

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 dieselben 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, Kalzium, Baryum und Kobalt wurde in meinem Innsbrucker Institut im Verein mit Herrn Privatdozenten Dr. Johann Dubsy 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, die dadurch in schwache Rotglut versetzt wurde. Nach 10—15 Minuten wurde vorsichtig in den abgekühlten Tiegel hineingesehen, ob schon alle Schwefelsäure entfernt sei. Im letzteren Falle erfolgt die endgültige Verbrennung der abgeschiedenen Kohle durch vorsichtiges Erhitzen der Platinunterlage, auf der das Tiegelchen steht, 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 Ammoniumkarbonat 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 Exsikkator gesetzt, an der Wage auf einen zweiten Kupferblock zwecks

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—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. Sernagiotto aus Bologna in meiner Gegenwart mit der kleinsten Einwaage, 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.

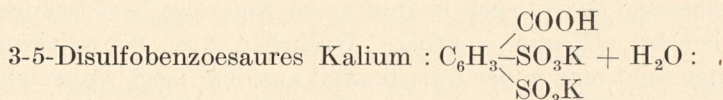
Größere Schwierigkeiten bereitet die Bestimmung des Bleis, falls man das Abrauchen mit Schwefelsäure allein im Mikroplatintiegel besorgen will; denn in diesem Falle kommt es leicht durch die abgeschiedene Kohle an den trocken werdenden Stellen zur Reduktion, was unvermeidlicherweise einen Verlust und 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 anschickt. 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 Porzellantiegelchen durch Glühen die restlose Zerstörung

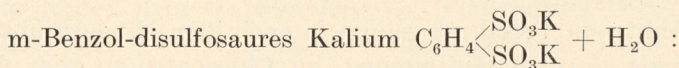
alles Organischen herbeiführt und das Chrom als Chromoxyd gewogen. Diese Bestimmungen sind insofern etwas langwierig, als die Abkühlungsdauer dieser Tiegelchen bis zur erreichten Gewichtskonstanz mindestens eine halbe Stunde beträgt.

Einige Beispiele:

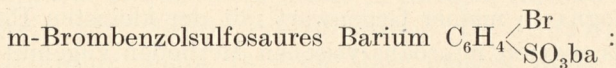
$$1,097 \text{ mg NaCl} : 1,332 \text{ Na}_2\text{SO}_4 = 39,32\% \text{ Na gef.} \\ 39,34\% \text{ Na ber.}$$



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



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



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

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