Anregungszuständen in einen bestimmten Endzustand ausgesandt werden. Man sieht aus Gl. 1, daß jede solche Serie im kurzweligen Gebiet einer Grenze zustrebt. Die Grenzfrequenz wird nämlich emittiert von Elektronensprüngen, bei denen W_n neben W_a vernachlässigt werden kann. Für die Frequenz der Seriengrenze gilt daher die Beziehung

$$v = \frac{W_a}{h} \dots \dots \dots 2)$$

Dies entspricht dem Übergang eines Elektrons in seinen Normalzustand von Bahnen aus, wo es nicht mehr im Anziehungsbereich des Atomkerns war.

Intensität der Spektrallinien. Die Helligkeit einer Spektrallinie ist bestimmt durch die Häufigkeit, mit welcher die Emission der Linie in der Volumeneinheit des angeregten Gases zu stande kommt.

Wir wollen die Verhältnisse etwas genauer am Beispiel der Natriumflamme betrachten. Wird Natriumchlorid in der gewöhnlichen Bunsenflamme verdampft, so findet eine minimale Dissoziation in die Ionen statt nach der Gleichung



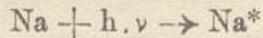
Wenn nun das Na-Ion, statt sich wieder mit Cl-Ion zu vereinigen, ein freies Elektron einfängt und in ein neutrales Natriumatom übergeht:



so kann durch diesen Vorgang jede Linie des Natriumbogenspektrums angeregt werden.

Viel wahrscheinlicher ist es jedoch, daß die freien Natriumatome in der Flamme eine Anregung erfahren in dem Sinne, daß

ihr Valenzelektron auf die nächst höhere Quantenbahn gehoben wird. Dies kann in folgender Weise ausgedrückt werden:



Bei der Rückkehr des angeregten Natriumatoms Na^* in seinen Normalzustand Na wird die freiwerdende Energie in der Form des Lichtquants $n\nu$ von der Frequenz ν der gelben D-Linie emittiert.

Wenn Natriumchlorid in einer Bunsenflamme verdampft wird, so erreichen die freien Natriumatome, welche durch gewöhnliche thermische Dissoziation des dampfförmigen Kochsalzes gebildet werden, einen Druck von ca. 10^{-6} mm Hg. Bei der Temperatur der Bunsenflamme von ca. 1800°C ist, wie eine einfache Rechnung lehrt¹⁾, nur der äußerst kleine Bruchteil von $5 \cdot 10^{-6}$ der freien Natriumatome im angeregten Zustand vorhanden. Nun hat Zahn²⁾ festgestellt, daß in einer Bunsenflamme, die mit NaCl gespiesen wird, jedes vorhandene Natriumatom pro Sekunde etwa 2000 Quanten D-Strahlung aussendet. Jedes dieser Lichtquanten kann nach Foote und Mohler³⁾ nun in der Flamme einen mittleren Weg von 300 cm zurücklegen, ehe es auf ein Natriumatom stößt, von dem es wieder absorbiert werden kann. Die Wahrscheinlichkeit dafür, daß die ausgesandten Lichtquanten in der Flamme selbst wieder absorbiert werden, ist also wegen des äußerst kleinen Metalldampfdruckes in der Bunsenflamme außerordentlich klein, im Gegensatz zu den Verhältnissen im Lichtbogen. In konzentrierterem Natriumdampf wird die gelbe D-Linie, ebenso wie die übrigen Glieder dieser Spektralserie, sehr vollständig absorbiert.⁴⁾

Erzeugt man daher das Spektrum von weißem Lichte, nachdem es einen Metalldampf passiert hat, so erhält man jetzt das Spektrum des Metalldampfes in Absorption: In dem kontinuierlichen Spektrum der Lichtquelle ist jetzt das Spektrum des Metalldampfes in dunklen Linien zu sehen. Für den Analytiker sind die Absorptionsspektren gefärbter Lösungen von besonderer Wichtigkeit.

Allgemeine Charakteristik der Spektren.

Ein ausgesprochener Seriencharakter zeigt sich vor allem in den Spektren von den Elementen der ersten drei Vertikalreihen des periodischen Systems, während bei den Elementen der vierten bis sechsten Reihe nur einzelne Serienzusammenhänge nachweisbar sind. Die Linienzahl der Funkenspektren nimmt mit der Komplikation des Atombaues zu. Sehr groß ist sie bei den Triadenmetallen. Das äußerst

¹⁾ Vgl. Foote and Mohler, The Origin of Spectra, S. 164.

²⁾ Verh. Physik. Ges. 15, 1203 (1913).

³⁾ I. c.

⁴⁾ Vgl. Foote and Mohler I. c., S. 80 A.

linienreiche Spektrum des Eisens dient denn auch häufig als Vergleichsmaßstab bei spektrographischen Aufnahmen.

Der ähnliche Bau der Alkali- respektive Erdalkalispektren unter sich weist darauf hin, daß die erzeugenden Vorgänge an der Peripherie der Atome gelegen sein müssen. Es ist ja wohl auch kein Zufall, daß wir mit unserer Netzhaut insbesondere solche Lichtquanten wahrnehmen, die im Energiebereich der gewöhnlichen chemischen Reaktionen liegen.

Flammenspektren.

In der Bunsenflamme geben die Alkalosalze im wesentlichen Ein-Linienspektren. Wenn die zweite Linie der Serie sichtbar ist, so erscheint sie sehr viel schwächer als die erste.

Umgibt man einen Bunsenbrenner mit einem Wärmeschutz, nach dem Vorschlag von McLennan und Thomson,¹⁾ so wird die Temperatur hoch genug, um die Metalle der zweiten Gruppe langsam zu verdampfen und zur Lichtemission anzuregen. Dabei können die folgenden Linien photographiert werden: Mg 457·1; Ca 422·7; Zn 307·6; Sr 460·7; Ba 553·5; Cd 326·1; Hg 253·7. Diese Linien²⁾ entsprechen dem Hub von einem Valenzelektron des Metallatoms auf die nächst höhere Quantenbahn. (Es sind also die Linien, die den Resonanzpotentialen dieser Metalle entsprechen.) In der Bunsenflamme geben die Erdalkalisalze neben 1—2 Metalllinien, eine Anzahl von anfänglich veränderlichen Banden, welche von dem ursprünglichen Salzmolekül oder dem in der Flamme gebildeten Oxyd herrühren. Ein Erdalkalihalogenid zeigt infolgedessen im Spektrum verschiedene Banden je nach der Wahl des Halogenids. Für den Nachweis sind daher die unveränderlichen Metalllinien besonders wichtig.

Funkenspektren.

Die viel höhere Temperatur, welche wir im Vergleich zur Gasflamme im Funken erreichen können, ermöglicht es, eine große Zahl von Emissionsspektren zu erzeugen, die mit der Flamme nicht mehr erhalten werden.

Für die Spektralanalyse ist es nun von größter Bedeutung, daß die anregende Kraft des Funkens in weiten Grenzen variiert werden kann durch Einschalten von Kapazität und Selbstinduktion in den Stromkreis der Funkenstrecke. Es lassen sich drei Stadien des Funken unterscheiden: 1. Die diskontinuierlichen Entladungen, welche nur das Luftspektrum hervorbringen; 2. die Entladungen, welche die heißesten Metalllinien in der Elektrodennähe hervorbringen; 3. die Aureole, in welcher die relativ kalten Metalllinien erzeugt werden.

¹⁾ Proc. Roy Soc. 92, 584 (1916).

²⁾ In $\mu\mu = 10^{-6} \text{ mm}$ angegeben.

Geht man von der typischen diskontinuierlichen Funkenentladung aus und vermehrt allmählich die Selbstinduktion des Kreises, so vermindert sich zunächst das Luftspektrum, dann dasjenige der metalloidischen Verunreinigungen der Elektroden. Schließlich verschwinden auch die heißen oder kurzdauernden Metalllinien, bis das Spektrum schließlich ganz dem Bogenspektrum gleicht und vorwiegend die kalten Metalllinien zeigt, das sind die „persistant lines“ von Lockyer der die „raies ultimes“ von de Gramont. In neuerer Zeit hat de Gramont die Spektren zahlreicher Elemente bei systematischer Variation der Funkenwirkung untersucht. Auf diese Weise wird es möglich, aus der Intensität und Ausdauer der Linien von solchen Elementen, die als kleine Verunreinigungen in den Elektroden enthalten sind, zu quantitativen Schätzungen zu gelangen, sofern man Vergleiche anstellen kann mit Elektroden von bekannter Zusammensetzung. Von W. F. Meggers, C. C. Kiess und F. I. Stimson sind in neuester Zeit sehr interessante Bestimmungsmethoden der Verunreinigungen von Zinn, Gold und Platin auf dieser Grundlage ausgearbeitet worden.¹⁾ Die erforderliche Apparatur bleibt freilich noch so kostspielig, daß sie bei uns nur von großen Laboratorien wird angeschafft werden können. Für die Einzelheiten muß auf das Original verwiesen werden.

Praxis der einfachsten spektroanalytischen Prüfungen.

Der praktische Analytiker hat häufig einfache spektralanalytische Prüfungen auszuführen; in erster Linie die Beobachtung der Flammen-

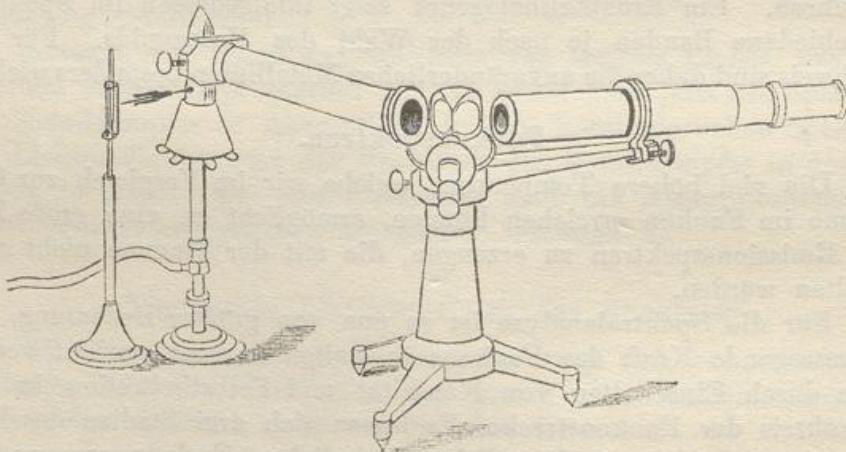


Fig. 6.

¹⁾ Scient. Paper, No. 444, U. S. A. Bureau of Standards (1922). Für weitere Information siehe die wertvollen Angaben in H. Lundegårdh: Die quantitative Spektralanalyse der Elemente (1929).

spektren im sichtbaren Gebiet. Dazu eignet sich das von Bunsen und Kirchhoff (1865) angegebene Spektroskop. In Fig. 6 ist daselbe in der Ansicht, in Fig. 7 im Durchschnitt dargestellt.

Der zu prüfende Körper wird bei A in Form einer an einem Platindraht befindlichen Perle in der nicht leuchtenden Gasflamme

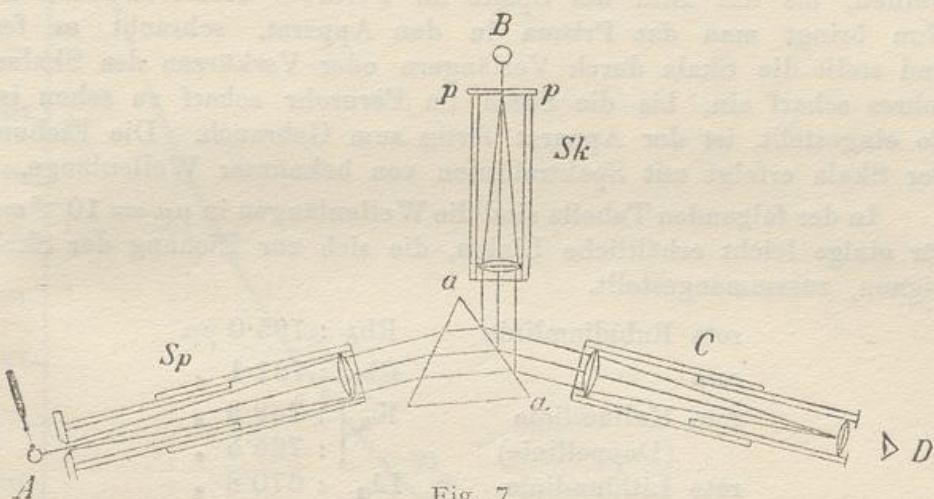


Fig. 7.

verflüchtigt.¹⁾ Das ausgestrahlte Licht gelangt durch die Spalte des Spaltrohres (Colimator) *Sp* auf das Prisma, wird dort gebrochen und gelangt durch das Ferurohr *C* in das Auge des Beobachters bei *D*. Auf der Glasplatte *pp* des Skalenrohrs *Sk* ist eine Skala angebracht, welche durch eine kleine Flamme bei *B* beleuchtet wird. Das Skalenrohr ist so gegen die Fläche *aa* des Prismas geneigt, daß die von der Skala kommenden Strahlen an der Prismenfläche total reflektiert und mit den zu untersuchenden Strahlen in das Auge des Beobachters gelangen, so daß dieser die einzelnen Linien an bestimmter Stelle der Skala sieht.

Um scharf beobachten zu können, müssen die Strahlen parallel aus dem

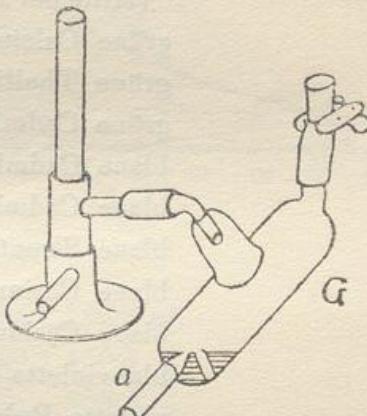


Fig. 8.

¹⁾ Die so erhaltenen Spektren sind wegen der Flüchtigkeit der kleinen Proben meist von sehr kurzer Dauer. Lang andauernde Spektren kann man z. B. mit Hilfe des Beckmannschen Brenners (Z. f. phys. Ch. 40, 472 [1902]) (Fig. 8) erhalten. Man beschickt den Zerstäuber *G* mit 0·5—1 ccm der zu untersuchenden Salzlösung, zündet das Gas an und bläst mittels eines guten Wasserstrahlgebläses Luft bei *a* ein. Durch den Luftstrom wird die Flüssigkeit zerstäubt, der feine Regen gelangt in die nicht leuchtende Flamme

Spaltrohr aus- und in das Fernrohr eintreten. Zu diesem Zwecke wird das Fernrohr abgeschaubt und auf einen fernen Gegenstand scharf eingestellt. Hierauf entfernt man das Prisma, bringt das Spaltrohr genau dem Fernrohr gegenüber und beobachtet durch letzteres die Spalte. Das Spaltrohr muß verlängert oder verkürzt werden, bis das Bild der Spalte im Fernrohr scharf zu sehen ist. Nun bringt man das Prisma in den Apparat, schraubt es fest und stellt die Skala durch Verlängern oder Verkürzen des Skalenrohres scharf ein, bis die Skala im Fernrohr scharf zu sehen ist. So eingestellt, ist der Apparat fertig zum Gebrauch. Die Eichung der Skala erfolgt mit Spektrallinien von bekannter Wellenlänge.

In der folgenden Tabelle sind die Wellenlängen in $\mu\mu = 10^{-6} \text{ mm}$ für einige leicht erhältliche Linien, die sich zur Eichung der Skala eignen, zusammengestellt.

rote Rubidiumlinie	Rb δ : 795·0 $\mu\mu$
rote " "	Rb γ : 781·1 "
rote Kaliumlinie (Doppellinie)	K α { : 769·9 " } : 766·5 "
rote Lithiumlinie	Li α : 670·8 "
rote Cadmiumlinie ¹⁾	Cd γ : 643·9 "
orangegelbe Lithiumlinie	Li β : 610·3 "
gelbe Natriumlinie (Mitte der Doppellinie)	Na : 589·3 "
grüne Calciumlinie	Ca β : 551·3 "
grüne Thalliumlinie	Tl : 535·0 "
grüne Cadmiumlinie ¹⁾	Cd α : 508·6 "
blaue Cadmiumlinie ¹⁾	Cd β : 480·0 "
blaue Cadmiumlinie ¹⁾	Cd γ : 467·8 "
blaue Strontiumlinie	Sr δ : 460·7 "
blaue Cäsiumlinie	Cs : 459·3 "
blaue Cäsiumlinie	Cs α : 455·3 "
blauviolette Inidiumlinie	In α : 451·1 "
violette Rubidiumlinie	Rb β : 421·5 "

und erteilt dieser eine lang andauernde Färbung, auch bei Anwendung von nur wenigen Milligramm Substanz. Man kann so in aller Muße die Messung der einzelnen Linien vornehmen, ohne die Probe erneuern zu müssen. Schr gute Dienste leistet auch der Spektralbrenner von der Firma Bender und Hobein, in welchem die Lösung mit Zink und Säure oder elektrolytisch zerstäubt werden kann. Weitere Methoden zur dauernden Färbung einer Flamme siehe bei G. Urbain, Einführung in die Spektrochemie.

¹⁾ Die Cadmiumlinien sind nur deutlich im Funkenspektrum sichtbar.

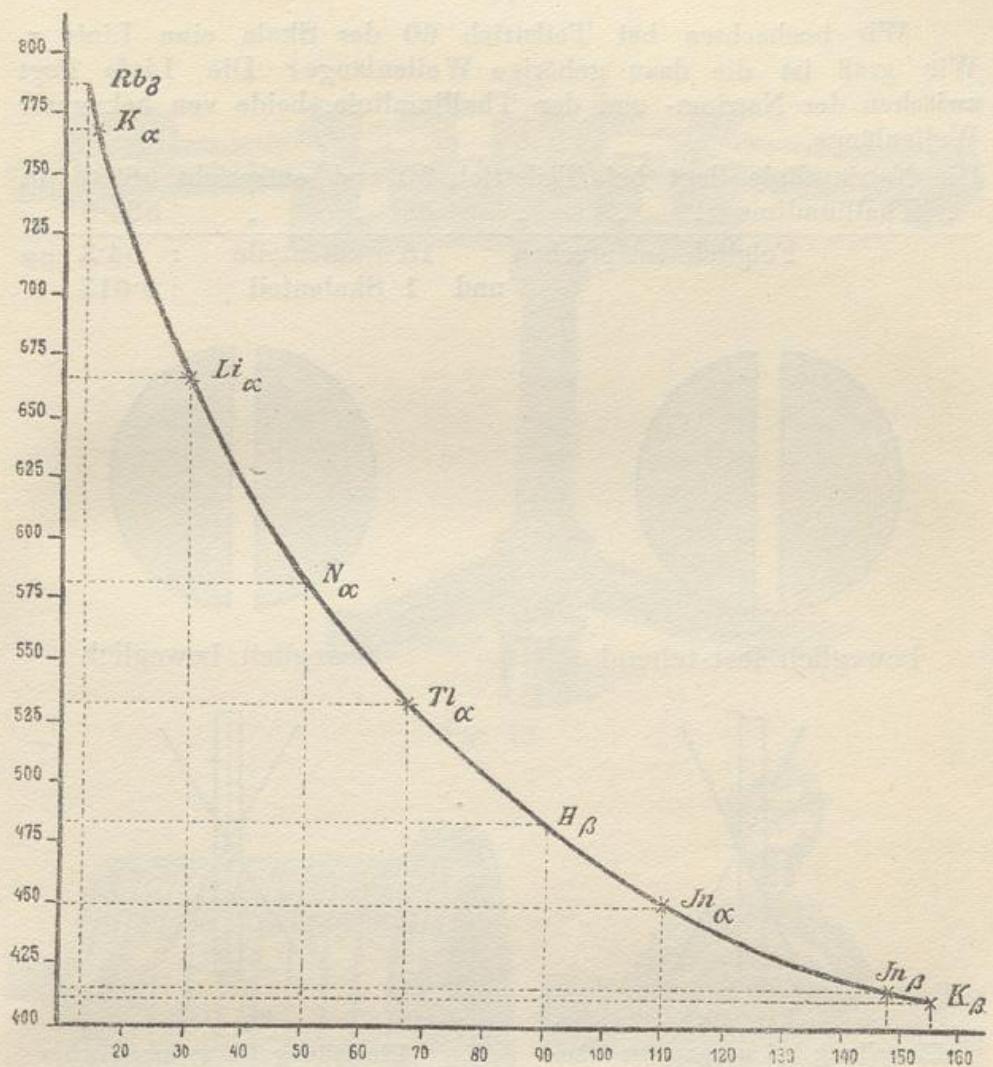


Fig. 9.

violette Rubidiumlinie $Rb_{\alpha} : 420 \cdot 2 \mu\mu$

violette Indiumlinie $In_{\beta} : 410 \cdot 1 \mu\mu$

violette Kaliumlinie $K_{\beta} : 404 \cdot 4 \mu\mu$

H (Fraunhofersche Linie C) : 397 · 0 $\mu\mu$

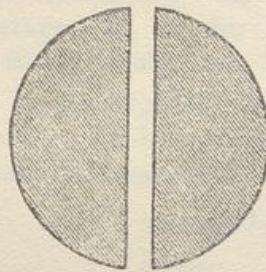
Angenommen wir hätten obige Linien an folgenden Stellen der Skala beobachtet: K_{α} bei Teilstrich 17; K_{β} bei 154; Li_{α} bei 32; Na bei 50; Tl bei 68; Sr_{δ} bei 106; In_{α} bei 111 und In_{β} bei 149.

Wir tragen nun die Wellenlängen (Ordinaten) als Funktion der Skalenteile (Abszissen) in ein rechtwinkliges Koordinatensystem ein. So erhalten wir Fig. 9.

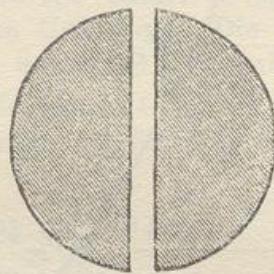
Die Benützung dieser Kurve sei an einem Beispiel erläutert:

Wir beobachten bei Teilstrich 60 der Skala eine Linie x . Wie groß ist die dazu gehörige Wellenlänge? Die Linie liegt zwischen der Natrium- und der Thalliumlinie, beide von bekannter Wellenlänge.

Die Natriumlinie liegt bei Teilstrich 50 und entspricht $589\cdot3 \mu\mu$
 „ Thalliumlinie „ „ „ 68 „ „ $535\cdot0 \mu\mu$
 Folglich entsprechen 18 Skalenteile : $54\cdot3 \mu\mu$
 und 1 Skalenteil : $3\cdot017 \mu\mu$



beweglich feststehend



beweglich beweglich



Fig. 10.
Einstellung bei unsymmetrischer
Spalte.

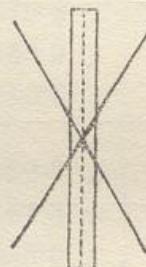


Fig. 11.
Einstellung bei symmetrischer
Spalte.

Die Linie x liegt bei Teilstrich $60 = 50 + 10$ Skalenteile und diese entsprechen:

$$\begin{array}{rcl} \text{Teilstrich } 50 & : & 589\cdot3 \mu\mu \\ 10 \text{ Teilstriche} & : & - 30\cdot2 \mu\mu \\ \hline \text{Teilstrich } 60 & : & 559\cdot1 \mu\mu \end{array}$$

Mit zunehmenden Skalenteilen nimmt die Wellenlänge ab, daher mußten wir $30\cdot2$ von $589\cdot3$ abziehen. Die gesuchte Wellenlänge, $559\cdot1 \mu\mu$, läßt sich wenigstens angenähert direkt aus der Fig. 9 ablesen.

Um genau messen zu können, ist bei allen feineren Apparaten im Okular ein Fadenkreuz angebracht, das allemal mit einer bestimmten Stelle der zu messenden Linie zur Deckung gebracht werden muß

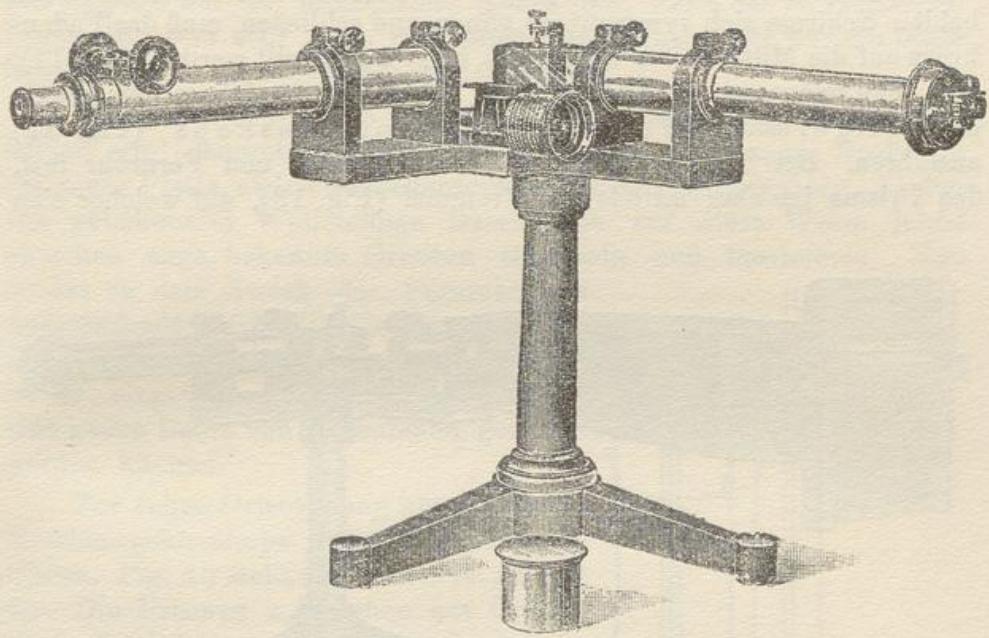


Fig. 12.

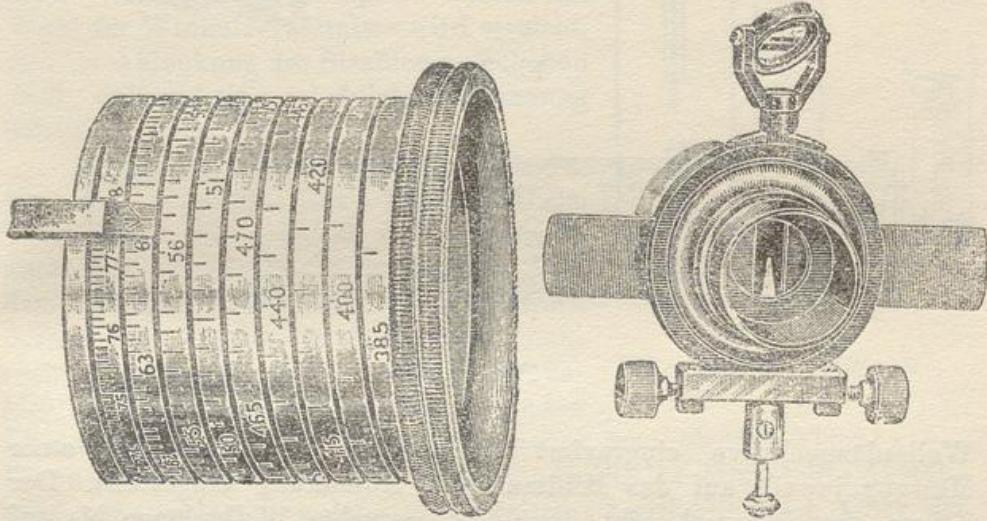


Fig. 13.

Trommel in vergrößertem Maßstabe.

Fig. 14.

Okular mit Stahlspitze und Spiegel.

Welche Stelle der Spektrallinie hiezu gewählt werden muß, hängt von der Konstruktion der Spalte ab. Ist der Apparat mit einer unsymmetrischen Spalte versehen, d. h. einer solchen, bei welcher der eine Schirm, z. B. der rechte, fest steht, während der andere beweglich ist, so erfolgt die Ablesung, indem man den Durchschnittspunkt des Fadenkreuzes mit der feststehenden Kante des Spaltbildes zur Deckung bringt (vgl. Fig. 10).

Bei symmetrischer Spalte, d. h. bei einer solchen, bei der die beiden Schirme sich symmetrisch öffnen und schließen, muß das Fadenkreuz auf die Mitte der zu messenden Linie eingestellt werden (Fig. 11).

Viel bequemer und auch genauer lassen sich die Messungen mittels des Hilgerschen Wellenlängen-Spektroskops (Fig. 12) ausführen. Bei diesem Apparat stehen Kolimator und Fernrohr fest, das Prisma ist aber mittels der Trommel (Fig. 13), auf welcher eine

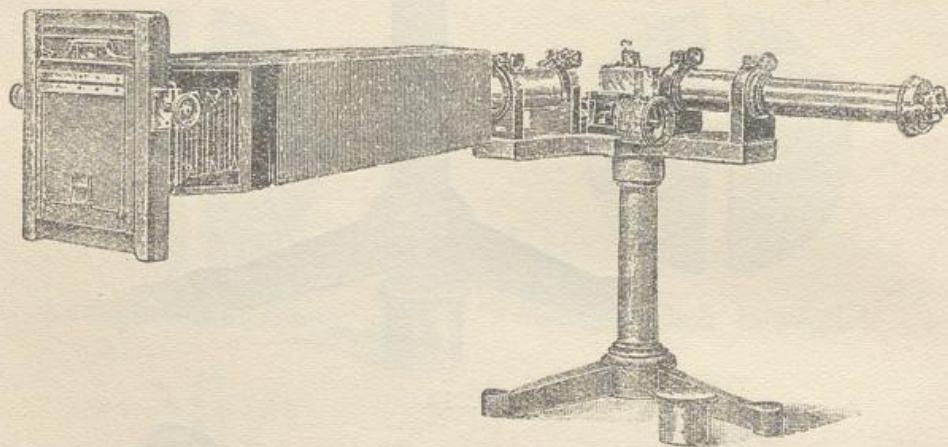


Fig. 15.

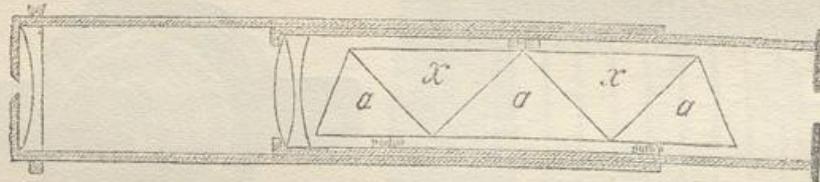


Fig. 16.

Wellenlängenkurve eingraviert ist, drehbar und wird bei einer Messung jeweils auf das Minimum der Ablenkung eingestellt. Der Zeiger der Trommel gibt dann die gesuchte Wellenlänge bis auf $\pm 0.2 \mu\mu$ an. Man soll die Linien von der langwelligeren Seite her einstellen, um den kleinen Fehler durch den toten Gang der Trommel zu vermeiden.¹⁾

Zur raschen Einstellung eignet sich das in Figur 14 abgebildete Okular.²⁾ In diesem befindet sich unterhalb des Fadenkreuzes eine feine polierte Stahlspitze, die mittels eines kleinen Spiegels von außen

¹⁾ Vgl. Findlay, Practical Physical Chemistry, S. 111 (1923).

²⁾ Dieses Okular kann, wie in der Figur ersichtlich, mit verschiebbaren Blenden versehen werden, um störende seitliche Beleuchtung fernzuhalten.

belichtet wird, so daß sie sehr deutlich zu sehen ist. Man stellt diese Spitze auf die feststehende Kante bzw. Mitte der zu messenden Linie ein, was sehr rasch geschehen kann, und macht nur die letzte feine Einstellung mittels des Fadenkreuzes.

Eine sehr zuverlässige und auch genaue Bestimmung der Wellenlängen wird dadurch erreicht, daß man das unbekannte Spektrum auf einer Platte zwischen bekannten Spektren photographiert. Linien von unbekannter Wellenlänge lassen sich auf diese Weise leicht zwischen enge bekannte Grenzen eingabeln und bestimmen. Man ersetzt zu dem Zweck das Fernrohr des Spektroskops durch eine Kamera, wie aus Fig. 15 ersichtlich ist. Der Plattenhalter ist so eingerichtet, daß auf eine Platte eine ganze Reihe von Aufnahmen gemacht werden können.

Zur rohen Orientierung können kleine Taschenspektroskope recht gute Dienste leisten. Fig. 16 stellt ein solches im Schnitt dar. Die Prismen α bestehen aus Crown-glas, die Prismen β aus dem doppelt so stark zerstreuenden Flintglas. Durch die Wahl der Winkelverhältnisse wird erreicht, daß die Ablenkung der Strahlen aufgehoben wird, während eine erhebliche Zerstreuung derselben übrig bleibt.

Funken- und Bogenspektren. Um das Funken- oder Bogenspektrum eines Salzes zu erhalten, muß dasselbe durch die elektrische Entladung zur Verdampfung gebracht werden. Zu dem Zweck ordnet man die beiden Elektroden senkrecht übereinander an und tränkt die untere Elektrode mit der zu untersuchenden Lösung. Eine derartige Einrichtung nennt man einen Fulgurator. Delachanal und Mermet haben die in Fig. 17 dargestellte Ausführung vorgeschlagen, welche ohne weiteres verständlich ist. Über die untere Elektrode (Kathode) ist ein enges Glasröhrchen gestülpt, welches die Befeuchtung der Kathode begünstigt. Fig. 18 stellt den Fulgurator von H. Dennis dar. Der in einem Glasrohr eingeschmolzene Platindraht α trägt ein Hütchen aus Ceylongraphit, welches eben noch aus dem Rohr e herausragt. Die über dem Hütchen befindliche Anode ist in der Zeichnung nicht angegeben. Die zu untersuchende Lösung wird in das Rohr m eingefüllt, hierauf wird das Lüftungsröhrchen s dichtschließend eingesetzt. Nun stellt

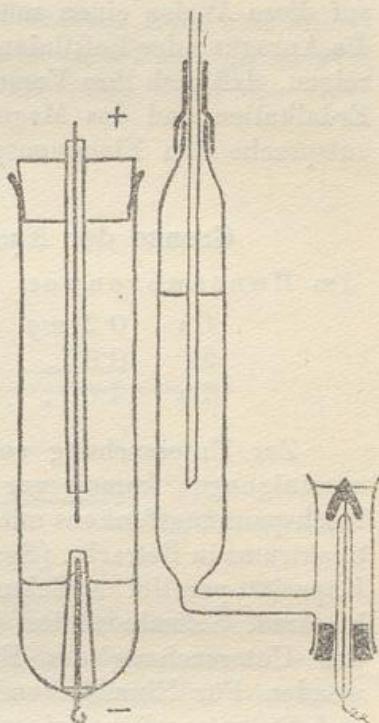


Fig. 17. Fig. 18.

man dessen Mündung auf den oberen Rand von *e* ein, wodurch die Salzlösung dauernd auf diesem Niveau gehalten wird. Wesentlich ist vor allem eine feine Regulierbarkeit der Funkenstrecke, wie sie z. B. an dem Fulgorator von E. H. Riesenfeld und G. Pfützner¹⁾ vorgesehen ist. Als Kathode dient bei diesem Typ ein dünner Iridiumdraht, von dem aus ein kleiner Lichtbogen in die darunter befindliche Lösung erzeugt wird. Zur Speisung des Bogens verwenden die Autoren die Lichtleitung mit so viel vorgelegtem Widerstand, daß die Stromstärke im Maximum auf 1 Ampere steigt. Da man auf diese Weise einen mäßig heißen Flammabogen erhält, unterbleibt die Anregung der Luftlinien fast ganz. Riesenfeld und Pfützner zeigen, daß sich ihre Versuchsanordnung speziell zum Nachweis der Erdalkalien und des Magnesiums eignet. Beim Vergleich mit den entsprechenden Flammenspektren finden sie folgende Resultate.

Grenze der Nachweisbarkeit der Erdalkalien

im Bunsenbrenner	im Fulgorator
Ca 0·2 mg	0·002 mg
Sr 0·6 "	0·03 "
Ba 14·0 "	0·006 "

gelöst in
1 ccm Wasser

Zur Untersuchung von Reinmetallen auf ihre Spurenweisen Verunreinigungen kommt vor allem die Verwendung des kondensierten Hochspannungsfunkens mit variabler Selbstinduktion zur Anregung des Spektrums in Betracht. (Spannung des Sekundärkreises ca. 10.000 Volt, Kapazität parallel zur Sekundärspannung im Betrag von etwa 0·005 Mikrofarad. Selbstinduktion im Bereich von 0·00007—0·005 Henry.) Zur Untersuchung des Funkens wird der Quarzspektrograph verwendet. Für Einzelheiten sei auf die Arbeit von Meggers, Kiess und Stimson²⁾ verwiesen.

Um ein Gas zu untersuchen, bringt man dasselbe bei 2—3 mm Hg in eine Plückeröhre und regt es durch Funkenentladung zwischen Platin- oder Aluminiumelektroden zum Leuchten an.³⁾

Um die Lichtabsorption von Lösungen zu untersuchen, schickt man weißes Licht (Tageslicht, Auerstrumpf, Nernstlampe) durch die zu untersuchende Lösung und bestimmt im Spektroskop die Lage und Intensität der auftretenden Absorptionsstreifen. Gewöhnlich trägt man die Beobachtungen als Funktion der Schichtdicken der absorbierenden Lösung auf und verwendet dabei zweckmäßig den Logarithmus der Schichtdicke als unabhängige Variable. Es handelt sich

¹⁾ B. B. 46, 3140 (1913).

²⁾ Scient. Papers U. S. A., Bureau of Standards, No. 444.

³⁾ Siehe z. B. M. W. Travers, Experimentaluntersuchung von Gasen; E. C. C. Baly, Spektroskopie; G. Urbain, Einführung in die Spektrochemie.

also darum, die Lichtabsorption der Lösung bei verschiedenen Schichtdicken, resp. Konzentrationen zu untersuchen. Dabei leistet der kleine Apparat von Baly (Fig. 18 a) ausgezeichnete Dienste. Dieser besteht aus zwei ineinander gesteckten Röhren, von denen die innere mit einer Gummidichtung, leicht verschiebbar, in das äußere Rohr eingesetzt ist. Zweckmäßig versieht man nach Desch das Rohr noch mit einem Ablaufhahn unterhalb der Kugel.¹⁾ Durch Verschieben der inneren Röhre kann eine Flüssigkeitssäule von gewünschter Länge zwischen den planparallelen Fenstern abgegrenzt werden. Um die Schichtdicke ablesen zu können, ist auf dem äußeren Rohr eine Millimeterskala eingeätzt, womit die Messung auf ca. 0.2 mm genau erfolgen kann. Wesentlich genauer wird die Messung, wenn die Ver-

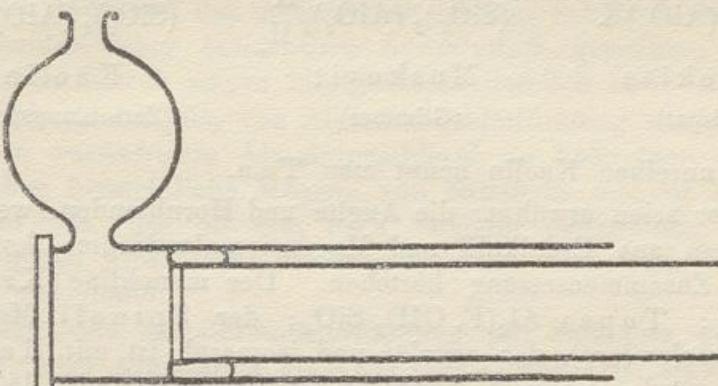


Fig. 18 a.

schiebung des inneren Rohres durch eine mikrometrische Schraubenvorrichtung erfolgt. Als Kitt für die Fenster der Röhren für wässrige Lösungen verwendet man Kanadabalsam, für alkoholische Lösungen Picein. Weitaus am besten aber werden die Stirnflächen der Röhren angeschmolzen.

Wichtig ist die Fixierung des Rohres genau in der Richtung des einfallenden Lichtes. Zur Vermeidung von Lichtreflexen wird in das innere Rohr eine schwarze Papierhülse geschoben.

III. Gruppe oder Schwefelammoniumgruppe.

~~Aluminium, Titan, Chrom, Eisen, Uran, Zink, Mangan,~~
Nickel, Kobalt. (Beryllium, Zirkonium, Thorium,

¹⁾ Vgl. J. Formánek u. J. Knop, Untersuchung und Nachweis organischer Farbstoffe auf spektroskopischem Wege. Zweiter Teil, 3. Lieferung (1926), S. 401. Über Lichtabsorption und chemische Konstitution siehe auch I. Lifschitz, Spektroskopie und Kolorimetrie, 2. Aufl., Bd. V d. Handb. d. angew. physik. Chem. von G. Bredig (1927).