

schlag aus ammoniakalischer Kobaltosulfatlösung mit Stickoxyd, in Wasser schwer löslich, leicht löslich in verdünnten Mineralsäuren mit Ausnahme von Salpetersäure (Oxoniumsalzbildung?). Mit concentrirter SO_4H_2 entsteht quantitativ N_2O . — Sulfat: $\text{Co}_2(\text{N}_2\text{O}_2)(\text{NH}_3)_{10}(\text{SO}_4)_3$. Aus dem ersten Sulfat durch Entwässern im Vacuum über Schwefelsäure. — Schwefelsäurenitratverbindung: $\text{Co}_2(\text{N}_2\text{O}_2)(\text{NH}_3)_{10}(\text{NO}_3)_4 + \text{H}_2\text{SO}_4^1)$. Aus der verdünnt schwefelsauren Lösung des ersten Sulfates gefällt mit verdünnter Salpetersäure in hellrothen Krystallflütern. Eine ähnliche Fällung entsteht mit Ueberchlorsäure.

Ueber diese Arbeit, die sich auch auf Versuche mit Kohlenoxyd erstreckt, wird bald ausführlich berichtet werden.

367. W. Nernst und E. H. Riesenfeld: Ueber quantitative Gewichtsanalyse mit sehr kleinen Substanzmengen.

[Aus dem Göttinger Universitätsinstitut für physikalische Chemie.]

(Eingegangen am 19. Juni 1903.)

Gelegentlich von Dampfdichtbestimmungen bei sehr hohen Temperaturen sah sich der Eine von uns²⁾ genöthigt, sehr kleine Substanzmengen mit einer Genauigkeit von mindestens 1 pCt. zu wägen; da die hierzu von ihm construirte Waage sich gut bewährte, so wurden die im Nachfolgenden beschriebenen Versuche gemacht, die gleiche Waage zur quantitativen Analyse unter Benutzung von nur nach Milligrammen oder Zehntel davon zählenden Substanzmengen zu verwenden, d. h. eine quantitative Mikroanalyse auszuarbeiten. Es liess sich vorhersehen, dass mit dem Vortheil sehr geringer Substanzmengen auch eine gewaltige Zeitersparniss gegenüber dem Arbeiten in der üblichen Weise verbunden sein würde. Natürlich musste wenigstens zunächst eine gewisse Einbusse an procentischer Genauigkeit mit in den Kauf genommen werden; immerhin zeigen die nachfolgenden Messungen, dass auch mit den bisher benutzten Mitteln sich für viele Zwecke hinreichend exact arbeiten lässt.

Mikrowaagen sind bereits von Warburg und Ihmori³⁾ und neuerdings von Salvioni⁴⁾ benutzt worden; vielleicht empfiehlt sich für

¹⁾ Siehe Note 2 auf S. 2085.

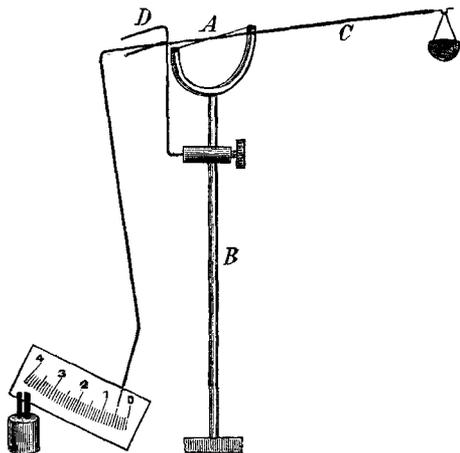
²⁾ W. Nernst, Göttinger Nachrichten 1903.

³⁾ Wied. Ann. 27, 481 [1886].

⁴⁾ E. Salvioni, Accad. Pelcritana, Messina 1901; vergl. auch die inzwischen erschienene Arbeit von F. Giesen, Drude's Ann. 10, 830 [1903].

die hier befolgten Zwecke die neue Waage durch ihre Einfachheit und leichte Handhabung.

Die Waage gleicht im Aeusseren einer Torsionswaage. Ein sehr feiner, etwa 5 cm langer Quarzfaden *A* (vergl. Figur) ist zwischen den Zinken einer mit Stiel 16 cm hohen, vertical stehenden Messinggabel *B* horizontal eingespannt. Quer darauf liegt die als Waagebalken dienende, 30 cm lange Glascapillare *C* von etwa 0.5 mm Dicke, die mittels Wasserglas an dem Quarzfaden befestigt ist. An ihrem kürzeren, etwa 9 cm langen Hebelarm ist ein Platinhäkchen eingeschmolzen, an dem die Waagschale aufgehängt werden kann. Der lange



Hebelarm ist rechtwinklig nach unten gebogen und läuft in einen sehr feinen Zeiger aus, der über einer Glasscala (ein Scalenthail = 0.5 cm) spielt, welche in $\frac{1}{2}$ mm getheilt und gut versilbert ist. Durch Beobachtung mit einem Fernrohr gelingt es bei geeigneter Beleuchtung leicht, noch $\frac{1}{20}$ dieser Theilstriche zu schätzen. Als Anschlag dient die Messinggabel *D*. Auf dem linken Waagearm ist ein Platinreiter mit Wasserglas befestigt, welcher der Waagschale das Gegengewicht zu halten hat. Die Form des Reiters ist derart gewählt, dass er durch sein Untergewicht der Waage die nöthige Stabilität verleiht, jedoch ihre Empfindlichkeit nicht mehr, als für die betreffende Messung erwünscht ist, herabsetzt. Das Waageschälchen wiegt einschliesslich des angeschweissten Aufhänge drahtes etwa 20 Milligramm und besteht aus Platin. Und zwar dient zum Abwägen kleiner Kryställchen oder Auflegen der Gewichte eine runde Scheibe von 0.8 cm Durchmesser aus 0.015 mm dicker Platinfolie, zur Ausführung chemischer Reactionen ein kleines Tiegelchen, das aus einem ebenso grossen Stücke der gleichen Folie gestanzt ist. Die Waage befindet sich in einem Glaskasten, der auf einem mittels dreier Stellschrauben horizontal aufstellbaren Holzbrette ruht. Durch Reguliren dieser Schrauben gelingt es leicht, die Waage auf den Nullpunkt der Scala einzustellen.

Aichung der Waage. Für die Aichung der Waage, bezugsweise für die Prüfung, wie weit ihre Ausschläge der Belastung proportional sind, wurde ein 0.1 mm dicker Platindraht in fünf möglichst gleiche

Stückchen zerschnitten, von denen jedes einzelne etwa ein Milligramm wiegen sollte. Die Summe der fünf Gewichte wurde auf einer gewöhnlichen Analysenwaage mit dem Reiter eines Normalgewichtssatzes verglichen.

Eine vorläufige Messung ergab im Mai 1902: 5.53 mg. Eine sehr exacte Messung (Mittel aus 7 Umkehrpunkten, 1 mg = 5.5 Scalentheile) im November 1902 zeigte:

eine Waagenseite	5.535 mg
andere »	5.537 »
	Mittel 5.536 mg

Durch wiederholte Messung der Ausschläge der einzelnen Reiterchen auf der Quarzfadenwaage wurde ihr Gewicht möglichst exact zu ermitteln versucht, und zwar wog:

Gewicht No. 1	1.124 mg	Gewicht No. 4	1.104 mg
» » 2	1.113 »	» » 5	1.112 »
» » 3	1.084 »		

Diese Gewichte wurden im Anfang und gegen Ende der Untersuchung auf der Quarzfadenwaage mit einander verglichen und zeigten:

Gewicht No.	24. Februar	6. März
1	2.97 Scalentheile	2.94 Scalentheile
2	2.92 »	2.92 »
4	2.90 »	2.88 »
5	2.94 »	2.92 »

Hieraus berechnet sich:

24. Februar	4.453 mg = 11.73 Scalentheile; 1 Scalentheil = 0.3796 mg
6. März	4.453 » = 11.66 » : 1 » = 0.3819 »

Wie wir später sehen, spielt die Empfindlichkeit der Waage direct in unseren Messungen keine Rolle, es handelt sich nur darum, zu zeigen, dass sie im Verlaufe einer einzelnen Bestimmung constant bleibt. Und das ist, wie obige Zahlen beweisen, durchaus der Fall.

Anders ist es mit der Lage des Nullpunktes, der sich öfters ein wenig verschiebt. Derselbe musste daher zur Sicherheit vor und nach jeder einzelnen Messung abgelesen werden; er variierte während einer Reihe von Wägungen übrigens meistens in einer nicht merklichen Weise.

Um die Proportionalität der Waage zu prüfen, hatte man sie vor der definitiven Aufstellung mit 1—3 mg belastet und ihre Empfindlichkeit bei jeder Belastung verglichen:

No.	Gewicht mg	Ausschlag Scalentheile	Empfindlichkeit $\frac{\text{mg}}{\text{Scalentheile}}$
1	1.124	2.99	0.3758
1 + 4	2.228	5.91	0.3770
1 + 4 + 5	3.340	8.88	0.3761
1 + 5	2.236	5.94	0.3764

Die Abweichungen von der Proportionalität sind also im Mittel kleiner als 0.2 pCt. und damit ist die Brauchbarkeit der Waage für die im Folgenden ausgeführten Analysen bewiesen.

Ausführung der Wägung. Bei der geringen Festigkeit des Quarzfadens und der kleinen Dimensionirung des Waageschälchens ist es unmöglich, dasselbe zu belasten oder entlasten, ohne es vorher vom Waagebalken abzuheben. Auch ist es recht schwer, mittels einer Pinzette das Schälchen abzunehmen oder aufzusetzen, ohne dass durch einen geringen Seitenstoss der Quarzfaden reisst. Dagegen gelingt dieses leicht mit Glasspiegelchen von etwa 2 qcm Grösse, auf denen die Platinschälchen so sicher stehen, dass man bequem mit ihnen hantiren kann. Bei der Wägung selbst ist noch darauf zu achten, dass der Waagekasten sorgfältig geschlossen ist, da der geringste Luftzug die Waage nicht zur Ruhe kommen lässt.

Analyse von Kalkspath.

Als Beispiel für die mit Mikroanalysen erzielbare Genauigkeit sei zunächst die Bestimmung des Kohlensäuregehaltes von reinem isländischem Doppelpath angeführt. Ein im Exsiccator getrocknetes Kryställchen wurde im Waageschälchen gewogen, alsdann das Schälchen durch einen kräftigen Bunsen-Brenner zur hellen Weissgluth erhitzt. Hierbei wurde das Schälchen zuerst mit einem Platindeckel bedeckt, um das Fortspringen des decrepirenden Krystalls zu verhindern. Später wurde der Deckel entfernt, damit die letzten Reste der Kohlensäure vertrieben würden. Sodann wurde das Schälchen wiederum auf die Waage gebracht. Auf diese Weise wurden bei einer Analyse folgende Werthe erhalten:

Ruhelage	vorher 2.80 Scalentheile, nachher 2.80 Scalentheile.		
Carbonat	7.37 Scalentheile,	7.36 Scalentheile,	Mittel 7.365 Scalentheile.
Oxyd	5.37	» 5.36	» 5.365

Hieraus berechnet sich der Kohlensäuregehalt zu $\frac{2.000}{4.365} = 43.80$ pCt.

Zwei andere Analysen ergaben

Ruhelage	2.81 Scalentheile,	2.81 Scalentheile.
Carbonat	8.77	» 8.808
Oxyd	6.168	» 6.18

Kohlensäure 43.66 pCt. und 43.81 pCt.,

was mit dem theoretischen Werth (43.96 pCt.) innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmt.

Auch hier wurde jede einzelne Wägung zweimal gemacht, die angegebenen Zahlen geben den Mittelwerth aus beiden.

Um in diesen wie in allen folgenden Angaben die Scalentheile in Milligramme umzurechnen, hat man dieselben mit der Empfindlichkeit der Waage, also 0.380, zu multipliciren.

Atomgewichte seltener Erden.

In ganz ähnlicher Weise wurde eine Methode zur Bestimmung der Atomgewichte der seltenen Erden und zwar des Yttriums, Erbiums und Ytterbiums ausgearbeitet, bei denen nur sehr kleine Mengen des ganz reinen Materials zur Analyse verwandt werden durften.

Zu diesem Zwecke wurden die Oxyde der zu untersuchenden Erden in einem kleinen Platintiegel von etwa $\frac{1}{4}$ ccm Inhalt in einem Tropfen concentrirter Salzsäure gelöst und darauf mit einem Ueberschuss von Schwefelsäure (etwa 2 Tropfen der concentrirten Säure) abgeraucht, bis die letzten Säuredämpfe vertrieben waren. 1—2 mg des so gewonnenen Sulfates wurden auf die Waagschale gebracht und auf derselben etwa 10 Minuten in einem Luftbade bei schwacher Rothgluth getrocknet¹⁾. Das Luftbad besteht aus einem Messingcylinder von 3 cm Durchmesser und Höhe. In demselben befinden sich zwei Bohrungen, die eine für das Thermometer, in die zweite wird die Waagschale gesenkt. Letztere ist mit einem Mantel aus Platinfolie ausgekleidet, um eine Verunreinigung der Substanz durch abfallende Oxydtheilchen zu verhindern. An einem Platindrahte kann das Schälchen in die Bohrung hineingesenkt, und diese alsdann durch ein Platinscheibchen bedeckt werden.

Da die Sulfate der seltenen Erden stark hygroskopisch sind, wurde das Waageschälchen an einem genau gemessenen Zeitpunkte aus dem Luftbade auf die Waage gebracht, und in regelmässigen Zwischenräumen alle $\frac{1}{2}$ Minute das Gewicht ermittelt. Die Abkühlung erfolgt in Folge der geringen Wärmecapacität des Schälchens fast momentan. Das wahre Gewicht konnte daher durch Extrapolation der gefundenen Werthe auf den Zeitanfangspunkt erhalten werden. Diese Correction betrug übrigens nur 0.01—0.02 Scalentheile.

Durch Erhitzen auf einer kleinen freien Bunsen-Flamme bis zur hellen Weissgluth wurde das Sulfat in's Oxyd verwandelt. Schon nach 1—2 Minuten wird das Gewicht constant, und da die Oxyde nur unmerklich hygroskopisch sind, so braucht bei dieser Wägung obige Vorsichtsmaassregel nicht angewendet zu werden.

Die absolute Empfindlichkeit der Waage spielt auch bei diesen Wägungen direct keine Rolle. Das Atomgewicht ergibt sich aus dem Verhältniss der für das Oxyd und das Sulfat gefundenen Ausschläge. Nenne ich diese a und b, so ist, da die Erden dreiwertig sind, das Atomgewicht

$$A = \frac{a}{b-a} \cdot 120 - 24$$

¹⁾ Vergl. dazu G. Krüss, Zeitschr. für anorgan. Chem. 3, 44 [1893].

Die Yttrium- und Erbium-Präparate verdanken wir der Güte des Hrn. Professors Cleve. Das Erstere sollte rein, das Zweite durch Erden geringeren Atomgewichtes etwas verunreinigt sein. Es wurde gefunden

Yttrium	1. Analyse	2. Analyse
Ruhelage	0.07 Scalentheile,	0.05 Scalentheile
Sulfat	2.255 »	2.89 »
Oxyd	1.125 »	1.42 »
Atomgewicht	88.0	87.8

Dieses stimmt mit dem theoretischen Werthe (89) innerhalb der Versuchsfehler überein.

Die angegebenen Zahlen wurden auch hier wie in allen folgenden Bestimmungen als Mittelwerthe zweier Wägungen erhalten.

Erbium	1. Analyse	2. Analyse
Ruhelage	0.085 Scalentheile,	0.06 Scalentheile
Sulfat	3.795 »	6.36 »
Oxyd	2.335 »	3.90 »
Atomgewicht	161.0	163.3

Hier ist der gefundene Werth wahrscheinlich in Folge geringer Verunreinigungen etwas kleiner als der theoretische (166).

Frau Astrid Cleve-Euler hatte die Liebenswürdigkeit, uns einige Gramme ihres auf's Sorgfältigste gereinigten Ytterbiums zur Verfügung zu stellen, dessen Atomgewicht sie zu 173.11¹⁾ ermittelt hatte. Wir fanden mit dem gleichen Präparat

Ytterbium	1. Analyse	2. Analyse
Ruhelage	0.045 Scalentheile;	0.07 Scalentheile
Sulfat	6.46 »	6.525 »
Oxyd	4.045 »	4.08 »
Atomgewicht	174.8	172.8

Ein gewisses praktisches Interesse bietet auch die Ermittlung des Atomgewichtes von Gemischen seltener Erden, so wie man sie gewöhnlich im Handel zu beziehen pflegt. Es wurde daher als Beispiel ein Gemisch untersucht, das von Dr. G. P. Drossbach & Co. in Freiberg; i. S. bezogen war, und dessen mittleres Atomgewicht Hr. Dr. Drossbach zu 145 angegeben hatte.

	1. Analyse.	2. Analyse.
Ruhelage	0.00 Scalentheile	0.00 Scalentheile
Sulfat	6.215 »	8.63 »
Oxyd	3.62 »	5.05 »
Atomgewicht	143.4 »	145.2

¹⁾ Zeitschr. für anorgan. Chem. 32, 129 [1902].

Glühverlust und Wassergehaltsbestimmung.

Ganz besonders eignet sich unsere Waage zur Ermittlung des Glühverlustes.

Es war jede einzelne Bestimmung leicht binnen 5 Minuten durchzuführen und die aus dem Mittel mehrerer Analysen erhaltene Genauigkeit war dabei eine recht befriedigende.

Als Beispiel sei zunächst die Bestimmung des Glühverlustes von Zirkonoxyd hier angeführt, bei dem durch Erhitzen auf Weissgluth die gesammte Kohlensäure vertrieben wurde.

Ruhelage 0.09.

Substanz		pCt. Glühverlust	
ungeglüht	geglüht		
8.38	7.895	5.85	
8.845	8.325	5.935	Mittel:
7.04	6.67	5.32	5.632
6.575	6.20	5.78	
7.775	7.37	5.275	

Ganz ebenso einfach liess sich der Wassergehalt eines kleinen Opalkryställchens ermitteln. Derselbe wurde zu diesem Zwecke zerkleinert, die einzelnen Krystallsplitterchen ergaben:

Ruhelage 0.065.

Substanz		pCt. H ₂ O	
ungeglüht	geglüht		
4.34	3.52	19.18	
7.505	6.07	19.27	Mittel 19.10
8.60	6.95	19.33	
7.56	6.17	18.63	

Anwendung. Fractionirte Destillation der Chloride der seltenen Erden.

Eine praktische Anwendung fand die im Vorstehenden beschriebene Methode zur Atomgewichtsbestimmung bei dem Versuche, die seltenen Erden durch fractionirte Destillation ihrer Chloride von einander zu trennen. Zu diesem Zwecke wurden etwa $\frac{1}{10}$ Gramm eines Gemisches aus Yttrium-, Erbium- und Ytterbium-Chlorid in einem Platinschiffchen in eine als Ofen dienende Platinröhre gebracht. Die Platinröhre wurde mittels eines niedrig gespannten Wechselstromes erhitzt, dessen Stärke durch Veränderung der Erregung der Dynamomaschine bequem regulirt werden konnte. Zur Temperaturmessung wurde ein Thermoelement in den Ofen gebracht.

In Folge der bei höherer Temperatur leichten Zersetzbarkeit der Chloride musste Luft- oder Wasser-Zutritt auf's Peinlichste ausge-

geschlossen werden. Die Chloride wurden daher in einem sorgfältig getrockneten Salzsäurestrom erhitzt. Bei über 800° begannen die Chloride merklich zu sublimiren, die Sublimation ging sehr glatt von Statten. Als etwa die Hälfte der Substanz fortsublimirt war, wurde die Erhitzung unterbrochen und Destillat wie Rückstand in der beschriebenen Weise auf ihr Atomgewicht untersucht. Dabei ergab ein beliebig herausgegriffener Versuch:

	Atomgewicht
Ausgangsproduct	101, 100
Destillat	103, 97
Rückstand	99, 101.

Andere Versuche bei 1000° und 1200° gaben etwa die gleichen Werthe. Die Dampfdrucke der Chloride des Yttriums, Erbiums und Ytterbiums scheinen also einander so lage zu liegen, dass eine Trennung derselben durch fractionirte Destillation ausgeschlossen erscheint.

Durch die angeführten Beispiele glauben wir den Beweis geführt zu haben, dass man im Stande ist, an Substanzmengen von 1—2 Milligramm und weniger quantitative Gewichtsanalysen mit einer für viele praktische Zwecke durchaus hinreichenden Genauigkeit auszuführen. Abgesehen von der hierdurch gewonnenen grossen Zeitersparniss dürfte die Methode in allen denjenigen Fällen von besonderem Werthe sein, in denen, wie beim Arbeiten mit seltenen Erden oder radioactiven Substanzen, häufig nur kleine Quantitäten zur Verfügung stehen¹⁾.

Göttingen, Institut für physikalische Chemie, März 1903.

¹⁾ Nach Abschluss der obigen Arbeit veranlasste ich die Firma Spindler & Hoyer zu Göttingen, unsere Waage auf eine instrumentell vollkommnere und dabei bequem transportable Form zu bringen, welche Aufgabe unter Mithülfe meines Institutsmechanikers Schlüter in höchst befriedigender Weise gelöst wurde. Das Modell, das ich auf dem internationalen Congress in Berlin demonstirte, hat eine gefällige Form und besitzt vor allem eine Arretirung, die das Abnehmen und Aufsetzen des Platinschälchens sehr erleichtert, wie ich durch zahlreiche Wägungen mich überzeugte. Genannte Firma liefert die Waage für ca. 70 Mk. W. N.