

Eine neue Anwendung der Filterstäbchen.

Von **Erich Schwarz von Bergkamp**f.

Aus dem Mineralogisch-petrographischen Institut in Göttingen.

(Eingelangt am 17. April 1930.)

In der Mikroanalyse werden die Filterstäbchen seit ihrer Einführung durch Professor F. EMICH wegen ihrer einfachen und sicheren Arbeit weitgehend verwendet¹⁾. Es sind nur wenige Niederschlagstrennungen, die grundsätzlich durch diese Filtriermethode bisher noch nicht durchführbar waren. Ein besonders wichtiger Fall dieser Art ist der, daß der Niederschlag nach dem Glühen quantitativ weiterverarbeitet werden soll, was ja in den meisten Fällen nur durch einen Aufschluß geschehen kann. Getrocknete Niederschläge lassen sich ja leicht auch bei Gegenwart des Stäbchens mit einem Lösungsmittel behandeln. Ist der Niederschlag aber geglüht und nur mehr aufschließbar, so ist das Stäbchen wohl für die folgende Schmelzung sehr hinderlich. Ebenso ist ein Abrauchen eines Kieselsäureniederschlages mit Flußsäure und Bestimmung des Rückstandes auch bei eventueller Anwendung eines Platinstäbchens nicht einfach durchzuführen.

Alle diese Arbeiten bieten keine grundsätzliche Schwierigkeit mehr, wenn in einwandfreier Weise der Niederschlag nach der Filtration vom Stäbchen getrennt werden kann. In welchem Maße nun dabei das Tiegelmateriale durch die Aufschlüsse angegriffen wird, muß erst durch weitere Versuche geprüft werden. Von mir wurde in dieser Arbeit nur versucht, auf möglichst einfache Art und Weise den Niederschlag vom Stäbchen zu trennen, um ihn nach dem Glühen in vollständig reiner Form im Fällungsgefäß gesammelt zu haben. Und zwar erwies sich nach mancherlei Versuchen die Anwendung eines Filtrierpapierröllchens in einem ge-

¹⁾ F. EMICH, Lehrbuch der Mikrochemie, 2. Aufl., S. 84 ff., München 1926.

wöhnlichen Glasfilterstäbchen als durchaus brauchbar, wie im folgenden gezeigt werden soll.

1. Kurze Bemerkungen zur Waage.

Es stand für diese Versuche eine ganz neue Mikrowaage von KUHLMANN zur Verfügung, die in einem nordseitigen Zimmer, welches Warmwasserheizung besitzt, aufgestellt wurde. Besonders die Gleichmäßigkeit dieser Heizung wirkte sich auf die Anzeigen der Waage sehr günstig aus, so daß manchmal der Nullpunkt während einiger Tage ganz konstant blieb. Als nötige Zusatzheizung über Sonntag wurde ein kleines elektrisches Heizgitter in Betrieb gesetzt.

Dann will ich auch noch hier auf eine einfache Methode hinweisen, mit der man sich helfen kann, falls man etwas außerhalb der Gewichtsgrenzen angelangt ist, die man noch mit Hilfe des Reiters ausgleichen und ablesen kann. Hier empfiehlt Prof. F. EMICH die Anwendung tariierter Zentigrammstücke²⁾. Falls einem aber diese augenblicklich nicht zur Verfügung stehen und man nur einen möglichst kleinen Fehler machen will, kann man sich sehr schnell helfen, indem man einen zweiten Reiter aufsetzt. Dieser hat nun in der Mitte auf 5 seinen Nullpunkt und kann nach der Plus- oder Minusseite, das ist nach rechts oder links, hin versetzt werden, wenn man mit dem gewöhnlichen Reiter schon bei 10 oder 0 angelangt ist. Einige Kontrollen dieses Verfahrens zeigten seine einwandfreie Anwendbarkeit.

2. Anwendung der Stäbchen mit Papierfilter.

In der Absicht, zuerst Kieselsäurebestimmungen durchzuführen, bei welchen die Kieselsäure aus dem Gewichtsverlust nach dem Abrauchen mit Flußsäure bestimmt werden sollte, wurden zuerst die Platintiegel auf ihre Anwendbarkeit geprüft.

Über *Platingeräte* in ihrer Anwendung zur Mikroanalyse wurden schon verschiedene Angaben gemacht³⁾. Besonders mußte der Gewichtsverlust, der immer durch das Glühen eintritt, genau festgestellt werden.

Platintiegel von 4 g Gewicht verlieren in einem elektrischen Ofen, gleichgültig, ob Platin- oder Chromnickelheizdraht ver-

²⁾ s. Lehrb. der Mikrochemie, II. Aufl., S. 79.

³⁾ s. Lehrb. der Mikrochemie, II. Aufl., S. 80.

wendet wird, bei 1000° C je Minute Glühdauer ungefähr 1 μg . Dieser Gewichtsverlust ist aber viel kleiner, wenn während des Glühens Filterkohle zur Verbrennung gelangt, und beträgt dann für 15 Minuten nur etwa 5 μg . Bei längerem Stehen in kaltem Zustand behalten die Platintiegel ihr Gewicht völlig bei⁴⁾.

Nun wurde an der einfachen Eisenbestimmung in MOHR'schem Salz die Filtrationsmethode durchgeprüft. Die ersten Versuche, bei denen ein Scheibchen Filtrierpapier auf ein Glasfritte-Filterstäbchen⁵⁾ gelegt wurde, zeigten, daß dieses Verfahren nicht verlässlich ist. Aus teilweise ungeklärten Gründen und durch die Anwesenheit von Wasserstoffperoxyd in der Lösung löste sich das Scheibchen oft während des Saugens vom Filterstäbchen los. Nach anderen ähnlichen Versuchen wurde nun in ein gewöhnliches Glasfilterstäbchen, das sonst mit Asbest gefüllt wird, ein Röllchen aus aschefreiem Filtrierpapier eingesetzt.

Diese Anordnung, die sich durchaus bewährte, war in den Einzelheiten folgende: Es wurde, wie üblich, durch Ausziehen aus einem dickeren Glasrohre ein Glasfilterstäbchen hergestellt⁶⁾. Die nicht verengte Öffnung hatte einen Durchmesser von nur etwa 2 mm und dann folgte wie gewöhnlich die Verjüngung, die durch Zusammenfallenlassen des Glases in der Flamme hergestellt wurde. In diese Öffnung wird nun das Filterröllchen eingesetzt. Das Filterröllchen wird ganz einfach aus einem weichen, aschefreien Filtrierpapierstreifen von etwa 3 mm Breite und 10 bis 20 mm Länge hergestellt. Die Länge des Streifens muß so groß sein, daß bei ganz dichtem Zusammenrollen desselben zwischen den Fingern das erhaltene Röllchen sich gerade noch in die Öffnung des Filterstäbchens einsetzen läßt. Nach dem Anfeuchten erwies sich diese Anordnung immer als völlig dicht, bei genügend raschem Filtrieren. Die Filtrierschnelligkeit entspricht ungefähr der der Asbestfilterstäbchen. Nach dem Filtrieren und Abspülen des Stäbchens wird nun mit einem kleinen Stück Filtrierpapier das Röllchen aus dem Stäbchen herausgenommen, der Rand des Stäbchens abgewischt und alles Filtrierpapier in den Arbeitstiegel geworfen.

⁴⁾ THIESEN, Mikrochemie, II, 1 (1924).

⁵⁾ s. Ztschr. f. analyt. Chem., 69, 334 (1926).

⁶⁾ Nach H. HAUSLER und A. BENEDETTI-PICHLER, Ztschr. f. analyt. Chem., 64, 362 und 410 (1924).

Nach dem Trocknen und Veraschen auf einem Nickelblech über kleiner Flamme wird im Elektroofen geglüht.

Die ursprüngliche Befürchtung, den Niederschlag vom Stäbchen durch Abspritzen und Abwischen nicht vollständig entfernen zu können, bewahrheitete sich nicht, wie an den stark gefärbten Eisenhydroxydniederschlägen leicht festgestellt werden konnte. Dagegen wird das Filtrierpapier beim Herstellen der Röllchen sehr leicht durch die nicht entsprechend sorgfältig gereinigten Finger verschmutzt und man erhält so zu hohe Werte.

Im nachfolgenden sei die Ausführung der Eisenbestimmung kurz beschrieben, die anfänglich immer zu hohe Werte lieferte, bis der zuletzt oben angeführte Grund gefunden war.

Das MOHR'sche Salz wird in 2 ccm Wasser gelöst, mit 1 Tr. Schwefelsäure (1 : 4) und 1 Tr. Wasserstoffperoxyd (5%ig) versetzt, zugedeckt und erwärmt. Hierauf wird nach dem Abspülen des Deckels mit Ammoniak gefällt. Ist die Probe abgekühlt, so wird durch das, wie oben beschrieben, hergerichtete Stäbchen filtriert und mit ammonittrathaltigem Wasser gewaschen. Dann wird das Röllchen herausgenommen, unter gleichzeitigem Abwischen des Stäbchens, worauf das ganze Filtrierpapier in den Tiegel geworfen wird. Nach dem Trocknen und Veraschen wird bei 1000° 15 Minuten lang geglüht und als Fe_2O_3 gewogen.

Nach den anfänglich etwas zu hohen Werten erhielt ich in den beiden Arbeitstiegeln folgende Ergebnisse:

	Tiegel 1	Tiegel 2
Gewicht des leeren Tiegels (austariert)	1,486 mg	1,650 mg
Gewicht mit $\text{FeSO}_4 (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	3,647 mg	4,492 mg
Gewicht mit Fe_2O_3	1,922 mg	2,232 mg
Einwaage an MOHR'schem Salz	2,161 mg	2,842 mg
Auswaage an Fe_2O_3	0,436 mg	0,582 mg
Ergebnis	14,11% Fe	14,32% Fe
Die Theorie erfordert	14,24% Fe	

Durch direktes Glühen im Platintiegel wurden von 7,493 mg MOHR'schem Salz 1,504 mg Fe_2O_3 erhalten, also 14,1% Fe. Der Minderbetrag wird hauptsächlich durch den Gewichtsverlust des Platintiegels verursacht, der bei 15 Minuten langem Glühen eintritt.

Da diese Bestimmungen zufriedenstellend waren, begann ich

nun mit der beabsichtigten Kieselsäurebestimmung. Hier liegen die Verhältnisse viel günstiger, weil die Wägungen immer bald aufeinander folgen und der Tiegel zwischen den Wägungen nicht lange und hoch erhitzt werden muß.

Das gewöhnliche Verfahren der Kieselsäurebestimmung durch Erhitzen der Chloride erfordert eine mehrfache Filtration und ist daher von vornherein nicht brauchbar. Herr Prof. V. M. GOLDSCHMIDT hat mich nun auf das von ihm angegebene Verfahren der Kieselsäurebestimmung aufmerksam gemacht⁷⁾. Dabei wird der Aufschluß in Salpetersäure gelöst und durch zweimaliges Trockendampfen und einmalige Filtration die Kieselsäure unter Zusatz von Wasserstoffperoxyd abgeschieden. Mit Hilfe dieses Verfahrens versuchte ich an reiner Kieselsäure die Bestimmung, die wie folgend durchgeführt wurde:

In den leeren Platintiegel kommt die Kieselsäure, die kurz ge-
glüht und gewogen wird. Daraus ergibt sich die Einwaage. Nun
gibt man etwa 0,1 g Kaliumnatriumkarbonat in den Tiegel, der
wegen der geringen Menge der Schmelze schiefstehend im elektri-
schen Ofen erhitzt wird, bis die Schmelze klar geworden ist. Nach
dem Abkühlen versetzt man mit 2 bis 3 ccm Wasser und läßt über
Nacht neben einem Schälchen mit konzentrierter Salpetersäure
unter einer Glocke stehen. Nun wird am nächsten Tag mit etwa
1 ccm Salpetersäure (1 : 1) die Probe angesäuert, wobei allerdings
kein stärkeres Schäumen auftreten soll. Um Verluste durch das
Schäumen zu vermeiden, wird eine Glaskugel aufgesetzt⁸⁾. Hierauf
erhitzt man am Wasserbad im Glasaufsatz, setzt 1 bis 2 Tr.
Wasserstoffperoxyd (10% ig) zu, und nach dem Aufhören der Gas-
entwicklung wird die aufgesetzte Glaskugel entfernt und unter
Luftaufblasen eingedampft. Zur Erreichung vollständiger Trocken-
heit wird nun noch im Luftbad erhitzt, das man sich am ein-
fachsten herstellt, indem man auf das Asbestdrahtnetz einen
Eisenblechring von 3 cm Höhe legt und auf diesen das Tondreieck
mit dem Tiegel. Der vollständig trockene Rückstand wird in etwa
0,25 ccm Salpetersäure (1 : 1) und 2 ccm Wasser aufgenommen.
wieder am Wasser- und Luftbad eingedampft, hierauf der Rück-
stand nochmals mit 0,25 ccm Salpetersäure (1 : 1), 2 ccm Wasser

⁷⁾ Tidsskrift for kemi, farmaci og terapi, Kristiania (1910).

⁸⁾ Nach A. BENEDETTI-PICHLER, s. Lehrb. der Mikrochemie, II. Aufl., S. 159.

und 1 bis 2 Tr. Wasserstoffperoxyd in der Wärme aufgelöst und filtriert. Nach der Filtration durch das oben besprochene Stäbchen wird mit salpetersäurehaltigem Wasser gewaschen und das Filterröllchen in den Tiegel zurückgebracht, der am Nickelblech zum Trocknen und Veraschen erhitzt wird, worauf im elektrischen Ofen 10 Minuten bei 850° geglüht wird. Nach dem Abkühlen auf einem Kupferblock kann man nach 5 Minuten wägen.

Zum Abrauchen der Kieselsäure bringt man dann in den Tiegel einige Tropfen verdünnter Schwefelsäure und nun am einfachsten mit Hilfe des Platindeckels wenige Tropfen Flußsäure. Es wird nun im Luftbad vorsichtig abgeraucht und der Rückstand gleich über dem Bunsenbrenner kurz geglüht. Nach dem Abkühlen am Kupferblock wird wieder gewogen. Die Differenz der letzten zwei Wägungen ergibt die durch die Filtration abgeschiedene Kieselsäure^o).

Vor diesen Bestimmungen wurde noch eine Reinheitsprüfung der aus Siliciumchlorid hergestellten Kieselsäure ausgeführt, bei der die geglühte Kieselsäure gleich mit Schwefelsäure und Flußsäure abgeraucht wurde.

Gewicht des leeren Tiegels (tariert)	1,025 mg
Gewicht mit Kieselsäure nach dem Glühen	4,497 mg
Gewicht nach dem Abrauchen	1,018 mg

Erhalten wurden also statt 3,472 mg 3,479 mg an Kieselsäure.

Bei den Bestimmungen mit Fällung der Kieselsäure ergaben sich folgende Werte:

	Tiegel 1	Tiegel 2
Gewicht des leeren Tiegels	0,710 mg	0,960 mg
Gewicht mit Kieselsäure, geglüht	3,740 mg	4,487 mg
Einwaage (Kieselsäure)	3,030 mg	3,527 mg
Gewicht mit der filtrierten Kieselsäure, geglüht	3,668 mg	4,445 mg
Gewicht nach dem Abrauchen mit Fluß- säure	0,630 mg	0,920 mg
Auswaage (Kieselsäure)	3,038 mg	3,525 mg

^o) Über bisherige Kieselsäurebestimmungen s. J. DONAU, Monatsh. Chem., 32, 1115 (1911).

Die Reinheitsprüfung an größeren Reagenzmengen ergab, daß nur beim Abrauchen mit Schwefel- und Flußsäure eine maximale Gewichtszunahme von $2 \mu\text{g}$ eintreten kann.

Es wurden ferner Versuche angestellt, an Disthen weitere Kieselsäurebestimmungen durchzuführen. Jedoch waren bei diesem äußerst schwer aufschließbaren Material etwas größere Mengen an Aufschlußmitteln nötig, die sich aber in den zur Verfügung stehenden kleinen Tiegeln bisher nicht verlustfrei neutralisieren ließen. Die Versuche, die sonst keine Schwierigkeiten ergaben, sollen noch fortgesetzt werden.

Am Ende dieser Arbeit danke ich Herrn Prof. V. M. GOLDSCHMIDT, der für diese Untersuchung die Hilfsmittel des Instituts zur Verfügung gestellt hat.