

Hilfe des früher erwähnten Widerstandes läßt sich die Spannung auf 0,1 Volt genau regulieren. Ein Stromwender, den man sich leicht selbst herstellen kann, ist nicht unbedingt erforderlich, da sich die Elektroden leicht umschalten lassen. Die ganze Mikroelektroanalyse läßt sich mit wenig Geld herstellen, der einzig

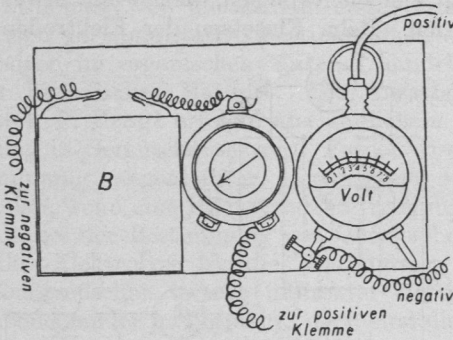


Abb. 32.

kostbare Teil ist die kleine Netzelektrode aus Platin. Die Batterien samt Widerstand und Voltmeter lassen sich bequem in einer kleinen Schachtel unterbringen (Abb. 32).

Behandlung der Kathode. Die Kathode wird vor jeder Wägung gereinigt und getrocknet. Man verwendet hierzu vier Reagensgläser von ungefähr 20 mm Durch-

messer, von welchen das erste mit konzentrierter Salpetersäure, das zweite mit Wasser, das dritte mit 96%igem Alkohol und das vierte mit reinem Äther gefüllt ist. Die Elektrode wird der Reihe nach in die Flüssigkeiten langsam eingetaucht und schließlich hoch über den Flammengasen eines Bunsenbrenners getrocknet. Zum Abkühlen, welches 5 Minuten erfordert, hängt man die Elektrode auf den Platinhaken des Gummiringes. Die Elektrode wird zur Wägung auf die Waagschale gestellt (nicht gehängt) und ruht auf den drei angeschmolzenen Glaskugeln.

Bestimmung des Kupfers in schwefelsaurer Lösung nach F. Pregl.

Zerstörung der Substanz. Die Zerstörung der organischen Substanz, sei es im Bombenrohr mit konzentrierter Salpetersäure oder im Kjeldahl-Kölbchen mit Schwefelsäure, Salpetersäure und Perhydrol, muß immer so beendet werden, daß die Salpetersäure durch Kochen mit Schwefelsäure bis zum Auftreten der Schwefeltrioxydschwaden vertrieben wird. Dann ist die Schwefelsäure weitgehendst einzuengen, wobei man mit freier Flamme erhitzt und einen Luftstrom durch das Kölbchen bläst. Zur Zersetzung von Nitrosylschwefelsäure und Vertreibung der nitrosen Dämpfe wird die restliche Schwefelsäure mit Wasser verdünnt und ge-

kocht. Die Lösung kann dann direkt in das Elektrolysengefäß überleert werden.

Durchführung der Elektrolyse. Das Elektrolysengefäß wird mit heißer Schwefelchromsäure behandelt, dann gründlichst gewaschen. Das zur Elektrolyse gelangende Flüssigkeitsvolumen soll nur 6 bis 7 ccm betragen. Bei Testanalysen von reinem Kupfersulfat wägt man einen kleinen Kristall im Wägeröhrchen ein und überleert in das Elektrolysengefäß. In diesem Falle, wie immer, wenn eine neutrale Kupferlösung vorliegt, müssen einige Tropfen verdünnter Schwefelsäure der Lösung zugefügt werden.

Die Apparatur, verbunden mit Stromquelle, Voltmeter und Widerstand wird vollkommen vorbereitet, so daß mit dem Einsetzen der Anode der Stromkreis geschlossen ist. Man bringt zuerst die gewogene Kathode in das Elektrolysengefäß, läßt sie mit dem umgebogenen Ende in das Näpfchen mit Quecksilber eintauchen (negativer Pol), führt dann die Anode ein und setzt den Kühler auf. Man beobachtet den Ausschlag des Voltmeters und reguliert mit dem Widerstand auf 2 Volt.

Das Elektrolysengefäß wird mit der kleinen Flamme geheizt. Nach der Vorschrift F. Pregls erhitzt man die Flüssigkeit, bis sie in lebhaftes Wallen gerät, wobei der an der Anode sich entwickelnde Sauerstoff den Siedeverzug verhindert. Nach unseren Erfahrungen ist es besser, nur bis zu Beginn des Siedens zu erhitzen und die Temperatur während der Elektrolyse immer etwas unter dem Siedepunkt zu halten. Es kann sonst vorkommen, daß an der Kathode Dampfblasen aufsteigen und einen Verlust an Kupfer bedingen, da dieses nicht besonders fest haftet.

Durch das Erhitzen ändert sich die Badspannung; man reguliert auf 2 Volt nach. Nach Ablauf von 25 bis 30 Minuten (vom Erhitzen der Lösung gerechnet) dreht man die Flamme ab, schiebt den Gummiring mit dem Elektrolysengefäß zur Seite und kühlt das Elektrolysengefäß mit kaltem Wasser, welches man zweimal wechselt. Nach völligem Abkühlen der Lösung ergreift man die Elektroden, zieht *zuerst die Anode* und dann *sofort die Kathode heraus*, wobei man achtet, daß sich die Elektroden nicht berühren. Die Kathode taucht man der Reihe nach in destilliertes Wasser, 98%igen Alkohol, reinen Äther, trocknet sie hoch über den Flammgasen des Bunsenbrenners, glüht das umgebogene Ende des Stieles schwach durch, um Spuren von Quecksilber zu entfernen und hängt sie schließlich auf den Platinhaken des Gummiringes zum Abkühlen. Nach 5 Minuten kann die Elektrode gewogen werden. *Die Nullpunktlage der Waage ist genau zu berücksichtigen.*

Nach beendeter Wägung wird die Elektrode, wie früher beschrieben, durch Eintauchen in konzentrierte Salpetersäure, Wasser, Alkohol, Äther wieder gereinigt und dann getrocknet. Die Bestimmung gibt sehr genaue Resultate.

Über die elektrolytische Bestimmung von Kupfer in salpetersaurer Lösung siehe: Benedetti-Pichler, Ztschr. f. analyt. Chem., 62, 321, 1923.

Bestimmung des Quecksilbers nach A. Verdino.¹⁾

Die Elektrode. Für die Bestimmung von Quecksilber muß die Platin-Netzelektrode vergoldet werden. 50 mg reines Goldblech werden in Königswasser auf dem Wasserbade gelöst. Die Lösung wird unter wiederholtem Zufügen von Wasser zur Trockene gedampft, der Rückstand in 5 ccm Wasser gelöst, mit 0,65 g Cyankalium versetzt und in das Elektrolysengefäß überleert. Das Elektrolysengefäß wird auf 55 Grad geheizt (am besten mit einem Wasserbad), die Elektroden eingesetzt und das Gold durch zwei-stündige Elektrolyse bei 3, 5 Volt Spannung auf die Netzelektrode niedergeschlagen. Die Elektrode wird dann nach der früher beschriebenen Weise durch Eintauchen in Wasser, Alkohol und Äther und Trocknen in den Flammgasen zur Wägung vorbereitet.

Die Zerstörung der organischen Substanz erfolgt durch Erhitzen im Mikro-Bombenrohr mit konzentrierter Salpetersäure (270 bis 280 Grad, 2 Stunden). Über Einwaage und weitere Behandlung des Bombenrohres siehe Mikro-Carius-Methode S. 85.

Nach dem Erkalten wird die Kapillare der Bombe, von der Spitze beginnend, gelinde erwärmt, um die kondensierte Flüssigkeit in den kühlen Teil des Bombenrohres zu treiben. Dann wird die Bombe geöffnet (s. S. 87). Die abgesprengte Spitze wird zunächst über dem Elektrolysengefäß mit Wasser ausgespült, der Bombeninhalte in das Elektrolysengefäß überleert und mit Wasser nachgewaschen. Nach dem Absprengen des Bombenrohres unterbleibt selbstverständlich das bei der Carius-Methode vorgeschriebene Rundschmelzen der Bruchstelle. Wurde zur Einwaage eine Kapillare verwendet, so muß diese gründlichst ausgespült werden. Die gesamte im Elektrolysengefäß gesammelte Flüssigkeitsmenge soll 5 ccm betragen.

Elektrolyse. Zur Durchführung der Elektrolyse taucht man das Elektrolysengefäß zunächst in ein Becherglas mit Wasser, welches auf 40 Grad gehalten wird. Nach dem Einsetzen der

¹⁾ Mikrochemie VI, 5 (1928).