

## 17. O. Brill: Ueber einige Erfahrungen beim Gebrauch der Mikrowaage für Analysen.

[Aus dem Göttinger Universitätsinstitut für physikalische Chemie.]

(Eingegangen am 17. December 1904.)

Auf Veranlassung von Hrn. Prof. Nernst habe ich die Verwendbarkeit der Nernst'schen Mikrowaage<sup>1)</sup> für analytische Zwecke näher geprüft und möchte im Folgenden über meine Erfahrungen kurz berichten.

Zunächst zeigte es sich, dass gewisse Vorsichtsmaassregeln beim Wägen nicht ausser Acht gelassen werden dürfen. Da nun inzwischen auf mehreren Seiten Untersuchungen mit Hülfe dieser Waage ausgeführt werden — ich verweise nur auf die Arbeit von E. Jänicke »Ueber die quantitative Bestimmung sehr geringer Quecksilbermengen im Harn«<sup>2)</sup> —, und da andererseits die Unkenntniss oder Nichtbeachtung dieser Bedingungen der häufigeren Verwendung der Waage in der analytischen Praxis hindernd im Wege stehen könnte, so schien es von Wichtigkeit, diese Arbeitsregeln, sowie gewisse kleine Vorsichtsmaassregeln bei der Construction der Waage, die sich als wünschenswerth erwiesen, mitzuthellen.

Die Waage, mit der ich arbeitete, war in der l. c. beschriebenen Form von Spindler & Hoyer in Göttingen bezogen und hatte eine Empfindlichkeit (Ausschlag pro Milligramm Belastung) von 24.80 Scalentheilen, wobei die Scalentheile einen Abstand von 0.5 mm hatten. Von diesen Scalentheilen liessen sich mit Hülfe eines guten Fernrohres noch  $\frac{1}{20}$  genau schätzen, sodass, da immer das Mittel aus 3 Beobachtungen genommen wurde, der wahrscheinliche Fehler einer Ablesung<sup>3)</sup> nur 0.02 Scalentheile betrug, also ca. 0.001 mg.

Zunächst zeigten einige Versuche, dass die Waage ihrer Wirkungsweise nach eine Zeigerwaage ist und, wie schon Nernst<sup>4)</sup> hervorgehoben hat, nur im Aeusseren einer Torsionswaage gleicht. Die Torsionswirkung des dünnen Quarzfadens kommt wenig oder gar nicht in Betracht. Die Empfindlichkeit ergab sich demnach auch wie bei jeder Zeigerwaage abhängig von der Belastung; aber wenn man nur kleine Winkel, also kleine Ausschläge verwendet, so ist die Proportionalität der Waage, die in ähnlicher Weise wie bei Nernst und

<sup>1)</sup> Diese Berichte 36, 2086 [1903].

<sup>2)</sup> Zeitschr. für analyt. Chem. 1904, 547.

<sup>3)</sup> Kohlrausch, Prakt. Physik, S. 2.

<sup>4)</sup> Nachr. der k. Ges. der Wissensch. Göttingen 1903, 2. Heft; Zeitschr. für Elektrochem. 1903, 622.

Riesenfeld<sup>1)</sup> bestimmt wurde, eine genügend gute. Man darf also die Spiegelscala nicht zu lang wählen, und es ist vortheilhaft, nicht über grössere Winkel als ca.  $15^\circ$ , was bei der gewöhnlichen Ausführung der Waage etwa 80—100 Theilstrichen entspricht, zu beobachten. Die Genauigkeit beträgt bei dieser Grenze etwa  $\frac{1}{5000}$ , was für die meisten Analysen genügt<sup>2)</sup>, wie übrigens auch die weiter unten folgenden Beispiele zeigen dürften.

Bei Beginn der Arbeiten mit der Mikrowaage zeigte sich, als zunächst die Versuche von Nernst und Riesenfeld wiederholt wurden, bald eine Inconstanz des Nullpunktes, d. h. der Gleichgewichtslage bei angehängtem Schälchen. Ich führe einige der beobachteten Zahlen in Scalentheilen an:

19.70	20.30
19.65	20.15
19.40	19.80
20.20	

Diese Veränderungen schienen vorerst unerklärlich; aber nach vielen und zeitraubenden Versuchen zeigte es sich, dass sie von dem (nach der ursprünglichen Vorschrift zur Kittung des Glas- und Quarz-Fadens verwendeten) Wasserglas herrührten, dessen Hygroskopicität sich in dem ziemlich feuchten Raum, in welchem gearbeitet wurde, so stark geltend gemacht hatte. Es wurde demnach das Wasserglas entfernt und die betreffenden Stellen mit Siegelack gekittet<sup>3)</sup>. Nachdem nun weitere kleinere Ursachen der Veränderung der Nullpunktlage beseitigt wurden, vor allem für eine sichere Aufstellung der Waage gesorgt worden war, war die Constanz der Ruhelage eine vollkommene, wie sich aus den folgenden Zahlen, die einer mehr-tägigen Versuchsreihe entnommen sind, ergibt:

8.25	8.25
8.25	8.25
8.20	8.20.

Hier möchte ich noch bemerken, dass sehr darauf geachtet werden muss, dass die Aufhängehaken aus Platin für das Reitergewicht wie für das Waageschälchen sehr exact gearbeitet und sehr scharf sein müssen, damit die Hebelarme stets die gleichen bleiben. Auch muss das Platinschälchen so aufgehängt werden, dass es vollkommen

<sup>1)</sup> loc. cit., S. 2008.

<sup>2)</sup> Die Genauigkeit einer von den gebräuchlichen analytischen Waagen wäre, in gleicher Weise berechnet, bei einer Einwaage von 0.6 g ca.  $\frac{1}{6000}$ .

<sup>3)</sup> Noch vortheilhafter ist Celluloidkitt, da nach den Versuchen von Ihmori (Wied. Ann. 31, 1007) auch Siegelack messbare Mengen von Wasser aus der Luft anzieht.

freihängt, sodass in jeder Lage der Schwerpunkt vertical unter den Aufhängepunkt kommt, was bei einiger Vorsicht leicht gelingt. Die Platinschälchen selbst wurden aus einem 0.015 mm starken Platinblech möglichst tief gestanzt, um darin auch mit Flüssigkeiten arbeiten zu können, und wogen ca. 18 mg.

Ich möchte nun noch einige einfache Analysen mittheilen, wie sie zum Zwecke der Erprobung der Waage ausgeführt wurden. Analysen, die mit weiteren Operationen wie Filtration etc. verbunden sind, wird man ja in der Regel nicht mit so kleinen Mengen anstellen können. Dass aber für Analysen einfacher Art als: Bestimmung von Glühverlusten (von  $\text{CO}_2$ , von  $\text{N}_2\text{O}_5$ ), von Asche- oder Wasser-Gehalt, da wo es sich um rasches Arbeiten handelt oder wo wenig Substanz vorhanden ist, die Waage recht gute Dienste leistet, mag aus folgenden Zahlen hervorgehen:

Bestimmung von  $\text{CO}_2$ .

Kalkspath. Verwendet wurden bei jedem Versuch ca. 1—2 mg eines sehr reinen isländischen Doppelspaths.

angewandte Menge $\text{CaCO}_3$	Glüh-rückstand	$\text{CO}_2$	Procent $\text{CO}_2$
56.40	31.75	24.65	43.70
52.60	29.55	23.05	43.82
36.15	20.25	15.90	43.98
31.40	17.55	13.85	44.11
24.10	13.45	10.65	44.19
39.80	22.35	17.45	43.84
	gefunden	Mittelwerth	43.94
		berechnet	43.96

In dieser Tabelle wie in den folgenden sind die Zahlen in Scalentheilen angegeben; denn da nur die Verhältnisswerthe in Betracht kommen, kann eine Umrechnung in Milligramm entfallen.

Bestimmung von  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . Diese Substanz wurde lufttrocken verwendet, dann auf ca.  $300^\circ$  erhitzt, wobei sie alles Krystallwasser verlor und wieder gewogen:

angewandte Menge	nach dem Erhitzen	Procent $\text{H}_2\text{O}$
84.80	41.75	50.77
66.80	32.55	51.27
65.75	32.15	51.10
76.90	37.65	51.04
	im Mittel	51.05
	berechnet	51.15

### Versuch einer Atomgewichtsbestimmung des Thoriums.

Dieser Versuch wurde mit einem vorzüglich reinen Präparat von Thoracetylaceton unternommen, das ich der Liebenswürdigkeit von Hrn. Dr. W. Biltz verdanke, der bereits an anderem Orte<sup>1)</sup> darauf hingewiesen hat, dass es mit Hilfe der Nernst'schen Waage gelingen könnte, seine Versuche, die in gleicher Richtung gingen, genauer zu wiederholen. Durch Verglühen des Präparates nach Befeuchten mit einem Tropfen Schwefelsäure in einem kleinen elektrischen Ofen und Wägung als  $\text{ThO}_2$  sollte das Atomgewicht bestimmt werden. Durch Extrapoliren der Gewichtsbestimmung auf die Abkühlungszeit Null<sup>2)</sup> konnte die Hauptfehlerquelle jener Versuche, die Absorption von Luft und  $\text{CO}_2$  am  $\text{ThO}_2$  vermieden werden. Immerhin konnte, vielleicht auch wegen geringfügiger Verflüchtigung, nicht die für exacte Atomgewichtsbestimmungen nothwendige grosse Genauigkeit und Uebereinstimmung erreicht werden, und ich führe die erhaltenen Zahlen nur als weiteres Beispiel von Analysen mit Hilfe der Mikrowaage an:

Substanz	$\text{ThO}_2$	Procente $\text{ThO}_2$
80.70	34.30	42.50
90.40	38.55	42.64
58.25	24.60	42.23
66.60	28.50	42.79
75.25	31.85	42.33
	im Mittel	42.50
ber. für $\text{Th}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_4$		42.07

Besonders vortheilhaft dürfte sich die Anwendung der Nernst'schen Mikrowaage da gestalten, wo es sich, wie z. B. häufig bei Constitutionsbestimmungen von organischen Verbindungen, darum handelt, mit möglichst wenig Substanz genaue Analysen auszuführen. Verwendet man zur Identificirung solcher Substanzen Kupfer-, Calcium- oder Zink-Salze für Säuren oder Platindoppelsalze für Basen, wie es oft der Fall ist, so kann man die Analyse mit 2—3 mg in wenigen Minuten ausführen und zwar wie die folgenden Zahlen zeigen mögen, mit hinreichender Genauigkeit.

Das Veraschen muss dabei sehr vorsichtig hoch über einer sehr niedrig geschraubten Bunsen-Flamme geschehen, da man sonst durch Flammengase sehr leicht Verluste erleidet, die bei den kleinen angewandten Substanzmengen natürlich leicht grössere Fehler ergeben würden. Man kann sehr leicht diese Fehlerquelle ganz ausschalten,

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 331, 358.

<sup>2)</sup> Vergl. Nernst und Riesenfeld, loc. cit., S. 2090.

wenn man einen kleinen elektrischen Ofen<sup>1)</sup> verwendet, in den man das Platintiegelchen mittels eines geeigneten Stativs bringt, wie das bei den folgenden Messungen in den mit \* bezeichneten Fällen geschehen ist. Wenn man mit einem solchen Ofen arbeitet, ist auch der Zusatz von 2—3 Tropfen concentrirter Schwefelsäure beim Veraschen überflüssig. Ich führe auch hier einige Analysen als Beispiele an:

Zinklactat,  $\text{Zn}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  (Merck), ein sehr reines Präparat.

angewandte Substanz	nach dem Erhitzen auf 160°	nach dem Glühen	Procente H <sub>2</sub> O	Procente Zn O
54.65	—	15.15	—	27.72
*70.90	58.10	—	18.06	—
*67.15	55.15	18.50	17.87	27.55
*70.40	57.45	19.35	18.39	27.49
71.45	58.30	19.55	18.40	27.37
60.55	49.65	16.50	18.00	27.25
	gefunden Mittelwerth berechnet		18.14	27.47
			18.17	27.36

Zu bemerken wäre, dass die Zahlen der zweiten Columne, in gleicher Weise wie oben beschrieben, durch Extrapolation der jede halbe Minute gemessenen Gewichtsmenge auf die Abkühlungszeit Null erhalten wurden, da das wasserfreie Zinklactat sehr stark hygroscopisch ist.

Z. B. wurden beim 2. Versuch dieser Reihe folgende Ausschläge nach dem Erhitzen auf 160° beobachtet:

1	Min. nach dem Entfernen aus dem Ofen:	58.40
1½	» » » » » » » :	58.55
2	» » » » » » » :	58.70
2½	» » » » » » » :	58.80

Durch Extrapolation ergibt sich als Gewicht der Substanz im Moment des Herausnehmens aus dem Ofen . . . . . 58.10.

Platinammoniumchlorid (Merck). Diese Substanz wurde nach scharfem Trocknen bei 150° wasserfrei erhalten und so zur Analyse verwendet:

angewandt	Glührückstand	Procente Pt
*76.20	33.45	43.89
*83.10	36.45	43.87
*69.65	30.40	43.65
56.10	24.70	44.03
69.90	30.75	43.99
	gefunden Mittel	43.88
	berechnet $[\text{Pt}(\text{NH}_4)_2\text{Cl}_6]$	43.86

<sup>1)</sup> Beschrieben von Nernst, Zeitschr. für Elektrochemie 7, 253.

Platindoppelchlorid von Trimethylaminoterpen,  
 $[C_{10}H_{15}.N(CH_3)_3Cl]_2PtCl_4$ . Verwendet wurde ein sehr reines Präparat vom  
 Schmp. 208°. <sup>1)</sup>)

angewandte Substanz	Glüh- rückstand	Procente Platin
35.40	8.60	24.29
49.35	12.10	24.52
65.10	16.10	24.73
48.55	11.85	24.41
37.00	9.10	24.59
gefunden Mittel		24.51
berechnet		24.47

Gerade diese Substanzen lassen sich durch Verbrennen in einer kleinen Bunsen-Flamme sehr rasch, in wenigen Minuten analysiren, und man verbraucht für diese Identificirung nur 2—3 mg Substanz.

Zum Schlusse möchte ich noch kurz die Punkte zusammenfassen, auf die beim Ankauf der Mikrowaage für sehr genaues Arbeiten geachtet werden muss:

1. Die Aufstellung der Waage muss möglichst störungsfrei geschehen, keinesfalls auf Holz; vielleicht wird es sich auch empfehlen, den Boden des Waagekastens aus Glas oder Schiefer zu verfertigen. Ferner dürfen beim Oeffnen und Schliessen des Waagekastens keine Spannungen im Material entstehen.

2. Die Aufhängehaken des Reitergewichtes wie des Waageschälchens müssen sehr scharf gebogen sein; Schälchen und Reiter frei hängen; die Constanz des Nullpunktes muss vor dem Arbeiten mit der Waage sorgfältig geprüft werden.

3. Für die einzelnen Kittstellen an der Waage ist Wasserglas wegen seiner hygroskopischen Eigenschaften weniger zu empfehlen; als hinreichend constante Kitte können Siegelack oder Celluloidkitt verwendet werden.

4. Der Zeiger soll in einer Entfernung von 2—3 mm vor der Scala spielen, um einerseits das Ankleben durch Adhäsion an dem Spiegelglas, und andererseits die Möglichkeit grösserer Parallaxenfehler zu vermeiden.

5. Es dürfen nur kleine Ausschläge bis zu 80 oder 100 Scalentheilen benützt werden, da nur in diesen Grenzen die Empfindlichkeit hinreichend constant ist.

<sup>1)</sup>) Pesci und Bettela, Gazz. chim. Ital. 16, 344.

Wenn diese Punkte beachtet werden, so dürfte die Mikrowaage besonders dann vorteilhaft zu verwenden sein, wenn man

a) mit Substanz sparen will oder mit geringen Substanzmengen Analysen ausführen soll (Constitutionsbestimmungen);

b) mit hygroskopischen, an der Luft rasch veränderlichen Substanzen arbeitet (Extrapolation der Wägungen);

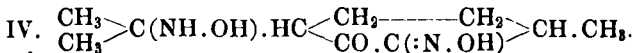
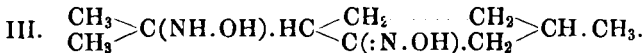
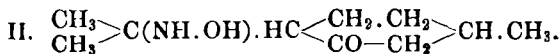
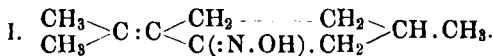
c) wenn rasches Arbeiten bei einfachen Analysen erwünscht ist;

d) wenn es sich darum handelt, genaue Temperaturen einzuhalten, was mittels eines elektrischen Ofens leicht gelingt, da das kleine Platintiegelchen in Folge seiner geringen Wärmecapacität sofort die Temperatur der Umgebung annimmt.

### 18. F. W. Semmler: Ueber die Oxime des Pulegons.

(Eingegangen am 19. December 1904; vorgetragen vom Verfasser.)

Lassen wir Hydroxylamin auf Pulegon einwirken, so können folgende 3 Fälle eintreten: 1. entweder wir erhalten das normale Oxim von der Constitution I; oder wir haben 2. das Hydroxylaminanlagerungsproduct II, oder 3. wir erhalten ein Dioxim III:



Die zweite Configuration ist die von Beckmann und Pleissner<sup>1)</sup> entdeckte. Sie hat den Schmp. 157°; Harries<sup>2)</sup> und seine Schüler haben die Constitution dieser Verbindung aufgeklärt. Was die erste Verbindung anlangt, so giebt Wallach<sup>3)</sup> an, dass er das Pulegon in ein normales, bei 118—119° schmelzendes Oxim umgewandelt habe. Auffallend ist, dass bei der Reduction dieses normalen Oxims mit Natrium und Alkohol nicht das Menthylamin entsteht, sondern Wallach spricht die entstehende Base für C<sub>10</sub>H<sub>19</sub>N an, obwohl die Analyse der freien Base mehr nach C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>N hinneigt, allerdings die Derivate für C<sub>10</sub>H<sub>19</sub>N sprechen. Jedenfalls ist die dritte Configuration, das Di-

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 262, 1. <sup>2)</sup> Diese Berichte 32, 3357 [1899].

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 289, 347.