

2 ccm halogenfreier Salpetersäure und $\frac{1}{2}$ ccm Silbernitratlösung versetzt, auch nach zehn Minuten langem Erhitzen im siedenden Wasserbad nicht die Spur einer Trübung zeigen.

Es wäre wünschenswert, daß eine unserer großen Firmen für chemische Bedarfsartikel in zugeschmolzenen Glasröhrchen etwa in Packungen zu 20 ccm einwandfreie Lösungen von halogenfreiem Natriumcarbonat und halogenfreiem Bisulfit in den Handel brächte, weil die Herstellung dieser Präparate manchem zu zeitraubend vorkommen dürfte.

Die Silbernitratlösung

wird aus käuflichem, krystallisiertem Silbernitrat in der Stärke einer 5proz. Lösung hergestellt. Etwa vorhandene Trübungen derselben setzen sich über Nacht zu Boden und beeinträchtigen ihre Verwendbarkeit weiter nicht.

Die Ausführung der Halogenbestimmung.

In einem weiten Reagensglas (Abb. 26 R) von etwa 25 mm Durchmesser, das zuvor mit Schwefelchromsäure und Wasser vollkommen gereinigt worden ist, bereitet man sich eine Mischung von etwa 2 ccm konzentrierter halogenfreier Sodalösung und drei Tropfen der reinen Bisulfitlösung. Diese Lösung saugt man in das Perlenrohr auf, um damit die Perlen zu benetzen, wobei man durch entsprechendes Neigen des Rohres die Flüssigkeit auf sämtliche Perlen verteilt. Den Überschuß bläst man dann aus und beläßt zum Schutze vor Verunreinigungen das weite Reagensglas über dem mit Perlen erfüllten Anteile des Rohres, indem man dieses und das Reagensglas mit der rechten Hand festhält. Mit der Linken schiebt man bei annähernd horizontaler Lage des Ganzen, und nachdem man die weite Mündung des Rohres zum Schutze gegen hineinfallende Eisenteilechen mit einem Wappropfen verschlossen hat, eine 150 mm und darauf eine 35 mm lange, nicht zu eng anschließende Eisendrahtnetzrolle über den Teil desselben, der in der Ausdehnung von 14 cm durch den Langbrenner später erhitzt werden soll. Nun legt man das Perlenrohr auf das Verbrennungsgestell und klemmt zweckmäßigerweise das darüber hinausragende Ende mit der weiten Mündung in einer gewöhnlichen Stativklammer fest. Über das Verbrennungsgestell sollen auf der anderen Seite außer dem mit Perlen gefüllten Teil

noch etwa 5 cm des leeren Teiles hinter der Querschnittverjüngung vorragen. Dieser vorragende Teil, der überdies in seiner größeren Ausdehnung in dem schützenden Reagensglas steckt, wird durch entsprechende Stativgabeln gestützt, was sehr notwendig ist, um starke Verbiegungen während des Erhitzens zu vermeiden. Jetzt erst entferne man den schützenden Wattepfropf und führe die beiden frisch ausgeglühten Platinsterne nacheinander in den leeren Rohranteil, der durch die Drahtnetzrolle geschützt ist. Dieser reicht bis zum vorderen Ende des Verbrennungsgestells. In den von der Drahtnetzrolle nicht geschützten Teil führt man nun in der schon bei der Kohlenstoffbestimmung geschilderten Weise die im Schiffchen abgewogene Substanz ein und schiebt sie nur so weit vor, daß zwischen ihr und der zu erhitzenden langen Drahtnetzrolle ein Zwischenraum von mindestens 5 cm übrigbleibt. Die offene Mündung des Rohres verschließt man mit einem passenden, durchbohrten Kautschukpfropf, in dessen Bohrung eine ausgezogene Glaskapillare für die Zuführung des Sauerstoffes steckt. Der Sauerstoff wird einem gewöhnlichen Gasometer entnommen und hat vor seinem Eintritt in das Rohr eine gewöhnliche, mit Natriumbicarbonataufschwemmung gefüllte Waschflasche zu passieren. Die dazu erforderlichen Schlauchleitungen bedürfen bei dieser Bestimmung keiner vorhergehenden künstlichen „Alterung“ wie bei der Kohlenstoffbestimmung. Wohl ist es aber zweckmäßig, in das Innere des Schlauchverbindungsstückes zwischen Waschflasche und Perlenrohr etwas zusammengedrehte Watte oder einige Bindfadenstücke einzuführen, um über diesen einen Schraubenquetschhahn bequem regulieren und eine Blasenfrequenz von zwei Blasen in der Sekunde einstellen zu können.

Nun beginnt man mit dem Erhitzen der Platinsterne, indem man den Langbrenner ansteckt und anfänglich mit kleinen Flämmchen brennen läßt. Von oben deckt man diese Stelle mit dem bekannten grobmaschigen Drahtnetz als Wärmeschutzvorrichtung zu. Ist Rotglut eingetreten, kann man an die Erhitzung der Substanz im Schiffchen schreiten. Zu diesem Zwecke nähert man die kurze Drahtnetzrolle mit ihrem vorderen Ende dem Schiffchen je nach der Flüchtigkeit des betreffenden Körpers auf 5 oder 10 mm und erhitzt die Mitte der Rolle mit der beweglichen, eben entleuchteten Bunsenflamme. Unter den Augen des Experimentators vollziehen sich nun die Veränderungen des zu verbrennenden

Körpers. Man beachte streng, daß man niemals mit der Flamme oder dem heißen Röllchen vorgehen soll, bevor nicht die der vorhergehenden Stellung entsprechende Veränderung völlig abgelaufen ist. Namentlich Körper, die, wie z. B. Tribromphenol, beim Erhitzen destillieren, erfordern besondere Sorgfalt, denn nach eingetretenem Schmelzen beginnt schon die Destillation und das Destillat sammelt sich in Form eines wasserklaren Tröpfchens in dem leeren Zwischenraum zwischen Schiffchen und dem glühenden Anteil des Rohres mit den Platinsternen. In kurzer Zeit ist das Schiffchen leer geworden und es wäre ein großer Fehler, jetzt das Schiffchen in seiner ganzen Ausdehnung zu erhitzen, weil dadurch der früher genannte, in Form eines Tropfens kondensierte Anteil eine viel zu rasche Verdampfung erfahren würde, die höchstwahrscheinlich zu einer Explosion und zum Hinüberreißen unverbrannten Materiales über die glühenden Platinsterne und somit zum Verluste dieser Analyse führen würde.

Ist auf diese Weise allmählich die ganze Substanz verbrannt und ist man bei seiner Wanderung mit dem beweglichen Brenner knapp am Langbrenner angelangt, so verlöscht man die Flammen und läßt im Sauerstoffstrom erkalten. Nach Entfernung des Kautschukstopfens zieht man der Reihe nach das Schiffchen und die beiden Platinsterne aus dem Rohre. Hat es sich um Salze gehandelt, insbesondere um Platin- oder Goldsalze, so hat man alles für das Zurückwägen des Schiffchens Notwendige zu beachten. Nun verschließe man die offene Mündung mit dem Wattepfropf, öffne die haltende Klemme, fasse mit der einen Hand das schützende Reagensglas und den darin steckenden mit Perlen gefüllten Rohranteil, entferne mit der anderen Hand immer noch bei horizontaler Lage des Rohres die beiden Drahtnetzrollen und wische mit einem Tuch etwa anhaftende Eisenteilchen oberflächlich ab. Hierauf spannt man das Perlenrohr unter einem spitzen Winkel gegen die Vertikale in ein Stativ so ein, daß der Boden des Reagensglases auf der Tischplatte aufsteht und die Spitze des Perlenrohres etwa 4 cm höher im Inneren des Glases endet. Jetzt erst entferne man den Wattepfropf, bringe in das Innere des Rohres noch 2—3 Tropfen Bisulfitlösung und spritze aus einer Spritzflasche in ununterbrochenem Strahl soviel Wasser ein, daß der mit Perlen gefüllte Rohranteil von diesem vollkommen ausgefüllt wird. Dabei ergeben sich manchmal Schwierigkeiten, wenn das gleichzeitige

Entweichen der Luft durch allzu große Enge der verjüngten Stelle beeinträchtigt ist. Ein Drehen des Rohres um seine Längsachse kann dann oft leicht helfen. Nach Ablauf des ersten Waschwassers wiederhole man diesen Vorgang nochmals, und obwohl dann infolge des langsamen Abtropfens des Waschwassers und infolge seiner langen Berührungsdauer mit dem Rohrinhalte und den Perlen wohl alles halogenhaltige Material aus dem Rohre entfernt ist, kann man der Sicherheit wegen noch eine dritte Waschung anschließen; denn man erhält dann bei richtiger Arbeit trotzdem nur ein Flüssigkeitsvolumen von etwa 30 ccm. Nach Hochziehen des Perlenrohres spüle man noch das Rohrende außen ab.

Bei Jodbestimmungen scheidet sich in dem über das Verbrennungsgestell hinausragenden Rohrteil häufig elementares Jod ab. Um dieses später leicht in Lösung zu bringen, empfiehlt es sich, es durch vorsichtiges Erhitzen dieser Stelle in den mit Perlen gefüllten Anteil zu treiben und beim Auswaschen die zuerst durchgeflossene Wassermenge durch Aufsaugen an der oberen Mündung des schräg eingespannten Perlenrohres nochmals zur Lösung etwa noch vorhandenen elementaren Jods zu verwenden. Bevor man das Rohr zum zweiten Mal mit Wasser füllt, gebe man noch zwei Tropfen Sulfitlösung ins Rohr; dies erfordert später, wie gleich erwähnt werden soll, eine etwas größere Menge Perhydrol als sonst.

Die im Reagensglas (Abb. 26 R) vereinigten Waschwässer versetzt man bei Chlor- und Brombestimmungen zum Zwecke der Oxydation des Sulfites mit zwei Tropfen reinem Perhydrol und erhitzt sie, nachdem man ein Becherglas zum Schutze vor überspritzenden Wassertropfen über seine Mündung gestülpt hat, 3—5 Minuten im siedenden Wasserbade. Bei Jodbestimmungen ist hingegen das Erwärmen zu unterlassen, damit nicht Jodatbildung eintritt; hier soll vielmehr die notwendige Oxydation des Sulfites durch eine etwas größere Perhydrolmenge (etwa 4—5 Tropfen des reinen Perhydrols) bei gewöhnlicher Temperatur durch zehn Minuten langes Stehenlassen erreicht werden. Es sei an dieser Stelle auch bemerkt, daß Jodbestimmungen überhaupt zu den schwierigsten Aufgaben der Mikroanalyse gehören, weil die geringsten Verunreinigungen, z. B. Staub, das Gewicht des Jodsilberniederschlags vermehren und damit zu merklich höheren Jodwerten Anlaß geben; entfallen doch mehr als 50%

des gewogenen Jodsilberniederschlagcs auf das zu bestimmende Element Jod.

Diese Erfahrungen gelten ebenso auch für die Jodbestimmungen nach Carius und es empfiehlt sich aus diesem Grunde, bei Jodbestimmungen die Substanzmenge etwas größer zu wählen, also etwa zwischen 5 und 10 mg.

Nach völligem Abkühlen unter dem Wasserstrahl setzt man eine zuvor in einem Reagensglas bereitete klare Mischung von etwa 1 ccm konzentrierter Salpetersäure und doppelt soviel Silbernitratlösung zu, wobei das Halogensilber zuerst meist nur als feine Trübung ausfällt. Durch neuerliches Erhitzen im siedenden Wasserbad während 10—15 Minuten ballt sich das Halogensilber und ist nach dem völligen Abkühlen filtrierbar. Die Abkühlung wird zweckmäßigerweise zuerst unter dem Wasserstrahl und dann durch Einstellen des noch immer bedeckten Reagensglases in eine größere Menge kalten Wassers vorgenommen. Es sei schon hier bemerkt, daß die gefundenen Werte gleich gut ausfallen, ob man zehn Minuten nach erfolgter Abkühlung oder erst mehrere Stunden später an die Filtration des Niederschlagcs schreitet.

Zu diesem Zwecke hat man schon lange vorher das entsprechend gewaschene und getrocknete Filterröhrchen nach dem Abwischen mit feuchtem Flanell und Rehlederläppchen bei der Wage oder noch einfacher in derselben hängend durch mindestens zwanzig Minuten auskühlen lassen und darauf gewogen. Die Bestimmung des Gewichtes erfolgt wegen der Einflüsse, die der Feuchtigkeitsgehalt der Luft immerhin auf die große Glasoberfläche und Asbestmasse übt, höchstens mit einer Genauigkeit von 0,005 mg, d. h. die Bemühung, das jeweilige Gewicht auf etwa ein Tausendstel Milligramm zu bestimmen, ist hier ebenso überflüssig wie bei den Absorptionsapparaten für die C-H-Bestimmung.

Das abgewogene Röhrchen steckt man mit seinem Schaft durch ein vorher unter dem Wasserstrahl befeuchtetes, 1 cm langes, dickwandiges Schlauchstück (Abb. 26, *S*), welches genau schließend, in ein etwa 70 mm langes Glasrohr (Abb. 26, *G*) paßt, mit dem sich das Filterröhrchen in der Bohrung des Kautschukpfropfens des Absaugekolbens in der Höhe verstellen läßt, wie dies aus Abb. 26 hervorgeht. Für die Überführung des Niederschlagcs auf die Filterschicht dient ein Heberrohr, das, wie die Abbildung zeigt, aus einem kürzeren und einem damit parallelen längeren (25 cm)

Schenkel sowie einem bei vertikaler Haltung des längeren Schenkels gegen den kürzeren abfallenden Zwischenstück besteht. Dieser Heber ist aus einem nicht über 4 mm dicken Glasrohr gefertigt. Bei größerem Lumen wird die Geschwindigkeit der zu befördernden Flüssigkeitssäule geringer und die Halogensilberniederschläge haben dann Zeit, sich in der Röhre zu senken, bevor sie über die höchste Stelle der Biegung hinübergebracht worden sind. Der kurze Schenkel des Hebers ist durch die Bohrung eines kleinen Kautschuk-

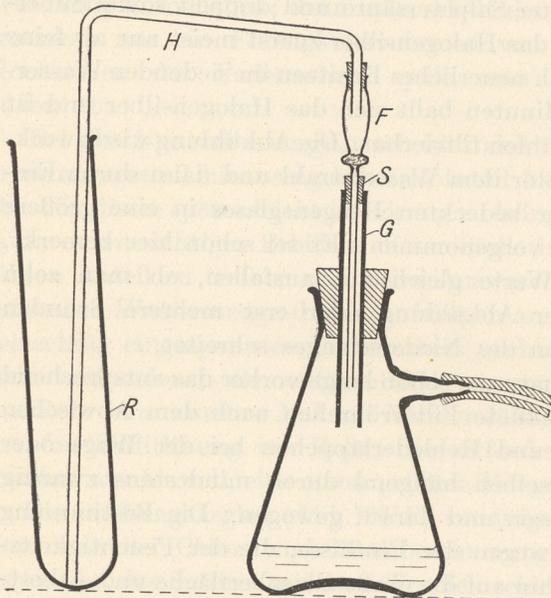


Abb. 26. Das Absaugen von Halogensilberniederschlägen. ($\frac{1}{2}$ natürl. Größe.)
F Filterröhrchen, *S* Schlauchstück, *G* verschiebbare Glasröhre,
H Heber, *R* weites Reagensglas.

pfropfens, der genau in die obere Mündung des Filterröhrchens paßt, so hindurchgesteckt, daß 20 mm davon über jenen frei vorragen. Dadurch endet beim Aufsetzen des Hebers auf das Filterröhrchen das Heberrohr im Innern des Filterröhrchens in der Mitte seiner bauchigen Erweiterung, so daß die beförderte Flüssigkeit, ohne an die Wandungen abgelenkt zu werden, frei auf die Filterschicht abtropft.

Auch der Heber muß vor jedesmaligem Gebrauch mit Schwefelchromsäure und Wasser wiederholt gereinigt werden.

Das Reagensglas mit dem abgesetzten Halogensilberniederschlage setzt man in ein leeres Becherglas, führt das lange Ende des Heberrohres, das schon im gewogenen Filterröhrchen fest sitzt, in dasselbe ein und senkt es durch Bewegen der weiten Röhre im Kautschukstopfen des Absaugekolbens bis in die Nähe des am Boden liegenden Niederschlages. Nun saugt man mit der Pumpe allmählich soweit an, daß etwa in der Sekunde zwei Tropfen Filtrat

gewonnen werden. Nachdem auf diese Weise die Hauptmenge der Flüssigkeit entfernt worden ist, spült man aus einer kleinen Spritzflasche mit feiner Auslaufspitze die innere Oberfläche des Reagensglases mit salpetersäurehaltigem Wasser (1 : 100) ab und schüttelt, um den Niederschlag energisch zu waschen, um, was besonders leicht dann auszuführen ist, wenn man mit der einen Hand den Absaugekolben etwas hebt und mit der anderen Hand das Reagensglas bewegt. Jetzt senkt man die ganze Filtriervorrichtung um soviel, daß das Ende des langen Heberschenkels bis auf den Boden des Reagensglases reicht. In kürzester Zeit ist dann der ganze aufgeschwemmte Niederschlag auf die Filterfläche gebracht und die noch sichtbaren zurückgebliebenen Reste kann man durch neuerliches Abspülen, indem man den Strahl der Spritzflasche tangential zur Innenwand richtet und gleichzeitig das Reagensglas um seine Achse rotieren läßt, hinunterspülen und auf die Filterfläche befördern. Das leergewordene und innen nur mehr feuchte Reagensglas spült man in der eben geschilderten Weise mit Alkohol innen ab, den man ebenfalls in dünnem Strahl unter Rotieren des Glases anwendet. Jeder, der diesen Versuch zum erstenmal ausführt, wird überrascht sein zu sehen, wie in dem scheinbar vollkommen reinen Glase infolge der Oberflächenspannungserscheinungen der beiden aufeinander treffenden Flüssigkeiten wie aus dem Unsichtbaren sich neue Mengen von Halogensilberniederschlag sammeln, zu Boden sinken und dort sofort von der Saugkraft des Vakuums übernommen und auf die Filterschicht gebracht werden. Nun wiederholt man die aufeinanderfolgende Ausspülung mit salpetersäurehaltigem Wasser und mit Alkohol noch zweimal, um sicher zu sein, die gesamte Niederschlagsmenge restlos auf die Filterschicht gebracht zu haben. Nur in ganz seltenen Fällen, wenn man beim Erhitzen des Niederschlages das Reagensglas unzweckmäßig ins Wasserbad eingesetzt oder es zu bedecken unterlassen hat und daher kleine Teilchen angetrocknet sind, ist man genötigt, den festhaftenden Niederschlag mit dem „Federchen“ unter dem Strahl von salpetersaurem Wasser und Alkohol loszureiben.

Nach beendeter Filtration entfernt man den Heber aus dem Filterröhrchen durch Lüften des Kautschukstopfens, spült das in das Innere des Röhrchens hineinragende Heberstück mit Alkohol scharf ab und füllt das Filterröhrchen bis zur Mündung mit

Alkohol voll. Nachdem auch dieser durchfiltriert ist, zieht man es aus der Glasröhre, mit der man seine Höhe reguliert hat, heraus, entfernt das Schlauchstück von seinem Schaft, wischt es vorläufig mit einem reinen Tuch oberflächlich ab und setzt es in der schon früher geschilderten Weise durch das entsprechende Glaszwischenstück mit der Pumpenleitung in Verbindung; nachdem man es mit der Luftfiltervorrichtung versehen hat, wird es im Regenerierungsblock entsprechend getrocknet und nach sorgfältigem Abwischen und nach Ablauf der notwendigen Zeit wieder gewogen.

Die Ausführung der Schwefelbestimmung.

Die mikroanalytische Schwefelbestimmung hat mit der soeben geschilderten Halogenbestimmung so vieles gemein, daß es vollkommen genügt, nur das zu beschreiben, worin sie sich voneinander unterscheiden.

Zur Füllung des Perlenrohres verwendet man nur Perhydrol, das mit Wasser auf das fünffache Volumen verdünnt worden ist. Das Perhydrol hat dabei die Aufgabe, unter den Verbrennungsprodukten etwa aufgetretene niedrigere Oxydationsprodukte des Schwefels in Schwefelsäure, bzw. in „Carosche Säure“ überzuführen. Nach Beschickung des Rohres vollzieht man die Verbrennung der organischen Substanz genau so, wie dies bei der Halogenbestimmung ausführlich geschildert worden ist, nur mit dem Unterschiede, daß man den Sauerstoffstrom langsamer (2—3 Blasen in zwei Sekunden) und dementsprechend auch das Vorrücken des beweglichen Brenners vorsichtiger zu bewerkstelligen hat, weil bekanntermaßen die Absorption von Schwefeltrioxyd in wässrigen Lösungen eine lange Berührungsdauer mit dieser fordert, wenn sie eine vollständige sein soll.

Nach vollzogener Verbrennung und nach Entfernung des Schiffchens und der beiden Platinsterne nimmt man die Ausspülung des schräg zur Vertikalen eingespannten Rohres am besten über einer 50—60 ccm fassenden Platinschale mit innerlich polierter Oberfläche wie bei der Halogenbestimmung vor, nur mit dem Unterschiede, daß man in diesem Falle weder Bisulfit noch sonst irgend etwas zuvor in das Rohr eingebracht hat. Das weite Reagenzglas, in dem während der Verbrennung das spitze Ende des