

Nochmaliges Waschen bewirkt meist nur mehr eine Gewichtsabnahme von 0,01 mg.

Nach dem angegebenen Verfahren erhält man bei Einhaltung mäßiger Vorsicht Zahlen, welche von den theoretisch berechneten höchstens um 0,2% abweichen.

Berechnung der Analyse:

$$\log (\text{gef. Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7) + \log 0,4827 + (1 - \log \text{Subst.}) = \log \% \text{As.}$$

$$\frac{\text{As}}{\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7} = 0,4827 = \text{Faktor.}$$

VIII. Die Bestimmung von Metallen in Salzen.

Diese Bestimmung gehört wohl zu den allereinfachsten mikroanalytischen Bestimmungen, sobald es sich um Gold-, Silber- oder Platin-, ferner Kupfer- und Eisensalze handelt. Man wird diese Bestimmungen wohl kaum je für sich allein ausführen, sondern stets den Schiffchenrückstand nach durchgeführter Kohlenstoff-Wasserstoffbestimmung, Halogen- oder Schwefelbestimmung durch Zurückwägen ermitteln. Was die Genauigkeit dieser Bestimmungen anlangt, so sei bemerkt, daß sie außerordentlich präzise ausfallen, sobald es sich nicht um die gleichzeitige Anwesenheit von Halogenen handelt. In letzterem Falle findet man insbesondere bei Platinsalzen etwas niedrige Platinwerte, weil die Halogenverbindungen des Platins, zu deren Bildung es intermediär kommen kann, in der Hitze flüchtig sind. Die Bestimmung von Kalium, Natrium, Magnesium, Calcium, Baryum und Kobalt wurde in meinem Innsbrucker Institut im Verein mit Herrn Privatdozenten Dr. Johann Dubsky in Zürich im Jahre 1912 an einer ganzen Reihe von derartigen Metallsalzen durchgeführt. Unser damaliges Verfahren bestand darin, daß das in einem Mikro-Platintiegel eingewogene Salz im Gewichte von einigen Milligrammen mit zwei kleinen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure befeuchtet wurde. Der Tiegel wurde hierauf auf eine größere Platinunterlage gestellt, mit dem dazugehörigen mitgewogenen Deckel bedeckt und auf dessen Mitte die entleuchtete Flamme eines Mikrobrenners gerichtet; dadurch wurde der Deckel in schwache Rotglut versetzt. Nach 10—15 Minuten wurde vorsichtig in den abgekühlten Tiegel hineingesehen, ob schon alle

Schwefelsäure entfernt sei. In diesem Falle erfolgte die endgültige Verbrennung der abgeschiedenen Kohle durch vorsichtiges Erhitzen der Platinunterlage, auf der das Tiegelchen stand, durch einen Bunsenbrenner von unten. Nach erfolgter Verbrennung der Kohle ließen wir den Tiegel auskühlen. Bei Kalium- und Natriumsalzen ist es notwendig, ein hirsekorngroßes Körnchen Ammoniumcarbonat in das Tiegelchen fallen zu lassen, um durch nochmaliges Glühen die bekannte Umsetzung primärer Sulfate in sekundäre zu bewirken. In jedem Falle wird der abgekühlte Tiegel schließlich auf einen Kupferblock im Exsiccator gesetzt, an der Wage auf einen zweiten Kupferblock zu rascherer Abkühlung übertragen und nach entsprechender Zeit gewogen.

In späterer Zeit habe ich mich mit Vorteil eines etwas geänderten Verfahrens zum Abrauchen der Schwefelsäure bedient. Es besteht darin, daß man mit einer größeren steifen Flamme eines Bunsen- oder noch besser eines Meckerbrenners, den man in der Hand hält, von oben her den Deckel des auf seiner Platinunterlage stehenden Mikrotiegels in Intervallen von etwa 3 bis 5 Sekunden kurz berührt. Kaum sichtbare Wölkchen von Schwefelsäureschwaden sieht man in der Zwischenzeit aus dem Tiegel entweichen. Nach wenigen Minuten ist auf diese Weise alle Schwefelsäure abgetrieben und die weiteren Operationen erfolgen in der schon geschilderten Weise.

Nach letzterem Verfahren gelingt es auch dem Mindergeübten, eine korrekte Natriumbestimmung im Chlornatrium vom Beginne des Abrauchens bis zum errechneten Resultat in 10 Minuten zu vollenden. Nach diesem Verfahren hat auch Herr Dr. Sernaggiotto aus Bologna in meiner Gegenwart mit der kleinsten Einwage, die jemals meinen mikroanalytischen Methoden zugemutet wurde, ein auf 0,2% korrekt stimmendes Resultat erhalten. Es handelte sich dabei um die Bestimmung des Natriums als Sulfat in 0,3 mg Natriumchlorid.

Nichtsdestoweniger war ich immer bemüht, nach einem Verfahren zu suchen, welches ohne beständige Anspannung der Aufmerksamkeit des Analytikers gestattet, die Einwage mit Schwefelsäure abzurauchen. Viele Anordnungen sind im Laufe der Zeit versucht worden, bis es mir in allerjüngster Zeit gelungen ist, eine zu finden, die das Abrauchen sozusagen völlig automatisch besorgt. Ich möchte sie daher die Mikromuffel (Abb. 29)

nennen. Sie besteht aus einem Hartglasrohr von 200 mm Länge und etwa 15—17 mm im äußeren Durchmesser, das mit einem Ende in horizontaler Lage so eingeklemmt wird, daß es vom heißen Teile einer darunter gestellten Bunsenflamme erhitzt werden kann. Die in einem Platinschiffchen abgewogene zu analysierende Substanz, mit einem Tröpfchen verdünnter Schwefelsäure (1 : 5) versetzt, wird in den nicht eingeklemmten Endteil der Hartglasröhre eingeschoben. Um einen möglichst kleinen Tropfen Schwefelsäure zuzusetzen, wodurch man ein nachträgliches Überkriechen vermeidet, bedient man sich einer etwa 1 mm weiten Kapillare, die an einem Ende auf eine Länge von einigen Millimetern haarfein

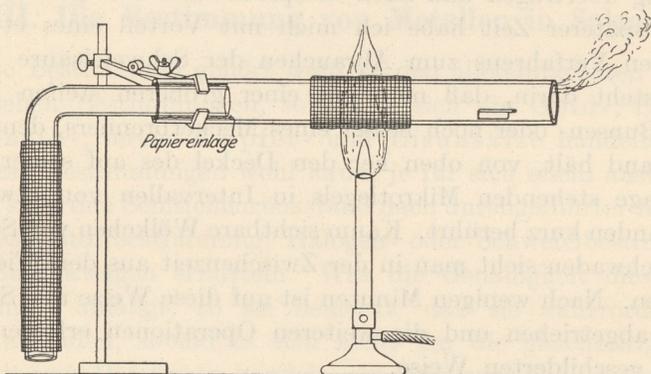


Abb. 29. Mikromuffel. ($\frac{1}{2}$ natürl. Größe.)

ausgezogen ist und beim Zutropfen vertikal gehalten werden muß. In die Öffnung des eingeklemmten Rohrendes befestigt man ein rechtwinklig gebogenes, 10 mm im äußeren Durchmesser messendes Glasrohr, von dem der längere Schenkel etwa 150, der kürzere 50 mm mißt, mit einem über den kürzeren Schenkel geschobenen, nicht zu streng passenden kurzen Schlauchstück oder mit darum gewickeltem Papier. Erhitzt man nun den horizontal gestellten, mit einer etwa 100 mm langen festsitzenden Drahtnetzrolle umwickelten Schenkel und bringt ihn dann durch Drehung in vertikale Lage, so entsteht darin ein kontinuierlicher, aufsteigender Luftstrom, der in die Hartglasröhre eintritt und dort über das Schiffchen hinwegstreicht. Mit der Flamme eines schräg hingelegten Bunsenbrenners, die die Drahtnetzrolle des vertikalen Rohrschenkel umspielt, kann dieser Luftstrom dauernd in unveränder-

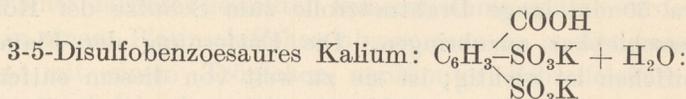
ter Stärke erhalten werden. Nun erhitzt man die Hartglasröhre in einer Entfernung von etwa 50 mm vom Schiffchen mit einer eben entleuchteten Bunsenflamme. Auch hier empfiehlt es sich, eine etwa 50 mm lange Drahtnetzrolle zum Schutze der Röhre leicht verschiebbar anzubringen. Die Entfernung der Flamme vom Schiffchen ist wichtig; ist sie zu weit von diesem entfernt, so dauert das Abrauchen sehr lange; bei zu kurzen Entfernungen kommt es hingegen leicht zum Überkriechen des Schiffcheninhaltes und damit zu Substanzverlusten. Nachdem alle Schwefelsäure verjagt ist, was in der Regel nach 5 höchstens nach 10 Minuten beendet ist, nähert man sich mit der Flamme rasch dem Schiffchen und glüht schließlich die Stelle des Rohres, an der sich das Schiffchen befindet, durch weitere 5 Minuten heftig. Dadurch wird auch bei Natriumbestimmungen die nachträgliche Anwendung von Ammoniumcarbonat überflüssig, weil durch anhaltendes starkes Glühen auch das primäre Sulfat unter Abspaltung von Schwefelsäure vollkommen in sekundäres Sulfat übergeführt wird.

Größere Schwierigkeiten bereitet die Bestimmung des Bleis, falls man das Abrauchen mit Schwefelsäure allein im Mikroplatintiegel besorgen will; denn in diesem Falle kommt es leicht durch die abgeschiedene Kohle an den trocken werdenden Stellen zur Reduktion, was unvermeidlicherweise einen Verlust und eine Schädigung des Tiegels herbeiführt. Diesen Fehler kann man dadurch vermeiden, daß man außer konzentrierter Schwefelsäure noch einen Tropfen konzentrierter Salpetersäure zur Zerstörung der organischen Substanz benützt und mit dem tropfenweisen Salpetersäurezusatz so lange fortfährt, solange sich der Rückstand noch dunkel zu färben anschiekt. Schließlich wird die Schwefelsäure gänzlich verjagt und der Rückstand einmal vorsichtig von unten her erwärmt, worauf in der üblichen Weise die Wägung erfolgt.

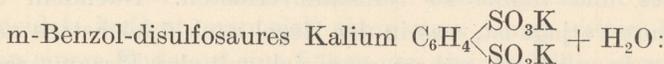
Die Bestimmung des Chroms in Chromsalzen haben wir niemals im Mikroplatintiegel vorgenommen, sondern in ganz kleinen Prozellantiegelchen durch Glühen die restlose Zerstörung alles Organischen herbeigeführt und das Chrom als Chromoxyd gewogen. Diese Bestimmungen sind insofern etwas langwierig, als die Abkühlungsdauer dieser Tiegelchen bis zur erreichten Gewichtskonstanz mindestens eine halbe Stunde beträgt.

Einige Beispiele:

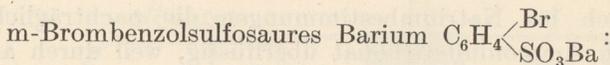
$$1,097 \text{ mg NaCl} : 1,332 \text{ Na}_2\text{SO}_4 = 39,32\% \text{ Na gef.} \\ 39,34\% \text{ Na ber.}$$



$$4,970 \text{ mg} : 2,32 \text{ mg K}_2\text{SO}_4 = 20,95\% \text{ K.} \\ \text{Ber.: } 20,80\% \text{ K.}$$



$$6,060 \text{ mg} : 3,165 \text{ mg K}_2\text{SO}_4 = 23,43\% \text{ K.} \\ \text{Ber.: } 23,54\% \text{ K.}$$



$$8,360 \text{ mg} : 3,235 \text{ mg BaSO}_4 = 22,77\% \text{ Ba.} \\ \text{Ber.: } 22,54\% \text{ Ba.}$$

IX. Die quantitative Mikroelektroanalyse.

Die Ausarbeitung dieser war durch eine in Österreich in Geltung stehende gesetzliche Bestimmung veranlaßt, daß Gemüsekonserven im Kilogramm nicht mehr als 55 mg Kupfer enthalten dürfen. Die Umständlichkeit und Langwierigkeit der Kupferbestimmung nach den im Codex alimentarius austriacus empfohlenen Methoden waren insbesondere für meinen Mitarbeiter Herrn Dr. Heinrich Poda, Oberinspektor der Lebensmitteluntersuchungsanstalt in Innsbruck, der Grund, ein einfach und rasch ausführbares Verfahren der Kupferbestimmung ausfindig zu machen. Als solches wurde als das einfachste und bequemste das elektrolytische ins Auge gefaßt; gehört ja doch die elektrolytische Kupferbestimmung zu den einfachsten und sichersten analytischen Methoden.

Die Einhaltung der bekannten Bedingungen, die erfüllt sein müssen, um eine rasche quantitative korrekte Abscheidung des Kupfers auf der Kathode zu erzielen, hat sich wider Erwarten bei der Abscheidung minimalster Kupfermengen als weit einfacher erwiesen, als von vornherein anzunehmen war; denn an Stelle eines Rührers wurde die Flüssigkeit durch lebhaftes Sieden in Bewegung gehalten, wobei die Elektrolyse an und für sich eine