

VI. Die mikroanalytische Bestimmung der Halogene und des Schwefels.

Obwohl sich die Bestimmung dieser Elemente in wenigen Milligrammen organischer Substanzen, den Grundgedanken von Carius entsprechend, bishin durchwegs befriedigend gestaltet hat, stieß ich im Vereine mit dem leider zu früh verstorbenen Dr. Emil Schwinger im Herbst 1912 (gelegentlich seiner längeren Anwesenheit in meinem Institute zu Innsbruck) auf einen Körper, der erst nach mehrtägigem Erhitzen mit konzentrierter Salpetersäure auf 300° den korrekten Halogenwert lieferte. Es war dies ein von Herrn Kollegen Scholl mitgesandtes Präparat eines Chlormethylanthrone. Dieser Fall war der Anlaß, ein Verfahren zu suchen, bei dem die Zerstörung der organischen Substanz durch Verbrennen im Sauerstoffstrome in kurzer Zeit vollständig bewirkt und in den entstandenen Verbrennungsprodukten die Halogene als Halogensilbilverbindungen zur Wägung gebracht werden sollten. Schon nach wenigen orientierenden Versuchen konnten Schwinger und ich brauchbare Zahlen dadurch erhalten, daß die Verbrennungsprodukte zuvor über glühendes Platinblech und dann über Porzellanperlen geleitet wurden, die mit natriumbisulfithaltiger Sodalösung befeuchtet waren. Der Zweck des Natriumbisulfitzusatzes war, etwa entstehende Natriumhalogenate oder -hypohalogenite zu Natriumhalogenid zu reduzieren. Die Isolierung des Halogensilberniederschlags erfolgte in dem Spülwasser der Porzellanperlen durch Zusatz eines Gemenges von Silbernitrat und konzentrierter Salpetersäure, wobei letztere die Oxydation des Sulfites zu Sulfat besorgt. Schon damals bedienten wir uns der älteren Form des Filterröhrchens und der automatischen Überführung des entstandenen Halogensilberniederschlags auf dessen Asbestfilterschicht.

Auch Schwefelbestimmungen wurden nach denselben Grundsätzen ausgeführt; hierbei strichen die Verbrennungsprodukte der organischen Substanz ebenfalls über glühendes Platin und hierauf über Porzellanperlen, die mit Sodalösung befeuchtet wurden, der einige Tropfen Perhydrol zugesetzt waren. Im Spülwasser der Porzellanperlen konnte dann mit Leichtigkeit nach dem Ansäuern mit Salzsäure und Fällen mit Baryumchlorid in der Hitze

der vorhandene Schwefel als Baryumsulfat bestimmt werden. Das Prinzip dieser Schwefelbestimmungsmethode hat sich bis zum heutigen Tage als völlig einwandfrei erwiesen, und bis auf einige Kleinigkeiten wird das Verfahren der Schwefelbestimmung heute ebenso ausgeführt wie bei den ersten gelungenen Versuchen des Jahres 1912.

Ganz anders verlief die Entwicklung der neuen Halogenbestimmung, bei der erst auf dem Wege zahlreicher und mühsamer Versuche die Erkenntnis gewonnen wurde, daß auch dann, wenn sämtliche verwendete Reagenzien halogenfrei waren, der blinde Versuch immerhin noch einen wägbaren Niederschlag ergeben kann. Die Erklärung dieser Erscheinung ist zwar verhältnismäßig einfach und beruht darauf, daß eine alkalische Sulfitlösung nach dem Ansäuern mit Salpetersäure und nach Zusatz von Silbernitrat nach längerem Erhitzen im Wasserbade mindestens eine opalisierende Trübung zeigt, die nicht Halogensilber, sondern feinstverteilter Schwefel ist. Die Oxydation von schwefeliger Säure zu Schwefelsäure erfolgt offenbar nicht als monomolekulare, sondern vielleicht sogar als multimolekulare Reaktion, wobei Polythionsäuren als Zwischenstufen entstehen dürften, die im weiteren Verlaufe zur Schwefelabscheidung führen. Mit dieser Erkenntnis war aber auch der Weg leicht zu finden, auf dem die unerwünschte Schwefelabscheidung vermieden werden konnte. Die Oxydation des Sulfits in alkalischer Lösung mit Perhydrol verläuft glatt, und beim nachträglichen Zusatz von Salpetersäure mit Silbernitrat bleibt die Lösung auch trotz andauernden Erwärmens völlig klar.

Während des langwierigen Suchens nach diesem prinzipiellen Fehler der ursprünglichen Halogenbestimmungsmethode ergaben sich noch einige wichtige Beobachtungen, die zur sicheren Vermeidung einer Reihe kleiner, aber manchmal sich summierender Fehler führte, wodurch auch die neue Halogenbestimmungsmethode in bezug auf ihre sämtlichen prinzipiellen und nebensächlichen Bedingungen vollkommen durchschaut und alle Fehlermöglichkeiten vermieden werden konnten. Dadurch erst sind wir in den Besitz eines einwandfreien Verfahrens gelangt, das vollkommen beherrscht werden kann und dessen allgemeinste Anwendbarkeit durch die vielen von Herrn Dr. Hans Lieb ausgeführten Bestimmungen an den verschiedensten Körperklassen angehörenden Körpern erwiesen wurde.

Gegenüber fast allen anderen bisher üblichen Halogenbestimmungsmethoden hat die in Rede stehende eine Reihe von Vorzügen, die erwähnt zu werden verdienen:

1. Die kurze Dauer nicht nur der für die völlige Zersetzung der betreffenden Substanz erforderlichen Zeit, sondern der ganzen Bestimmung im Vergleiche zur Zeitdauer irgendeiner anderen Bestimmungsart.

2. Die Möglichkeit, durch Zurückwägen des Schiffcheninhaltes gleichzeitig Rückstandsbestimmungen in Salzen auszuführen; insbesondere kommen da Gold- und Platinsalze in Betracht.

3. Die Möglichkeit, Halogenbestimmungen ohne weiteres auch in Körpern auszuführen, die z. B. schon durch kalte Salpetersäure oder sogar durch deren Dämpfe zersetzt werden.

Das Perlenrohr. (Fig. 22.)

Die Zersetzung der abgewogenen organischen Substanz erfolgt in einer Verbrennungsröhre aus Jenaer Hartglas von mindestens 500 mm Länge. An dem einen Ende ist die Röhre zu einer dickwandigen Spitze ausgezogen, deren Lumen höchstens einen halben Millimeter betragen soll. Der Zweck dieser feinen Öffnung ist, dem Waschwasser nach der vollzogenen Verbrennung nur langsam den Durchtritt zu gestatten, um dadurch die Berührungsdauer mit den Perlen zu verlängern, wodurch es ermöglicht wird, mit kleinen Flüssigkeitsmengen eine quantitative Ausspülung zu erzielen. Um ein Absplittern zu vermeiden, schleift man zweckmäßigerweise die Spitze zuerst auf grober Karborundumleinwand und poliert sie dann auf feinem Schmirgelpapier. Im Bereiche des konischen Teiles der ausgezogenen Spitze besitzt die Glasmasse zwei parallele Eindrücke, um zu verhindern, daß sich dort eine Porzellanperle festsetzt und die Durchspülung beeinträchtigt. Der daran anschließende Rohranteil ist in einem Bereiche von 200 mm mit massiven Porzellanperlen *Pp* von etwa

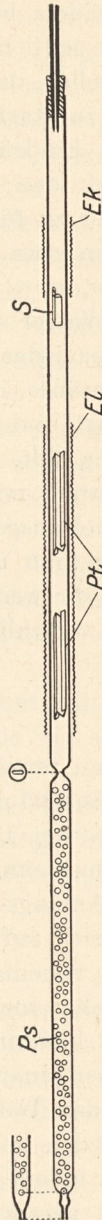


Fig. 22. Das „Perlenrohr“ in Verwendung bei Halogen- und Schwefelbestimmungen. ($\frac{1}{3}$ natürl. Größe.)
Pp Porzellanschot, *Pt* Platinsterne, *El* lange Eisendrahtnetzrolle, *Ek* kurze Eisendrahtnetzrolle, *S* Schiffchen.

3,5 mm Durchmesser angefüllt. Die Porzellanperlen dürfen nicht porös sein, weil sonst ein völliges Auswaschen kaum zu erreichen wäre. Um ein Herausrollen der eingefüllten Porzellanperlen zu vermeiden, brachte ich über der Perlenschicht wiederum zwei parallele seitliche Eindrücke am Rohre an, die nur soweit angenähert sein sollen, daß sie gerade das Zurückrollen der Perlen verhindern. Eine zu starke Verengung des Lumens durch diese beiden seitlichen Eindrücke der Röhre hat den Nachteil, daß es nur schwer gelingt, den mit den Perlen angefüllten Rohranteil luftfrei mit Wasser zu füllen.

Um etwa vorhandene lösliche Silikate aus den Perlen zu entfernen, ist es angezeigt, ein neues Rohr einige Tage mit destilliertem Wasser stehen zu lassen und dieses öfter zu wechseln.

Vor jeder Bestimmung reinigt man das Rohr mit Schwefelchromsäure, indem man an der verengten Spitze mit dem Munde ansaugt und die Säure nach dem Umdrehen bei der Spitze austropfen läßt. Nun wird das Rohr der Reihe nach außen und innen wiederholt mit Brunnenwasser, mit destilliertem Wasser und mit Alkohol ausgespült und schließlich an der Luftpumpe getrocknet, indem man über die Spitze die Schlauchverbindung zur Pumpe zieht, die weite Mündung des leeren Rohranteiles mit einem Luftfilter verschließt und vorsichtig über der Flamme erwärmt.

Die beiden Platin-Kontaktsterne.

Man fertigt sich dieselben am besten selbst an, indem man dünnes 0,05 mm Platinblech in der Länge von 50 mm und in der Breite von 15—18 mm so der Länge nach zusammenbiegt, daß der Querschnitt an ein großes lateinisches Z mit etwas verlängertem Anfangs- und Endstrich erinnert. Zu diesem Zwecke zieht man sich auf einem etwas größeren Blatt Papier zwei parallele, 5 mm voneinander entfernte Linien, legt darüber das Platinblech so, daß seine Längsmittle über diesen 5 mm breiten Streifen zu liegen kommt und daß gleich breite Stücke desselben beiderseits darüber hinausragen. Die Halbierungspunkte für die zwei herausragenden Teile trägt man sich jederseits auf dem Papier auf und biegt den so gewonnenen Hilfslinien entsprechend das Platinblech, indem man für jeden gewünschten Bug auf das Platinblech einen geradegeschnittenen Karton auflegt, niederdrückt und

durch Emporheben des über den Karton hinausragenden Papierees dem Platinblech die gewünschte Biegung erteilt. Sind auf diese Weise die orientierenden Knickstellen im Platinblech angebracht, so gelingt es dann leicht, aus freier Hand die Biegungen soweit zu vervollständigen, daß das ganze Gebilde in einer Länge von 50 mm den obenerwähnten Querschnitt eines lateinischen „Z“ zeigt und dabei trotz der Düntheit des Materiales eine große Festigkeit gegen seitliche Verschiebungen und Verbiegungen gewährt. Solche Platinsterne lassen sich mit Leichtigkeit in das Perlenrohr einschieben. Um sie daraus wieder zu entfernen, kann man sie mit einem an einem langen Glasstabe angeschmolzenen Platindrahtaken namentlich dann leicht herausziehen, wenn man die Ecken des Sternes etwas umgebogen oder die Ränder der Schmalseite des Platinbleches mit einigen Löchern versehen hat, um daran den Haken angreifen zu lassen.

Vor dem Gebrauch sind die beiden Platinsterne in verdünnter Salpetersäure auszukochen und in der Flamme heftig auszuglühen, worauf sie sofort in das schon vorbereitete Perlenrohr an die richtige Stelle gebracht werden.

Es ist vorgekommen, daß Sterne infolge sog. „Vergiftung“ ihre katalytische Wirksamkeit verloren haben; durch Anätzen derselben in heißem Königswasser konnte ihre Wirksamkeit wieder hergestellt werden.

Auf jeden Fall bewahre man die Sterne wohlgeschützt in einer mit Uhrglas bedeckten Glasschale auf und greife sie nie anders als mit einer reinen Platinspitzenpinzette an.

Es wäre wünschenswert, daß die Platinschmelze Heräus in Hanau 4—6 strahlige Platinsterne von 50 mm Länge in den Handel brächte, die in die verwendeten Röhren leicht hineinpassen.

Das Filterröhrchen.

Bis zum Jahre 1912 verwendete ich zum Absaugen von Halogensilberniederschlägen einen Mikro-Gooch-Tiegel, der bald dem Neubauer-Tiegel Platz machen mußte. Der Wunsch, mittels Heber die Halogensilberniederschläge automatisch auf die Filterschicht überzuführen, war die Ursache für die Konstruktion eines Filterröhrchens, welches den gestellten Anforderungen entsprach. Die Gestalt desselben geht aus der Fig. 23a hervor, welche auch den

spiralg in einer Ebene aufgedrehten Platindraht zeigt, der auf dem Boden des Filterröhrchens als Unterlage für die darauf festgesaugte Asbestmasse gedient hat. Immerhin hafteten diesen

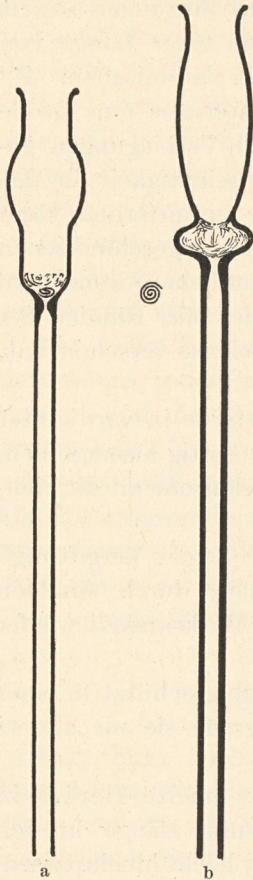


Fig. 23. a) Altes Filterröhrchen mit Platindrahtspirale. b) Neue Form des Filterröhrchens. (Natürl. Größe.)

kleinen Apparaten noch einige Mängel an, insbesondere der, daß die im zylindrischen Bodenanteil befindliche Asbestmasse beim ersten Feuchtwerden infolge Quellung Verschiebungen ausgesetzt war, die manchmal zu Undichtigkeiten zwischen der Filtermasse und der Glaswand führten. Diese Mängel wurden durch die neue Form des Filterröhrchens Fig. 23b völlig behoben, welche sich seit dem Frühjahr 1914 in ununterbrochener Verwendung als tadellos und einwandfrei erwiesen hat. Sein erweiterter oberer Teil ist aus einer 9 mm im äußeren Durchmesser messenden Spindelglasröhre angefertigt, an die eine 4 mm dicke Glasröhre angesetzt ist. An der Vereinigungsstelle beider befindet sich eine Verengung des Lumens bis auf einen halben Millimeter, worauf der weitere Rohranteil auf einen Durchmesser von etwa 11 mm in der Länge von etwa 4 mm derart aufgeblasen ist, daß an der Stelle des Schaftes mit dem verjüngten Lumen ein flacher Raum zur Aufnahme der Asbestmasse entsteht, deren Ränder in der Peripherie auch beim Feuchtwerden am Höhersteigen verhindert werden. Über diesem Raume für die Filtermasse befindet sich eine zweite, 15 mm lange Auftreibung, ebenfalls bis zu einem äußeren Durchmesser von 11 mm, an die sich ein kurzer Halsteil mit Rand anschließt. Die Länge des weiten Teiles

des Filterröhrchens beträgt rund 35 mm; der dünne Schaft wird zweckmäßig in einer Länge von 80—90 mm hergestellt und später, nach Beschickung des Filterröhrchens mit der Asbestmasse, entsprechend gekürzt, so daß das Röhrchen bequem auf die Haken der linken Wagschale der mikrochemischen Wage aufgelegt werden kann,

ohne nach Lösung der Arretierung eine wesentliche Seitenverschiebung der Schale zur Folge zu haben.

Die Herrichtung des Filtrerröhrchens erfolgt in der Weise, daß man käuflichen Gooch-Tiegelasbest im trockenen Zustande in das Röhrchen einführt und mit einem scharfkantigen Glasstab so nachstopft, daß namentlich die Peripherie des für die Filtermasse vorgesehenen Raumes damit vollkommen erfüllt wird. An der Pumpe füllt man das Röhrchen etwa zweimal mit einer dünnen Aufschwemmflüssigkeit derselben Asbestmasse in Wasser voll, wäscht hierauf gründlich mit Wasser nach, um die zahlreichen, lose sitzenden Asbestteilchen völlig zu entfernen, und sieht insbesondere darauf, ob die Asbestmenge hinreichend ist, um den für sie bestimmten Raum vollends zu erfüllen. Hierauf unterwirft man diese Asbestmasse der Reihe nach einigen Waschoptionen, und zwar: erstens mit heißer Schwefelchromsäure, dann mit Wasser; zweitens mit heißer Salpetersäure und Wasser und schließlich mit Alkohol. Nach dieser Behandlung wird das Filtrerröhrchen durch Hindurchsaugen eines Luftstromes unter gleichzeitigem Erwärmen getrocknet. Diesem Zwecke dient ein Apparat, der ursprünglich zum Austrocknen der älteren Form der Absorptionsapparate gedient hat und dem daher der Name Regenerierungsblock (Fig. 13) geblieben ist. Er besteht im wesentlichen, wie aus der Figur hervorgeht, aus zwei aufeinander geschliffenen Kupferblöcken, deren jeder mit zwei Halbrinnen versehen ist, die sich zueinander zu zylindrischen Kanälen ergänzen. Der eine der beiden hat einen Durchmesser von 12 mm und dient zur Aufnahme des Filtrerröhrchens mit seinem erweiterten Teile. Der zweite Kanal ist enger und besitzt einen Durchmesser von 8 mm. Diese beiden aufeinandergeschliffenen Kupfermassen werden von unten her durch einen sehr fein einstellbaren Mikrobrenner erwärmt; die erreichte Temperatur kann an einem Thermometer abgelesen werden, das in horizontaler Lage in eine dafür bestimmten Bohrung der unteren Kupfermasse eingefügt ist. Es gelingt infolge der feinen Regulierung, die an dem Mikrobrenner angebracht ist, die Temperatur tagelang auf 2—3° konstant zu erhalten. Zum Zwecke der Trocknung wird das außen mit einem reinen Tuche abgewischte, innen noch vom Alkohol feuchte Filtrerröhrchen mit seinem Schafte in ein Stückchen Kautschukschlauch gesteckt, welches mit Hilfe eines Glaszwischenstückes an die

Schlauchleitung der Wasserstrahlpumpe angeschlossen wird. Zuvor ist es aber notwendig, die Mündung des Filtrerröhrchens mit einer Luftfiltriervorrichtung zu versehen, denn sonst würde infolge der reichlichen Staubpartikelchen, die in der Laboratoriumsluft stets vorhanden sind, eine fehlerhafte Gewichtsvermehrung entstehen. Die Luftfiltriervorrichtung besteht aus einem tadellos in den Halsteil des Filtrerröhrchens passenden Kork, in dessen zentraler Bohrung mit einem kurzen Röhrenansatz ein etwa 30 mm langes und 8—9 mm weites Rohr eingefügt ist, dessen Innenraum mit festgestopfter entfetteter Watte vollgefüllt ist. Zum Trocknen der Halogensilberniederschläge wählt man am besten eine Temperatur von 120—125°. Beim Durchsaugen eines langsamen Luftstromes durch das in der weiten Bohrung des Regenerierungsblockes liegende Filtrerröhrchen ist die Trocknung des Niederschlages sowie der Asbestmasse in längstens fünf Minuten erreicht. Es ist gut, danach den Schaft für wenige Minuten noch in die enge Bohrung einzulegen, damit nicht dort etwa einige kondensierte Flüssigkeitsanteile zurückbleiben. Das so getrocknete Filtrerröhrchen wird nach Abnahme der Verbindung mit der Pumpe und nach der Entfernung des Luftfilters ebenso wie die Absorptionsapparate zuerst mit feuchtem Flanell und hierauf mit Rehlederläppchen abgewischt und am besten sofort in die Wage gelegt.

Infolge der großen Asbestmasse ist die Gewichtskonstanz dieser Apparate erst nach 30 Minuten erreicht. Werden sie vor Staub geschützt aufbewahrt, so kann man als Anfangsgewicht immer das letztnotierte Gewicht in Rechnung setzen.

Wir verwenden diese Röhren für alle drei Halogensilberniederschläge hintereinander; denn für alle drei gelten dieselben analytischen Regeln der Behandlung. Hat die Menge der Halogensilberniederschläge 50—60 mg erreicht, so beginnt die Filtration schwierig zu werden und es empfiehlt sich dann, das Halogensilber mit konzentrierter erwärmter Zyankaliumlösung zu entfernen. Nach Verdrängen dieser mit Wasser unterzieht man das Röhren dem früher geschilderten Waschprozesse mit warmer Schwefelchromsäure, Wasser und Alkohol, indem man mit jeder dieser Flüssigkeiten den oberen Raum des Filtrerröhrchens zweimal bis zum Rande vollfüllt.

Die Reagenzien.

Es ist selbstverständlich, daß die zur Ausführung der Halogenbestimmung erforderlichen Reagenzien absolut frei von Halogenen sein müssen. Außerdem müssen die verwendeten Lösungen vollkommen klar und frei von suspendierten Teilchen sein. Daher empfiehlt es sich, die erforderlichen Lösungen nicht unmittelbar aus den Vorratsflaschen zuzusetzen, sondern erst in Reagenzgläser abzufüllen und wenn sie dort einwandfrei befunden worden sind, zu verwenden. Sogar das

destillierte Wasser

erfordert einige Sorgfalt bei der Herstellung und darf in einer Menge von 10 ccm, mit fünf Tropfen Salpetersäure und ebensoviel Silbernitrat versetzt, nach zehn Minuten langem Erwärmen im siedenden Wasserbade keine Spur einer Opaleszenz zeigen. Man verschließt die Mündung der Vorratsflasche zweckmäßigerweise mit einem Natronkalkrohr, um die Laboratoriumsluft abzuhalten.

Die konzentrierte Salpetersäure

wird öfters chlorhaltig angetroffen. Daher ist es am besten, sich eine sicher chlorfreie Säure für diese Zwecke durch Destillation über Silbernitrat zu bereiten. Dies erfolgt am besten aus einer tubulierten Retorte, durch deren Tubulus ein kapillarverjüngtes Glasrohr bis auf den Boden der Retorte reicht, um einen durch Sodalösung gewaschenen Kohlendioxydstrom aus einem Kippischen Apparate durchzuleiten. Die so erhaltene chlorfreie Salpetersäure verwahre man am besten in einer braunen Flasche mit Glasstöpsel und Glaskappe, um ein Verderben durch die Laboratoriumsluft zu vermeiden.

Die halogenfreie Sodalösung

bereite man sich aus der besten Handelsware von sekundärem Natriumkarbonat. Dieses erweist sich bei strenger Prüfung immer als halogenhaltig und muß daher wiederholt, meistens dreimal, umkristallisiert werden, bis man zu einem Präparat gelangt, dessen konzentrierte Lösung in der Menge von 5 ccm mit halogenfreier Salpetersäure angesäuert und mit Silbernitratlösung versetzt, nach zehn Minuten langem Erwärmen im siedenden Wasserbad auch nicht die Spur einer Trübung aufweist. Für den Gebrauch

bereite man sich eine konzentrierte Lösung und verwahre sie über einer großen Menge Bodenkörper in Flaschen auf, deren Glasstöpsel durch Überstreichen mit einer Lösung von Paraffin in Benzol vor dem „Einwachsen“ geschützt werden, und stülpe zum Schutze gegen Verunreinigungen ein Becherglas darüber.

Die halogenfreie Bisulfitlösung

bereitet man sich aus der konzentrierten halogenfreien Sodalösung durch sehr langsames Einleiten von halogenfreiem Schwefeldioxyd unter Vermeidung jeder Erwärmung, am besten unter Kühlung. Steigt hingegen die Temperatur während des Einleitens des Schwefeldioxyds, so kommt es zur Bildung oft nicht unbeträchtlicher Mengen von Thiosulfat, das beim Ansäuern zur Schwefelabscheidung führt. Das Schwefeldioxyd bereite man sich in einem kleinen Gasentwicklungsapparat aus käuflichem Bisulfit durch langsames Zutropfen von konzentrierter Schwefelsäure und leite das entbundene Schwefeldioxyd, bevor es durch das Einleitungsrohr in die vorgelegte halogenfreie und gekühlte Sodalösung eintritt, durch eine Röhre, die mit konzentrierter halogenfreier Sodalösung befeuchtete Glaswolle enthält.

Mit der so erhaltenen Sulfitlösung fülle man sich Reagenzgläser halb voll und schmelze sie hierauf unter Bildung einer langen Kapillare zu. Auf diese Weise kann man sich einen größeren Vorrat an reiner Sulfitlösung bereithalten. So wäre es auch einer unserer großen chemischen Firmen möglich, dieses Präparat in Handel zu bringen. Vor Gebrauch schneidet man die ausgezogene Spitze der Kapillare ab und entnimmt daraus durch Anwärmen mit der Hand tropfenweise die Lösung, hierauf kann die gut abgewischte Spitze mit einem Tropfen Paraffin oder durch Zuschmelzen wieder verschlossen werden.

Die so hergestellte Sulfitlösung darf, um den Anforderungen für die Halogenbestimmung zu entsprechen, in der Menge von 20—40 Tropfen mit halogenfreier Sodalösung alkalisch gemacht und mit 3—5 Tropfen Perhydrol durch fünf Minuten im Wasserbade erwärmt, nach dem Abkühlen mit einer Mischung von 1—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 geschmolzenen Glasröhrchen etwa in Packungen zu 20 ccm einwandfreie Lösungen von halogenfreiem Natriumkarbonat und halogenfreiem Bisulfit in den Handel brächte, weil die Herstellung dieser Präparate manchem zu zeitraubend vorkommen dürfte.

Die Silbernitratlösung

wird aus käuflichem, kristallisiertem Silbernitrat in der Stärke einer 5 proz. 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 Reagenzglas (Fig. 24R.) 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 Reagenzglas über dem mit Perlen erfüllten Anteile des Rohres, indem man dieses und das Reagenzglas 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 Eisenteilchen mit einem Wattedropfen verschlossen hat, eine 150 mm lange 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 Reagenzglas 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 dem 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 dieser 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 Natriumbikarbonataufschwemmung 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 Platinsterne. 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 Reagenzglas 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 Reagenzglases auf der Tischplatte aufsteht und die Spitze des Perlenrohres etwa 4 cm höher im Inneren dieses endet. Jetzt erst entferne man den Wattepfropf, bringe in das Innere des Rohres noch 2—3 Tropfen Bisulfidlösung 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 Wassers wiederhole man diesen Vorgang nochmals und obwohl

dann infolge des langsamen Abtropfens des Waschwassers und infolge der langen Berührungsdauer dieses 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 es später leicht in Lösung zu bringen, empfiehlt es sich, dieses 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. Es ist gut, vor der zweiten Füllung des Rohres mit Wasser in dieses aus diesem Grunde noch zwei Tropfen Sulfit zu bringen; dies erfordert später, wie gleich erwähnt werden soll, eine etwas größere Menge Perhydrol als sonst.

Die im Reagenzglas (Fig. 24R,) 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 offenbar infolge Jodatbildung zu unterlassen; 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 Jodsilberniederschlages vermehren und damit zu merklich höheren Jodwerten Anlaß geben; entfallen doch mehr als 50% des gewogenen Jodsilberniederschlages auf das zu bestimmende Element Jod.

Diese Erfahrungen gelten ebenso auch für die Jodbestim-

mungen 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 Reagenzglas 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 Reagenzglases 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 Niederschlages schreitet.

Zu diesem Zwecke hat man schon lange vorher das entsprechend gewaschene und getrocknete Filterröhrchen nach dem Abwischen mit feuchtem Flanell und Rehllederläppchen 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 vorzunehmen, 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 (Fig. 24, *S*), welches, genau schließend, in ein etwa 70 mm langes Glasrohr (Fig. 24, *G*) paßt, mit dem sich das Filterröhrchen in der Bohrung des Kautschukpfropfens des Absaugekolbens in der Höhe verstellen läßt, wie dies aus Fig. 24 hervorgeht. Für die Überführung des Niederschlages 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 Kautschukpfropfens, der genau in die obere Mündung des Filterröhrchens paßt, so hindurchgesteckt, daß 20 mm dieses über

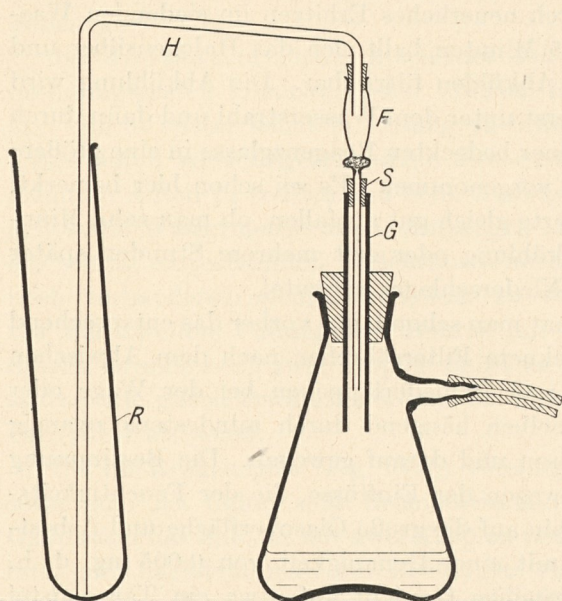


Fig. 24. Das Absaugen von Halogensilberniederschlägen. ($\frac{1}{2}$ natürl. Größe.)

F Filterröhrchen, *S* Schlauchstück, *G* verschiebbare Glasröhre, *H* Heber, *R* weites Reagenzglas.

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 jedem Gebrauch mit Schwefelchromsäure und Wasser wiederholt gereinigt werden.

Das Reagenzglas mit dem abgesetzten Halogensilberniederschläge

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 Reagenzglases mit salpetersäurehaltigem Wasser (1 : 100) ab und schüt-

telt, 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 Reagenzglas bewegt. Jetzt senkt man die ganze Filtriervorrichtung um soviel, daß das Ende des langen Heberschenkels bis auf den Boden des Reagenzglases 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 Reagenzglas um seine Achse rotieren läßt, hinunterspülen und auf die Filterfläche befördern lassen. Das leergewordene und innen nur mehr feuchte Reagenzglas spült man in der eben geschilderten Weise mit Alkohol, den man ebenfalls in dünnem Strahl unter Rotieren des Glases anwendet, innen ab. 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, wo es beim Erhitzen des Niederschlages infolge unzuweckmäßigen Einsetzens des Reagenzglases ins Wasserbad, sowie infolge unterlassenen Bedeckens dieses zum Antrocknen kleiner Anteile desselben gekommen ist, 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 Filtrerröhrchen durch Lüften des Kautschukstopfens, spült das in das Innere des Röhrchens hineinragende Heberstück mit Alkohol scharf ab und füllt das Filtrerröhrchen 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 mit dem entsprechenden 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. Dieses hat 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 Perlenrohres gelegen hat, spült man zum Schlusse auch zweimal mit wenig Wasser aus und vereinigt dieses mit den bereits in der Platinschale vorhandenen Waschwässern.

Bei den ersten Versuchen und bis in das Jahr 1913 hinein verwendeten wir für die weitere Behandlung der Waschwässer nicht

die Platinschale, sondern Glasschalen mit ebenem Boden, bis eines Tages sämtliche Schwefelbestimmungen sogar um mehrere Prozente zu hohe Werte ergaben. Die Ursache lag darin, daß eine neue Schale in Verwendung kam, die bei der nachträglichen Behandlung zur Ausscheidung von Kieselsäure Anlaß gab, welche das Gewicht des Baryumsulfatniederschlages fehlerhafterweise vermehrte. Dieser Fehler konnte zwar durch mehrstündiges Ausdämpfen der Glasschalen auf dem siedenden Wasserbade behoben werden, wir ziehen es aber trotzdem vor, uns seit fast zwei Jahren ausschließlich der Platinschale zu bedienen, obwohl kleine Niederschlagsmengen darin weniger gut zu sehen sind als in der Glasschale. Die Entfernung kleiner, unsichtbarer Niederschlagsmengen gelingt nämlich mit Hilfe der Oberflächenspannungsercheinungen zwischen wässrigen Flüssigkeiten und Alkohol so ausgezeichnet, daß demgegenüber die Sichtbarkeit der Niederschläge völlig in den Hintergrund tritt.

Den in der Platinschale vereinigten Waschwässern fügt man aus einem Reagenzglas ein frisch vorbereitetes und auf vollkommene Klarheit geprüftes Gemisch von 1 ccm Baryumchloridlösung (1 : 10) und 5—10 Tropfen verdünnter Salzsäure zu, bedeckt mit einem reinen Uhrglas mit der Konvexität nach unten und erhitzt auf dem Wasserbade. Nach einigen Minuten ist die Zersetzung des unverbrauchten Perhydrols dank der katalytischen Wirkung der Platinoberfläche größtenteils beendet, und während dieser Zeit ist es auch allmählich zur Ausscheidung immer größerer Mengen von Baryumsulfat gekommen. Für die nachträgliche Filtration ist es wünschenswert und bequem, das Flüssigkeitsvolumen zu verkleinern. Man kann dies durch einfaches Abdampfen auf dem Wasserbade unter einer Schutzvorrichtung gegen hineinfallenden Staub vornehmen, was immerhin bis zu einer Stunde dauern kann, oder aber man unterstützt das Abdampfen besser durch Aufblasen eines durch Watte sorgfältig filtrierten Luftstromes, den man einem kleinen Wasserstrahlgebläse entnimmt, und kürzt dadurch die Dauer des Einengens um ein Vielfaches ab. Beträgt das Flüssigkeitsvolumen nur mehr 3—4 ccm, so bedeckt man die Platinschale wieder mit dem Uhrglas und stellt sie in ein Gefäß mit kaltem Wasser, wo sie zum Zwecke der völligen Abkühlung wenigstens 10—15 Minuten zu verweilen hat, worauf man an die Filtration des Baryumsulfatniederschlages schreiten kann.

Mehrfache Bemühungen, Baryumsulfatniederschläge in ähnlicher Weise automatisch auf eine Filterschicht zu bringen, wie dies so spielend leicht bei den Halogensilberniederschlägen gelingt, scheiterten an dem hohen spezifischen Gewicht des Baryumsulfatniederschlages und an der von mir schon im Jahre 1910 zuerst klar erkannten Notwendigkeit, den gesammelten Baryumsulfatniederschlag vorher zu glühen, um ihn schon bei einmaligem nachträglichem Waschen frei von Baryumchlorid zu bekommen, ein Vorgang, den mit

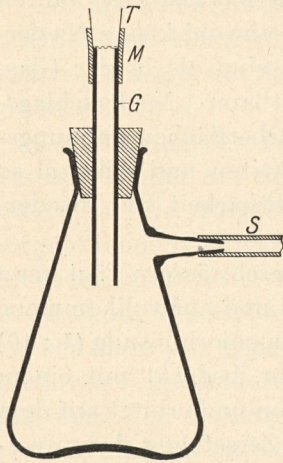


Fig. 25. Vorrichtung zum Absaugen von Baryumsulfat. ($\frac{1}{2}$ natürl. Größe.)

T Mikroneubauertiegel, *M* Kautschukmanschette, *G* verschiebbares Glasrohr von 10 mm äußerem Durchmesser, *S* Schlauch, 50 cm lang mit Glasmundstück und Quetschhahn am nicht gezeichneten Ende.

der gegenwärtigen Form des Filterröhrchens durchzuführen nicht möglich ist. Aus diesen Gründen bin ich demselben Hilfsmittel treu geblieben, dessen ich mich schon in den Jahren vor 1912 bediente. Es ist dies der von der Firma Heraeus in Hanau angefertigte Mikro-Neubauer-Tiegel (Fig. 25 *T*), zu dem als Zubehörteile ein Deckel und eine Bodenkappe gehören. Der Tiegel selbst ist 14 mm hoch, hat einen oberen Durchmesser von 12 und einen unteren Durchmesser von 10 mm. Als Filterschicht befindet sich darin ein gepreßter Platin-Iridiumschwamm, der bei verhältnismäßig hoher Filtrationsgeschwindigkeit selbst in der Kälte gefälltes Baryumsulfat vollständig zurückzuhalten vermag. Für die Filtration wird der Tiegel natürlich ohne Kappe auf eine Glasröhre *G* gesetzt, deren äußerer Durchmesser etwa 10 mm, also ebensoviel wie der Bodendurchmesser des Tiegels beträgt, und daselbst durch eine Kautschukmanschette *M* festgehalten, die zur Hälfte über die Röhre gezogen ist und in deren andere vorragende Hälfte, namentlich wenn sie naß gemacht worden ist, der Tiegel durch leichten Druck luftdicht schließend hineingeschoben werden kann. Diese Röhre steckt man durch die Bohrung eines Kautschukpfropfens, der einen kleinen Absaugkolben zu verschließen hat.

Da die Filtration von Baryumsulfat nur bei einer geringen Druckdifferenz vor sich gehen soll, habe ich auch bis zum heutigen

Tage die Evakuierung des Kolbens nicht mit der Pumpe, sondern nur durch die Saugkraft des Mundes mittels eines mindestens 50 cm langen mit Quetschhahn versehenen Schlauches, der über den Schnabel des Absaugkolbens gezogen ist, als das für den Erfolg sicherste Verfahren ausschließlich beibehalten und angewendet.

Vor jeder Analyse wische man das Tiegelinnere mit einem an ein Zündholz aufgedrehten Wattebüschchen unter dem Strahl der Wasserleitung aus und wasche ihn hernach, nachdem man ihn in die zuvor feucht gemachte Kautschukmanschette der Absaugvorrichtung eingeschoben hat, wiederholt mit Wasser durch. Nur in seltenen Fällen und nach sehr langem Gebrauch wird es notwendig, auch die im Innern der Filterschicht zurückgebliebenen Baryumsulfatanteile durch etwas erwärmte konzentrierte Schwefelsäure zu entfernen. Wie immer auch die vorausgehende Reinigung gewesen sei, in jedem Falle nimmt man den mit destilliertem Wasser durchgewaschenen Tiegel mit drei Fingern aus der Manschette, versieht ihn mit Kappe und Deckel und stellt ihn am besten auf den Deckel eines größeren Platintiegels von einem Mindestdurchmesser von 30 mm, um ihn dort zuerst mit kleiner Flamme zu trocknen, wobei häufig die Erscheinung des „Herumtanzens“ infolge der Dampfbildung zu beobachten ist, und später durch Vergrößerung der Flamme bei gelinder Rotglut auszuglühen. Den Deckel selbst kann man mit der gereinigten Platinspitzenpinzette fassen und auf kurze Zeit in die Flamme halten, um auch ihn ins Glühen zu bringen.

Nach Entfernung der Flamme wartet man kurze Zeit, bis die Temperatur des Tiegels und seiner Unterlage mindestens auf 150° abgekühlt ist, erfaßt ihn darauf mittels der Platinspitzenpinzette mit der einen Hand, während die andere einen Kupferblock neben die Glühstelle hält und setzt in einem Akte Tiegel samt Kappe und Deckel auf den Kupferblock und diesen in einen Handexsikkator.

Die vor der Ausführung der Wägung notwendige Wartezeit kann wesentlich dadurch abgekürzt werden, daß man nach einigen Minuten durch Übertragen des Tiegels auf einen zweiten, abgekühlten Kupferblock die Abkühlungsgeschwindigkeit steigert. Bei diesem Vorgang ist es möglich, nach längstens 10 Minuten an die Wägung zu schreiten. Die Übertragung des Tiegels auf die Wage hat immer derart zu erfolgen, daß man Tiegel samt Kupferblock neben die linke Wagschale setzt und ersteren, nachdem er wieder

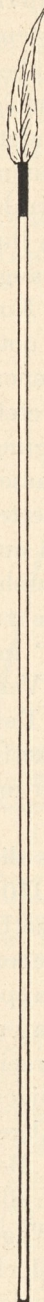
mittels der Platinspitzenpinzette mit der linken Hand mit einem Griff um die Mitte erfaßt worden ist, auf die Wagschale stellt. Bei den ersten Versuchen wird dem Anfänger der Tiegel vielleicht umfallen, nach kurzer Übung ist aber dieser Handgriff leicht zu beherrschen.

Bevor man an die Wägung schreitet, vergesse man nicht, den Kupferblock aus der Wage zu entfernen, denn auch geringfügige Temperaturunterschiede dieser Metallmasse von verhältnismäßig großer Wärmekapazität gegenüber dem übrigen Teil des Wageninnern können eine Nullpunktverschiebung bewirken.

Den gewogenen Tiegel bringt man wieder auf den Kupferblock, diesen in den Exsikkator und überträgt ihn darin zur Stelle, wo der gewonnene Baryumsulfatniederschlag abgesaugt werden soll. Zu diesem Zwecke entfernt man vom Tiegel außer dem Deckel auch die Bodenkappe, indem man sehr zart anfaßt, setzt ihn in die zuvor feucht gemachte Kautschukmanschette der Absaugvorrichtung und bringt einen Tropfen destillierten Wassers in sein Inneres, worauf erst durch Ansaugen am Schlauch bei geöffnetem Quetschhahn und nach darauffolgender Schließung dieses ein haltbares Vakuum erzielt werden kann; denn die nichtbefeuchtete Filterschicht gestattet der Luft ungehinderten Durchtritt.

Für die Überführung des Baryumsulfatniederschlages aus der Schale in den Mikro-Neubauertiegel ist ein kleines Instrument unentbehrlich, welches ich schon in der ersten Publikation beschrieben habe. Es ist das „Federchen“ (Fig. 26). Dasselbe besteht aus einer 1, höchstens 1,5 mm im äußeren Durchmesser messenden Glaskapillare von etwa 120—150 mm Länge, in deren offenes Ende eine kleine Vogelfeder eingekittet ist. Nach längerem Suchen fand ich als geeignetstes Material die kleinen Schnepfenfedern, welche insofern wohl bekannt sind, als sie einerseits bei den Jägern als Hutschmuck beliebt sind, anderseits von den Malern als Malinstrumente für bestimmte Zwecke Verwendung finden. Sie zeichnen sich durch große Widerstandsfähigkeit und Steifheit einerseits und anderseits durch eine Form aus, welche keinerlei nachträglicher

Fig. 26. Das „Federchen“. (Natürl. Größe.)



Korrektur mit der Schere bedarf. Bei vorhandener Auswahl bevorzugt man die kleineren Exemplare. Zum Einkitten des Federchens benutzt man den zum Verschließen der Absorptionsapparate bei der C-H-Bestimmung beschriebenen Glaskitt, von dem man ein Stück an das offene Ende der Kapillare anklebt und durch Erwärmen derselben auf einem vorgewärmten Metallteil (ja nicht in der Flamme!) zum Schmelzen bringt; dabei tritt ein Teil des geschmolzenen Kittes in das Innere der Kapillare ein. Nun schiebt man unter beständigem Warmhalten ihres Endes langsam die Federpose des Schnepfenfederchens ein. Bei unrichtiger Ausführung entsteht zwischen der Glaswand der Kapillare und der darin steckenden Federpose ein Hohlraum, der Niederschlaganteilen Aufenthalt bieten könnte. Den überschüssigen, außen anhaftenden Kitt entfernt man noch in der Wärme mechanisch und wäscht dann das Federchen der Reihe nach kurz in Benzol, hierauf in Alkohol und schließlich mit etwas ammoniakalischem Seifenwasser durch vorsichtiges Reiben zwischen den Fingern. Zum Schutze wird es stets in einem verkorkten Reagenzglas aufbewahrt.

Der Baryumsulfatniederschlag hat sich in der Platinschale beim Stehen zu Boden gesetzt. Um ihn auf die Filterschicht zu bringen, erfaßt man die Schale mit der Linken, mit der anderen das zuvor mit Alkohol und Wasser gut abgespülte Federchen und läßt bei vertikaler Haltung dieses über der Mitte der oberen Tiegelöffnung, ohne den Niederschlag aufzurühren, den flüssigen Inhalt der Schale am Federchen entlang in den Tiegel fließen, bis er voll ist, und erst wenn diese Füllung durchfiltriert ist, nimmt man die weiteren Füllungen vor. Für diese immerhin etwas heikeln Operationen sind folgende Ratschläge zu beachten: 1. Ist es von Vorteil, den Rand der Platinschale an der Stelle, an der man ausgießt (es muß nicht gerade ein Schnabel sein), mit dem Finger einzureiben, den man an der Kopfhaut oder an den Nasenflügeln eingefettet hat. 2. Während des Aufgießens beide Ellbogen fest an den Körper gedrückt zu halten, damit Schalenrand und Federchen stets über der Mitte der oberen Tiegelöffnung miteinander in Berührung bleiben, und 3. mit der Spitze des Federchens das Flüssigkeitsniveau im Tiegel nicht zu berühren, weil in diesem Falle schon im Tiegel befindlicher Niederschlag wieder am Federchen in die Höhe kriechen würde. Nachdem so das Flüssige entfernt worden ist,

spritzt man in dünnem Strahl auf die Ränder der Schale etwas Wasser (1—2 ccm) und rührt mit der Spitze des Federchens den Niederschlag auf, um ihn sofort in den leeren Tiegel überzufüllen. Nach neuerlichem Abspritzen der Innenfläche der Schale vom Rande her reibt man diese mit dem Federchen allseits vom Rande gegen das Zentrum zu ab und füllt wieder in den leer gewordenen Tiegel. Nun spritzt man mit feinem Strahl in einem Zug die ganze Peripherie des Innenrandes der Platinschale mit Alkohol ab und führt die gesammelte Flüssigkeit wieder mit Hilfe des vertikal gehaltenen Federchens in den Innenraum des Tiegels. Nach dem Alkohol wiederholt man dieses Abspritzen des Innenrandes mit einem feinen Wasserstrahl und unterstützt die Loslösung der letzten unsichtbaren Niederschlagsteilchen durch Reiben mit dem Federchen. Die geschilderte Reinigung des Schaleninneren mit Alkohol und Wasser wiederholt man mindestens noch einmal. Bei einiger Übung wird man nach zweimaliger Anwendung der Oberflächenspannung zwischen Alkohol und Wasser schon die letzten Niederschlagsreste aus der Schale herausgebracht haben. Der Anfänger wird dazu etwas längere Zeit brauchen. Immer aber hat als letzte Waschflüssigkeit das Wasser zu gelten; denn bleibt der Niederschlag und die Filterschicht vom Alkohol feucht, so kann es bei nachträglicher Erwärmung zu heftigem Verspritzen des Niederschlages und vielleicht sogar zu einer Schädigung der Filterschicht kommen.

Nun entfernt man den Tiegel mit sanftem Griff aus der Kautschukmanschette, wischt ihn äußerlich mit einem reinen Tuch oberflächlich ab, versieht ihn mit Bodenkappe und Deckel und stellt ihn, wie schon früher geschildert, auf den großen Platindeckel, um ihn dort einmal unter allmählicher Steigerung der Temperatur bis zu dunkler Rotglut zu erhitzen. Nach erfolgter Abkühlung und nach Entfernung von Deckel und Kappe wird er wieder in die zuvor befeuchtete Kautschukmanschette gesteckt und nach Anfüllung seines Inneren mit Wasser unter Zusatz eines Tropfens verdünnter Salzsäure ein verminderter Druck im Kolben durch Ansaugen mit dem Munde hergestellt. Nachdem alles abgetropft ist, füllt man ihn nochmals mit Wasser, vielleicht noch ein drittes Mal, worauf er in der schon geschilderten Weise auf die Platinunterlage mit Deckel und Kappe übertragen und unter vorsichtigem Anwärmen bis zur dunkeln Rotglut erhitzt wird.

Diese beiden letzteren Maßnahmen sind, wie ich schon in den letzten Monaten des Jahres 1910 in Innsbruck zuerst feststellte, unbedingt notwendig und zwar, weil die Entfernung des vom Baryumsulfatniederschlage mitgerissenen Baryumchlorids erst nach erfolgtem Glühen mühelos durch Waschen gelingt, und ferner darf, wie ich schon damals feststellen konnte, das Glühen des Tiegels niemals über offener Flamme, sondern immer nur über einer dickeren Platinunterlage erfolgen, weil die dünnen Wände des Tiegels im glühenden Zustande für die reduzierenden Gase auch der entleuchteten Bunsenflamme in so hohem Maße durchlässig sind, daß es dabei zur Reduktion von Baryumsulfat zu Baryumsulfid kommt, das beim Waschen in Lösung geht und dadurch einen Verlust verursacht.

Den geglühten Tiegel überträgt man in der schon früher geschilderten Weise zur Wage und bringt ihn nach abgelaufener Abkühlungszeit zur Wägung. Zur Kontrolle ist es empfehlenswert, den Tiegel nach erfolgter Wägung nochmals zu waschen, zu glühen und zu wägen. Erfahrungsgemäß bedingt dies bei reinem Baryumsulfat einen Gewichtsverlust von nur $0 \cdot 005$ mg, bei Verwendung von größeren Mengen Waschwasser höchstens $0,01$ mg. Es ist aus diesen Gründen überflüssig, die Wägung des Baryumsulfatniederschlages genauer auszuführen als auf $0,005$ mg.

Bestimmung des Schwefels durch Titration in stickstoff- und halogenfreien Substanzen.

Besonders einfach gestaltet sich die Schwefelbestimmung bei stickstoff- und halogenfreien Substanzen, und es ist nur zu bedauern, daß es bisher nicht möglich war, dieses Verfahren trotz mehrfacher Versuche so auszubauen, daß es auch bei halogen- und stickstoffhaltigen Körpern anwendbar wäre. Für die Durchführung des Verfahrens ist es wichtig, daß die Perhydrollösung neutral reagiert. Meine Erfahrungen gehen dahin, daß Mercksches Perhydrol, einer frischen Flasche entnommen, gegen Methylrot als Indikator neutral reagiert. Nach mehreren Wochen und Monaten macht sich hingegen saure Reaktion geltend, und daher hat man bei Ausführung der Schwefelbestimmung durch Titration die verdünnte Perhydrollösung (1 : 5), die in das Perlenrohr aufgesaugt werden soll, vor dem Aufsaugen in dem weiten

Reagenzglase mit einer Spur neutralen Indikators (siehe Seite 102) zu versehen und mit der entsprechenden Lauge tropfenweise bis auf „Kanariengelb“ als Neutralpunkt einzustellen.

Nach erfolgter Verbrennung spült man das Rohr in der ebenfalls schon geschilderten Weise durch zwei- oder dreimaliges Füllen des Raumes, in dem sich die Perlen befinden, mit reinem Wasser aus und sammelt in diesem Falle die Waschwässer in einem Erlenmeyerkölbchen aus Jenaer Glas, worauf sofort die Titration bis zur Erreichung des Neutralpunktes = „Kanariengelb“ mit der entsprechenden Lauge erfolgen kann. Bei der Titration hat man sowie bei allen Titrationsen, die unter Verwendung von Methylrot als Indikator ausgeführt werden, zu beachten, daß dieser Indikator die Erscheinung der „Nachrötung“ zeigt. Man hat daher den Stand der Bürette erst dann abzulesen, wenn der erreichte kanariengelbe Farbenton auch noch nach zwei Minuten bestehen bleibt. Der Einfachheit und Bequemlichkeit wegen bedienen wir uns zur Ausführung der titrimetrischen Schwefelbestimmungen der bei der Mikro-Kjeldahlmethode ausführlich besprochenen $1/70$ n-NaOH-Lösung.

Einige Analysenbeispiele.

a) Halogenbestimmungen.

Tribromphenol:

$$5,040 \text{ mg} : 8,545 \text{ mg AgBr} = 72,15\% \text{ Br.}$$

$$\text{Ber.: } 72,27\% \text{ Br.}$$

Trichlordinitrobenzol:

$$6,558 \text{ mg} : 10,41 \text{ mg AgCl} = 39,27\% \text{ Cl.}$$

$$\text{Ber.: } 39,19\% \text{ Cl.}$$

2-Chloranthrachinon-5-Karbonsäure:

$$6,618 \text{ mg} : 3,34 \text{ mg AgCl} = 12,48\% \text{ Cl.}$$

$$\text{Ber.: } 12,38\% \text{ Cl.}$$

7-Chlor-1,9-Benzanthron:

$$7,739 \text{ mg} : 4,22 \text{ mg AgCl} = 13,49\% \text{ Cl.}$$

$$\text{Ber.: } 13,40\% \text{ Cl.}$$

b) Schwefelbestimmungen.

Gewichtsanalytisch:

Sulfonal:

$$6,185 \text{ mg} : 12,745 \text{ mg BaSO}_4 = 28,31\% \text{ S.}$$

$$\text{Ber.: } 28,10\% \text{ S.}$$

Trional:

$$6,148 \text{ mg} : 11,925 \text{ mg BaSO}_4 = 26,65\% \text{ S.}$$

$$\text{Ber.: } 26,48\% \text{ S.}$$

Sulfanilsäure:

$$5,680 \text{ mg} : 7,60 \text{ mg BaSO}_4 = 18,38\% \text{ S.}$$

$$\text{Ber.: } 18,25\% \text{ S.}$$

Maßanalytisch:

Sulfonal:

$$5,103 \text{ mg} : 6,27 \text{ ccm } \frac{1}{70} \text{ n-NaOH} = 28,15\% \text{ S.}$$

$$\text{Ber.: } 28,10\% \text{ S.}$$

Dithiohydrochinon : $(\text{C}_6\text{H}_4(\text{SH})_2)$:

$$5,492 \text{ mg} : 10,83 \text{ ccm } \frac{1}{70} \text{ n-NaOH} = 45,16\% \text{ S.}$$

$$\text{Ber.: } 45,11\% \text{ S.}$$

Methylmerkapto-1-di-(acetylmerkapto)-2-4-benzol

$(\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{SCH}_3 \cdot (\text{SCOCH}_3)_2)$:

$$5,363 \text{ mg} : 8,28 \text{ ccm } \frac{1}{70} \text{ n-NaOH} = 35,36\% \text{ S.}$$

$$\text{Ber.: } 35,33\% \text{ S.}$$

Die Bestimmung des Schwefels und der Halogene in kleinen Substanzmengen nach dem Prinzip von Carius.

Obwohl das früher besprochene Verfahren der Bestimmung dieser Elemente unbedingt den Vorzug verdient, so will ich hier nur der Vollständigkeit halber auch dieses Verfahrens gedenken. Das Abwägen der Substanz erfolgt in 1—1,5 mm weiten, 30 mm langen, beiderseits offenen Kapillaren. Die Wägung der leeren Kapillare sowohl wie die der mit Substanz beschickten erfolgt in horizontaler Lage auf einem Aluminiumdrahtbänkchen. Durch Aufstoßen der leeren, gewogenen Kapillare in die auf einem Uhrglas befindliche Substanz gelingt es, diese in einer Länge von 2—4 mm hineinzupressen. Wenn nötig, schiebt man mit einem streng in die Kapillare passenden Glasfaden nach, um für mehr Substanz Raum zu schaffen. Das gefüllte Ende der Kapillare wird vor der Wägung sorgfältig abgepinselt und abgewischt, damit während der Wägung kein Verlust stattfindet. Auch empfiehlt es sich dabei, das gefüllte Ende der Kapillare über den Rand der Wagschale vorragen zu lassen.

Die Zerstörung der organischen Substanz erfolgt in kleinen Bombenröhren aus Weichglas von etwa 10 mm im äußeren Durchmesser und 200 mm Länge. Diese beschickt man bei Halogenbestimmungen mit einem hanfkorngroßen Stück Silbernitrat, bei Schwefelbestimmungen mit einem ebenso großen Stück Baryumchlorid, dann mit der in der Kapillare gewogenen Substanz und endlich mit 0,5—1 ccm konzentrierter Salpetersäure, die man an der Wand herunterlaufen läßt, um etwa Hängengebliebenes herunterzuschwemmen. Durch Herstellung einer dickwandigen langen Kapillare, was bei dieser kleinen Röhrendimension besonders leicht gelingt, schließt man das offene Ende der Bombe und läßt diese Stelle in der rußenden Flamme auskühlen. Die Erhitzung kann natürlich in jedem beliebigen Bombenofen erfolgen. Für die in Rede stehenden Röhrendimensionen hat mir der schon öfter genannte Mechaniker am Innsbrucker physiologischen Institut, Franz X. Eigner, einen sehr empfehlenswerten kleinen Bombenofen gebaut. Seine Vorzüge bestehen darin, daß die erforderliche Temperatur nicht nur rasch erreicht wird, sondern nach erfolgter Zersetzung auch die Abkühlung rasch erfolgt. Ganz besonders eignet sich dieser Apparat auch zu präparativen orientierenden Versuchen in Einschlußröhren.

Nach dem Auskühlen öffnet man die Kapillare der Bombe am besten durch Abschneiden ihrer Spitze mit dem Glasmesser. Nachdem sie äußerlich sorgfältig gereinigt worden ist, schneidet man sie in zwei Dritteln ihrer Höhe mit dem Glasmesser an, wischt nochmals zur Entfernung der Glassplitter diese Stelle sorgfältig ab und berührt sie mit einem glühenden Glastropfen. Geschieht dies, während die Bombe stark schräg etwa in einer Schale liegt, so wird dadurch das Hineinfallen von Glassplittern vermieden. Das Ausspülen des abgesprengten Oberteiles nimmt man mit heißem Wasser vor, indem man ihn mit der Kapillare nach unten in den offenen Unterteil der Bombe steckt, der in einem Reagenzglasgestell dabei seinen Platz findet. Nach Entfernung des Oberteiles gießt man den Inhalt des Bombenunterteiles in eine reine Glasschale von etwa 70 ccm Inhalt und spült mit einem feinen aufwärts gerichteten Wasserstrahl das Innere desselben vollkommen aus. Mit den gebildeten Niederschlägen fällt auch die Kapillare in die Schale, die mit der reinen Platinspitzenpinzette erfaßt und sowohl innen als außen sorgfältig über der Abdampfschale in

Wasser abgespült wird. Im Notfalle hat man sich natürlich des Federchens zu bedienen.

Bei Halogenbestimmungen wird man den Niederschlag in der auf Seite 120 beschriebenen Weise mit Hilfe des Hebers und unter Benutzung der dort beschriebenen Oberflächenspannungserscheinung zwischen alkoholischen und wässrigen Lösungen auf die Filterschicht eines Filterröhrchens bringen. Bei Schwefelbestimmungen ist es notwendig, den Schaleninhalt nach Zusatz von etwas Salzsäure völlig abzdampfen und dies nach neuerlichem Salzsäurezusatz zu wiederholen, um die Salpetersäure völlig zu entfernen. Das Aufsammeln und die Wägung des Niederschlages erfolgt auch hier in der schon besprochenen Weise im Mikro-Neubauertiegel.

VII. Die mikroanalytische Bestimmung des Phosphors in organischen Substanzen.

(Bearbeitet von Dr. Hans Lieb.)

Die Ausarbeitung einer mikroanalytischen Methode zur Bestimmung des Phosphors in organischen Substanzen konnte insofern mit Aussicht auf Erfolg in Angriff genommen werden, als die Vorbedingungen für das Gelingen schon geschaffen waren. Durch v. Lorenz war ein einwandfreies Verfahren der Phosphorsäurebestimmung in Düngemitteln und Ackererden ausgearbeitet worden, das auf der direkten Wägung des Ammonium-Phosphormolybdatniederschlages beruht und von ihm als „Methode der Äthertrocknung des Ammonium-Phosphormolybdates“ bezeichnet wurde¹⁾.

Bei dieser Methode sind die Verhältnisse dadurch ganz besonders günstig, daß Niederschläge zur Wägung kommen, die das dreißigfache Gewicht des darin enthaltenen Phosphor-pentoxydes oder das achtundsechzigfache Gewicht des Phosphors haben. Die Wägung des Niederschlages hat daher niemals genauer als auf höchstens 0,05 mg zu erfolgen, da bei einer Einwage von 5 mg sogar eine Gewichts-differenz von 0,1 mg nur einen Unterschied von 0,04% im Phosphorgehalt bedingt. Wenn

¹⁾ Die landwirtschaftliche Versuchsstation (1901), S. 183—200. Referat: Zeitschrift für analytische Chemie 46 (1907), S. 192. Ausführliche Beschreibung: Zeitschrift für analytische Chemie 51 (1912), S. 161.