

Die Vorbereitung der Substanzen für die Analyse.

A. Feste Körper.

Bei dem Umstande, als die Mehrzahl der zur Analyse gelangenden Körper in der Regel nicht hygroskopisch ist, kann man die Wägung der Substanz meist im offenen Platinschiffchen ohne weiteres vornehmen. Letzteres wird in den vorgeschriebenen Dimensionen von der Platinschmelze Heraeus in Hanau a. M. in Handel gebracht. Vor jeder Verbrennung kocht man das Schiffchen in verdünnter Salpetersäure in einem Reagensglase aus, glüht es an einem Platinhäkchen hängend in der Flamme und bringt es auf einen kreisrunden Kupferblock von 40 mm Durchmesser mit oben schwach konkaver Fläche, wo das Schiffchen in wenigen Sekunden die Temperatur des Wägungsraumes annimmt. Diese Kupferblöcke stellt man sich am besten in kleine Handexsikkatoren, in denen man die gereinigten, gewogenen Schiffchen mit und ohne Substanz bis zum weiteren Gebrauch geschützt aufbewahrt.

Das vorbereitete Platinschiffchen nimmt man bei der Wage mit dem Kupferblock aus dem Exsikkator, stellt beide neben die linke Wagschale und überträgt es, indem man es mit der gereinigten Platinspitzenpinzette am Griffe faßt, auf die Wagschale. Den Kupferblock hat man vor der Wägung zu entfernen, denn auch etwaige geringe Temperaturunterschiede desselben gegenüber dem Wageninneren können eine Nullpunktverschiebung bedingen. Nach erfolgter Wägung, die hier mit einer Genauigkeit von 0,001 mg mit größter Sorgfalt zu erfolgen hat, überträgt man das Schiffchen auf die rein abgewischte Seite des Analysenheftes und füllt mit Hilfe einer Federmesserspitze eine passende Menge der zu analysierenden Substanz in das Schiffchen ein. In der Regel wird man nicht weniger als 3, aber auch nie mehr als 5 mg Substanz für nötig halten. Größere Mengen zu verbrennen, ist nicht nur überflüssig, sondern unter Umständen sogar nachteilig, weil die Aufmerksamkeit des Experimentators dadurch nur länger in Anspruch genommen wird. In besonderen Fällen wird man aber auch mit kleineren Mengen als 3 mg sein Auslangen finden; hat man sich durch einen blinden Versuch von der Tadellosigkeit sämtlicher Versuchsbedingungen überzeugt, so kann man im Nötigunsfalle sogar mit weniger als 2 mg Substanz brauchbare, korrekte Zahlen erhalten. Die kleinste Menge, von der bisher eine noch

ganz gut stimmende Mikroanalyse ausgeführt worden ist, war rund 1 mg!!

Vor der Übertragung des gefüllten Schiffchens auf die Wage erfaßt man es wieder mit der Pinzette und pinselt es an der Unterseite und an den Seiten der Länge nach mit einem trockenen, durch Klopfen sorgfältig entstäubten Marderhaarpinsel ab, um etwa außen anhaftende Substanzteilchen zu entfernen. Die Wägung des mit der Substanz gefüllten Schiffchens hat mit derselben Genauigkeit wie die erste Wägung des leeren Schiffchens zu erfolgen. Nun bringt man wieder den Kupferblock neben die linke Wagschale, überträgt das Schiffchen auf den Block und beide in den Exsikkator.

Bei hygroskopischen Körpern ist man genötigt, sowohl das leere Schiffchen als auch dieses samt der Substanz in einem Wäge-

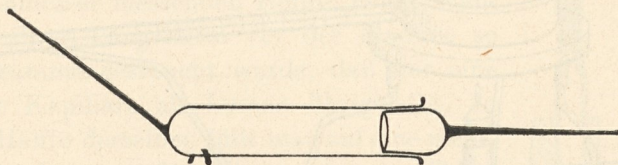


Fig. 11. Wägegläschen. (Natürl. Größe.)

gläschen (Fig. 11) unterzubringen. Wegen der hohen Wärmekapazität des Glases sind die Griffe an diesem Wägegläschen sehr dünn, um den Einfluß des Anfassens an diesen Stellen auf das geringste Maß zu beschränken. Das Wägegläschen selbst soll weder im Exsikkator, noch bei hoher Temperatur getrocknet werden. Man verwahrt es am besten im Wagengehäuse, wo es stets mit richtiger Temperatur und Feuchtigkeitssättigung für die Wägung bereit bleibt.

Ist man genötigt, hygroskopische Substanzen im Vakuum über Schwefelsäure zu trocknen, so empfiehlt es sich, die in das Schiffchen schon eingewogene, noch nicht getrocknete Substanz ins Vakuum zu stellen, denn diese kleine Menge trocknet rascher und eine neuerliche Wasseraufnahme wird durch Wegfallen des nachträglichen Einfüllens vermieden, wenn man sich damit beeilt, das Schiffchen rasch in das Wägegläschen einzuführen und dieses zu verschließen.

Hat man die Trocknung bei höherer Temperatur, aber

gewöhnlichem Druck durchzuführen, so bedient man sich mit großem Vorteile des sogenannten Trockenblockes (Fig. 12), eines etwas größer dimensionierten Kupferblockes, als es die schon erwähnten Wägeböcke sind. Er ist ebenfalls mit einer konkaven Oberseite versehen; außerdem hat er eine radiäre Bohrung, in die ein Thermometer mittels eines Asbestpapierstreifens eingesetzt wird. Er ruht auf einem Eternitring, der durch drei Füße in der Höhe von 5 cm über der Tischplatte gehalten wird. Einer dieser Füße ist nach oben verlängert und dient als Stütze für den herausragenden Teil des Thermometers. Die Erwärmung erfolgt durch die entleuchtete Flamme eines unter dem Kupferblock auf der Tischplatte stehenden Mikrobrenners, seiner eigentümlichen Form

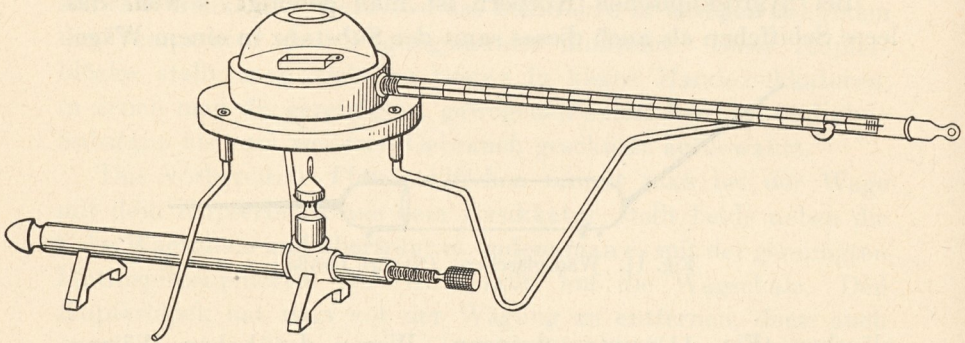
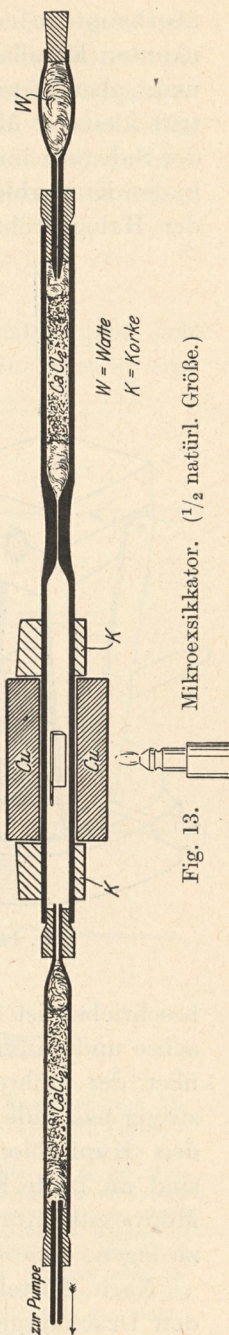


Fig. 12. Trockenblock mit Mikrobrenner und Thermometer in Verwendung.
($\frac{1}{2}$ natürl. Größe.)

und Gestalt wegen auch „Dackelbrenner“ genannt. Das Wesentliche daran ist, daß das Gas aus einer Specksteindüse austritt, wie sie bei den Azetylenlampen Verwendung finden. Infolge der vier seitlichen Bohrungen, die diese Düsen auszeichnen, kommt es zur Beimengung von Luft und daher zur Entleuchtung der Gasflamme. Die Größe dieser kann durch eine feine Einstellschraube bis auf die Größe eines Stecknadelkopfes, ohne zu verlöschen, verkleinert werden. Infolge dieser Regulierungsmöglichkeit gelingt es, innerhalb weniger Grade die Temperatur konstant zu erhalten. Bei der Verwendung, z. B. bei Kristallwasserbestimmungen wird die im Schiffchen mit einer Genauigkeit von drei Dezimalen abgewogene Substanz mitten auf die konkave Fläche des Trockenblockes gestellt und mit einem umgekehrten gläsernen Abdampfschälchen bedeckt. Die Temperaturangaben des Thermometers sind bis 150

Grad hinreichend genau; bei höheren Temperaturen erreicht die zu trocknende Substanz nicht mehr die vom Thermometer angegebene Temperatur. Dieser Trockenblock leistet auch bei präparativen Arbeiten außerordentlich gute Dienste, z. B. wenn es sich darum handelt, kleine Mengen noch feuchter Kristallisationen rasch zu trocknen, um deren Schmelzpunkt sofort bestimmen zu können.

In besonderen Fällen hat das Trocknen im Vakuum bei erhöhter Temperatur zu erfolgen. Dies erreicht man am einfachsten im sogenannten Mikroexsikkator (Fig. 13). Er besteht aus einer 240 mm langen, 10 mm im äußeren Durchmesser messenden Röhre, deren Wandung in ihrer Längsmittle vor der Flamme so stark zusammengestaucht wurde, daß nur eine haarfeine Kapillare als Lumen übrigbleibt. In die eine Hälfte derselben füllt man auf eine mehrfache Lage fest gepreßter Watte gekörntes Chlorcalcium in etwa 50 mm Höhe, und hält dieses mit einer neuerlichen Lage gepreßter Watte fest. Die offene Mündung dieser Röhrenhälfte verschließt man mit einem passenden Kautschukschlauch, durch den eine haarfeine Thermometerkapillare hindurchgesteckt ist. An dieser befindet sich überdies noch eine olivenförmige Auftreibung, die mit festgestopfter Watte ausgefüllt wird. Die leer gebliebene Hälfte besagter Röhre dient zur Aufnahme des Schiffchens mit der zu trocknenden Substanz. Ihr offenes Ende wird ebenfalls mit einem Kautschukschlauchstück dicht verschlossen, durch den das eine Ende eines kleinen mit Chlorcalcium gefüllten Rohres gesteckt ist. Sein anderes Ende dient zum Anschluß an die Pumpe. Evakuiert man nun, so sinkt der Druck in dem Raume, in dem sich die zu trocknende Substanz im Schiffchen befindet, auf jenes Minimum, welches die verwendete Wasserstrahlpumpe



überhaupt zu erzielen vermag, vorausgesetzt, daß die früher genannten Kapillaren fein genug sind. Sie sollen ja nur eine minimale, aber beständige Bewegung im Trocknungsraume durch Eintritt kleinster Mengen getrockneter Luft gestatten. Das Erhitzen der Substanz im Mikroexsikkator erfolgt durch Einlegen desselben in den Kupferblock (Regenerierungsblock), der auch zum Trocknen der Halogenröhrchen Verwendung findet und dort des näheren

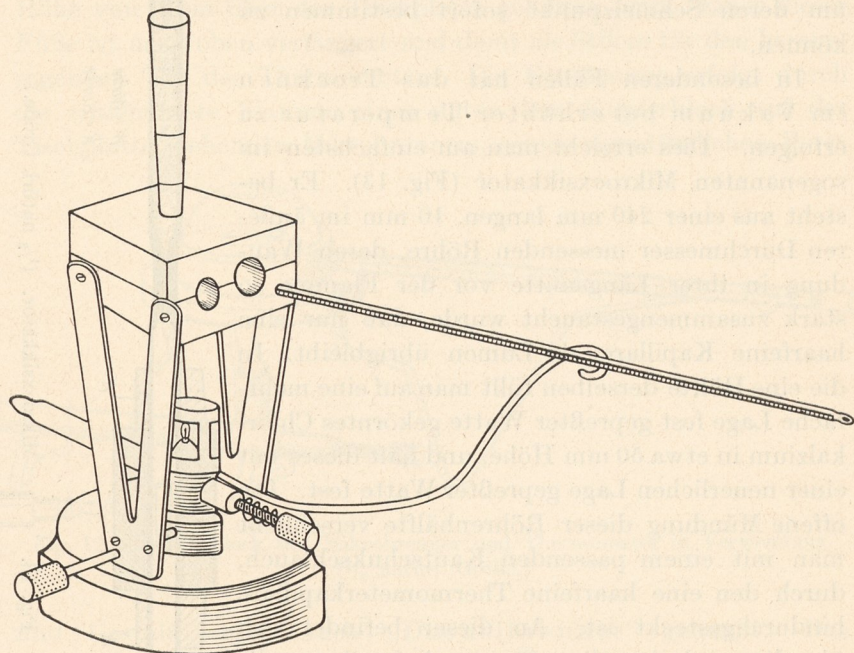


Fig. 14. Sog. Regenerierungsblock. ($\frac{1}{2}$ natürl. Größe.)

beschrieben ist (Fig. 14). Um daselbst ein Rollen um die Längsachse und damit ein Umfallen des Schiffchens zu verhindern, sind über der Röhrenhälfte mit der zu trocknenden Substanz zwei streng passende Korke angebracht, die durch festes Anpressen an den Kupferblock eine Drehung unmöglich machen. Überdies sind an beide Korke Flächen angefeilt, die es ermöglichen, den Mikroexsikkator samt Schiffchen und Substanz auf die Tischplatte zu legen, ohne daß er rollt.

Nach Abstellen der Pumpe wartet man einige Minuten, um den Druckausgleich erfolgen zu lassen, bringt den noch warmen

Mikroexsikkator zur Wage, entfernt das Chlorkalziumrohr mit dem Kautschukschlauch aus der Mündung, zieht das Platinschiffchen mit einem Platinhaken etwas vor, um es mit der Platinspitzenpinzette fassen zu können, und überträgt es rasch in das schon bereit stehende offene Wägegläschen, um es darin sofort zu verschließen. Nach Ablauf einer entsprechenden Wartezeit von etwa 5 Minuten kann die endgültige Wägung erfolgen.

B. Flüssigkeiten.

Für die Verbrennung von Flüssigkeiten bereitet man sich durch Ausziehen von alten Reagensgläsern Kapillaren, deren innerer

Durchmesser etwa 1 mm beträgt. Die weitere Bearbeitung derselben erfolgt über einer kleinen, fast leuchtenden Bunsenflamme. Während man eine solche Kapillare an ihren beiden Enden in den Händen hält, schmilzt man entsprechend der beistehenden Zeichnung (Fig. 15) die Glasmasse in der Mitte zu einem Tropfen zusammen (*a*), zieht diesen zu einem massiven Stab von etwa 25 mm aus (*b*), den man in der Mitte durchschmilzt (*c*). Dadurch zerfällt das Ganze in zwei gleiche Hälften, deren jede aus einer einseitig offenen, mit einem massiven Handgriff versehenen Kapillare besteht. Das Ende des Handgriffes schmilzt man zu einem runden Kugelchen zusammen. In die Kapillare bringt man ein Kriställchen chloresaurer Kali bis an das geschlossene Ende derselben und fixiert es

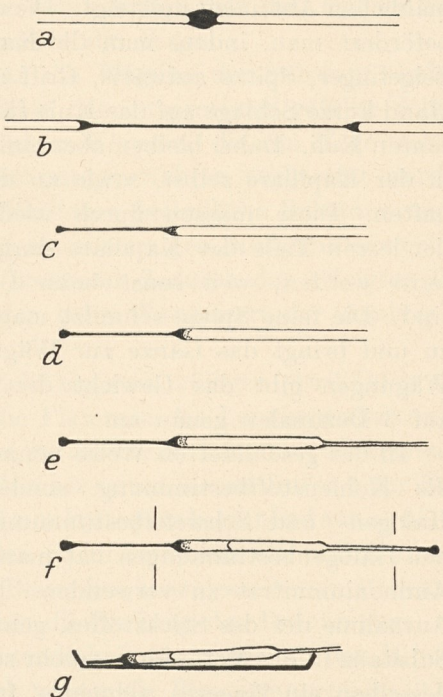


Fig. 15. Anfertigung der Kapillare zum Abwägen der Flüssigkeiten. (Natürl. Größe.)

a) Bildung eines Glastropfens in der Mitte, *b*) Ausziehen desselben, *c*) Eine Hälfte des in der Mitte durchgeschmolzenen Stückes, *d*) Nachdem ein Kristall KClO_3 am Boden angeschmolzen und *e*) sein offenes Ende zu einer Kapillare ausgezogen worden ist (I. Wägung), *f*) Nach dem Einfüllen der Flüssigkeit und dem Zuschmelzen, *g*) Die Kapillare nach Abschneiden des Griffes und Abbrechen der Spitze auf dem Platinblech liegend, im Momente der Einführung in das Verbrennungsrohr.

dasselbst durch vorsichtiges Anschmelzen (*d*). Etwa 6 mm vom geschlossenen Ende entfernt erweicht man das Glas der Kapillare und zieht es außerhalb der Flamme rasch zu einer haarfeinen, etwa 10—15 mm langen Kapillare aus, deren Ende man durch Abbrechen offen hält (*e*). Von dem wirklichen Vorhandensein eines Lumens hat man sich durch Beobachtung mit der Lupe zu überzeugen, bevor man an die erste Wägung schreitet. Nachdem diese mit einer Genauigkeit von 3 Dezimalen erfolgt ist, treibt man durch vorsichtiges Erwärmen des leeren Teiles der Kapillare, wobei das chlorsaure Kali nicht schmelzen darf, Luft aus und senkt die Spitze derselben in die Flüssigkeit, welche nun beim allmählichen Abkühlen aufsteigt. Die eingetretene Flüssigkeitsmenge befördert man, indem man die Kapillare zwischen Daumen und Zeigefinger, Spitze aufwärts, Griff abwärts, festhält und mit der Hand kurze Schläge auf das Knie führt, auf den Grund zum chlorsauren Kali. Dabei bleiben aber einige restliche Flüssigkeitsanteile in der Kapillare selbst, sowie an den Wänden ihres Luftraumes haften. Diese müssen durch wiederholtes rasches Durchziehen der leeren Teile der Kapillare durch die Flamme sorgfältig entfernt werden, weil sonst beim Öffnen Verluste unvermeidlich sind. Die feine Spitze schmilzt man zu einem kleinen Knöpfchen zu und bringt das Ganze zur Wägung (*f*). Die Differenz beider Wägungen gibt das Gewicht der eingeschmolzenen Flüssigkeit auf 3 Dezimalen genau an.

In der geschilderten Weise können Flüssigkeiten nicht nur für die Kohlenstoffbestimmung, sondern auch für die Stickstoff-, Halogen- und Schwefelbestimmungen abgewogen werden. Bei den Halogenbestimmungen hat man statt des chlorsauren Kaliums Ammoniumnitrat zu verwenden. Bei allen Bestimmungen, mit Ausnahme der des Stickstoffes, geht man bei der Einführung der Substanz in das Verbrennungsrohr so vor, daß man in die Öffnung desselben ein längeres, schmales, frisch ausgeglühtes Platinblech einführt und darauf die Kapillare, nachdem man ihr den Griff abgeschnitten und im letzten Moment die äußerste Spitze mit dem Daumnagel abgeknipst hat, darauflegt (*g*) und bis an die entsprechende Stelle verschiebt.

Für die Stickstoffbestimmung kommt die geöffnete Kapillare in ein oxydiertes Kupferdrahtnetzröllchen zu liegen, wie später des genaueren beschrieben werden soll.