

Maßanalytische Versuche mit kleinen Flüssigkeitsmengen

von

F. Pilch.

Aus dem Laboratorium für allgemeine Chemie an der k. k. Technischen Hochschule in Graz.

(Mit 2 Textfiguren.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 3. November 1910.)

A. Allgemeiner Teil.

Kürzlich haben Emich und Donau¹ ein Filtrierverfahren angegeben, welches die Ausführung von gewichtsanalytischen Bestimmungen mittels kleiner Substanzmengen ermöglicht; es war von Interesse zu versuchen, ob sich auch die Methoden der Maßanalyse für kleine Mengen eignen. Die in dieser Richtung von mir auf Anraten und mit Unterstützung des Herrn Prof. Emich unternommenen Versuche zeigten, daß es unter Verwendung eines besonderen Apparates bei einem Stoffaufwand von zirka 1 *mg* gelingt, Analysenergebnisse zu erhalten, deren Fehler 0·5% nicht übersteigen.

Nach dem gewöhnlichen Verfahren ist es nur sehr schwer möglich, so kleine Mengen von Titerflüssigkeiten, wie sie hier in Betracht kommen, der zu untersuchenden Probe zufließen zu lassen. Es mußte deshalb für den vorliegenden Zweck eine etwas abweichend konstruierte Bürette benutzt werden, welche folgende Form hatte:

¹ Monatshefte für Chemie, 30, 745 (1909). Vergl. auch die vorangehende Mitteilung von J. Donau.

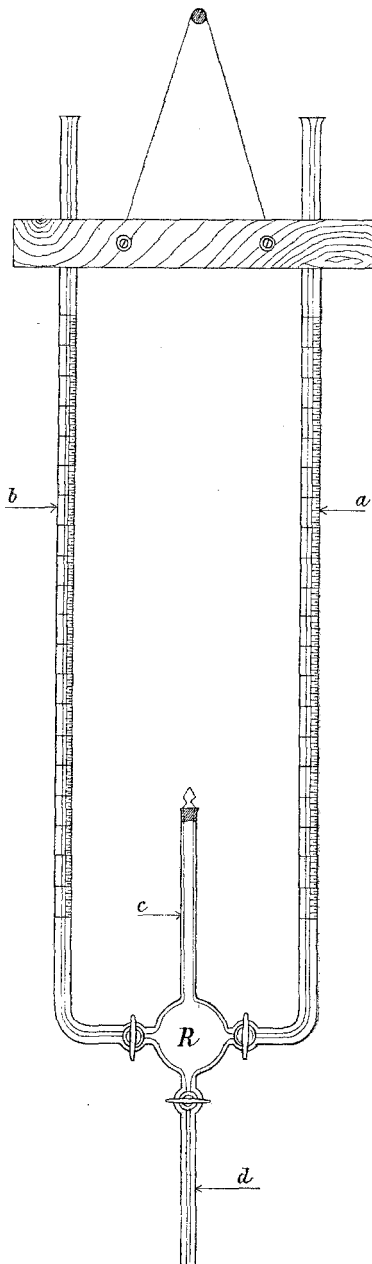


Fig. 1.

In das kugelförmige Reaktionsgefäß *R* (siehe Fig. 1), das einen Inhalt von zirka 20 cm^3 hat, münden vier Röhren. Die zwei Büretten *a* und *b* dienen zur Aufnahme der beiden in Betracht kommenden Titerflüssigkeiten, z. B. Lauge oder Säure; sie haben eine Länge von zirka 40 cm bei einer inneren Weite von $0,35\text{ cm}$. Durch die mit einem Glasstopfen verschließbare Röhre *c* wird die Probe eingebracht und in der Kugel gelöst, während durch die Röhre *d* der Inhalt der Kugel ausfließen kann. Die drei Hähne sollen möglichst nahe an der Kugel sitzen und selbstverständlich gut eingeschliffen sein; sie wurden durch eine Spur Vaseline gedichtet.

Der Apparat wird mit einer Holzleiste und einer Schnur auf einem Stativ so aufgehängt, daß er leicht herabgenommen werden kann. Beim Schütteln, das besonders für die Titration mit Jodeosin (siehe darüber später) unbedingt notwendig ist, faßt man den Apparat an der hölzernen Querleiste und an der Ausflußröhre *d*.

Jede der beiden Büretten hat einen Inhalt von 3 cm^3 ;

jeder Kubikzentimeter ist in 100 Teile geteilt, so daß es unter Vermeidung des parallaktischen Fehlers (vergl. z. B. Treadwell, Lehrbuch der analytischen Chemie, 4. Aufl., 2. B., p. 408) allenfalls unter Anwendung einer Lupe gelingt, 0·001 bis 0·002 cm^3 mit einiger Sicherheit abzuschätzen.

Die Titerflüssigkeiten — es wurden $\frac{1}{100}$ n. Lösungen verwendet — die durch Glasröhren mit ausgezogener Spitze von oben in die Büretten eingefüllt werden können, läßt man bei den Bestimmungen immer langsam ausfließen. Abgelesen wird immer erst nach erfolgter Konstanz des Meniskus. Der gleiche Vorgang wurde auch bei der Prüfung der Büretten beobachtet. Die dabei gefundenen Fehler konnten bei den zur Verwendung gelangten Büretten vernachlässigt werden.

Durch die hier getroffene Einrichtung ist es möglich, bei langsamem Öffnen der Hähne kleine Mengen, deren untere Grenze mit der Ablesegrenze zusammenfällt, in die Kugel eintreten zu lassen.

Daß der Apparat, besonders aber die beiden Büretten immer sorgfältig gereinigt werden müssen, ist selbstverständlich. Zur Reinigung diente Seifenwasser und Chromsäuremischung; auch konzentrierte Essigsäure nach dem Vorschlag von P. Dutoit¹ eignete sich sehr gut.

Zum Abwägen der zu analysierenden Substanz diente eine Nernst'sche Mikrowage, deren Empfindlichkeit 28·80 Teilstriche für 1 mg betrug. Zur Ablesung diente die von Emich und Donau² erwähnte Vorrichtung.

Es wurden alkalimetrische Bestimmungen einschließlich der Kjeldahl'schen Stickstoffbestimmung in organischen Substanzen, jodometrische Bestimmungen und Fällungsanalysen gemacht.

B. Spezieller Teil.

I. Alkalimetrie.

Hier konnte, wie Versuche ergaben, nur ein Indikator zur Anwendung gelangen, dessen Farbumschlag auch bei Gegen-

¹ Journal de chimie physique, VIII, p. 25.

² L. c.

wart von Kohlensäure scharf ist. Versuche, die Titration mit Lackmus oder Methylrot¹ als Indikator auszuführen und die Kohlensäure durch Auskochen mit einer elektrisch geheizten Platinspirale zu entfernen, ergaben deshalb keine befriedigenden Resultate, weil sich der Alkaligehalt des Glases störend bemerkbar machte. Bei Anwendung von widerstandsfähigem Glas dürfte übrigens auch dieser Weg zu guten Resultaten führen, nur müßte selbstverständlich zur Vermeidung elektrolytischer Nebenerscheinungen die Spirale mit Wechselstrom erwärmt werden. Als ein für den vorliegenden Zweck besonders geeigneter Indikator erwies sich das Jodeosin in der Form, wie es Mylius und Förster² in die analytische Praxis eingeführt haben. Nach Vorschrift wurde das gereinigte Jodeosin in einer Menge von 2 mg in einem Liter neutralem wasserhaltigen Äther gelöst. Von dieser Lösung wurden für jede Titration zirka 2 cm³ verwendet.

Versuche.

1. Titration von $\frac{1}{100}$ n. Salzsäure mit $\frac{1}{100}$ n. Natronlauge.

Säure:	Lauge:
0·600 cm ³ brauchen	0·598 cm ³
0·644 »	0·643 »
0·684 »	0·682 »
0·725 »	0·726 »

Der Farbumschlag (farblos—rosa) trat auch schon bei einem Zusatz von 0·001 bis 0·002 cm³ Lauge deutlich ein. Die Titrationen wurden in der Regel mit Lauge beendet und die für den Umschlag nötige Menge von 0·002 cm³ abgerechnet. Der Fehler bei einer einzelnen Bestimmung beträgt nach den oben angeführten Versuchen nicht mehr als 0·002 cm³; da nun 1 cm³ $\frac{1}{100}$ n. Natronlauge zirka 0·3 mg Na₂O entspricht, so ist der Fehler zirka 0·0006 mg Na₂O, d. h. von derselben Größenordnung wie die Fehler der Mikrowage.

¹ Rupp und Loose, Ber. d. Deutsch. chem. Ges., 41, 3905 (1908).

² Ber. d. Deutsch. chem. Ges., 24, 1482 (1891).

2. Titration von Natriumcarbonat mit $\frac{1}{100}$ n. Salzsäure.

40·20	Teilstriche = 1·396 mg	erforderten	2·622 cm ³	HCl = 58·20/10 Na ₂ O
37·43	» = 1·300 »	»	2·444 »	» = 58·3 »
41·69	» = 1·448 »	»	2·721 »	» = 58·3 »
				statt 58·49/10.

3. Bestimmung von Stickstoff als Ammoniak.

Um bei diesen Bestimmungen eine Beeinflussung der Ergebnisse durch den Alkaligehalt des Glases vollständig zu vermeiden, wurde zum Destillieren folgender Apparat benutzt.

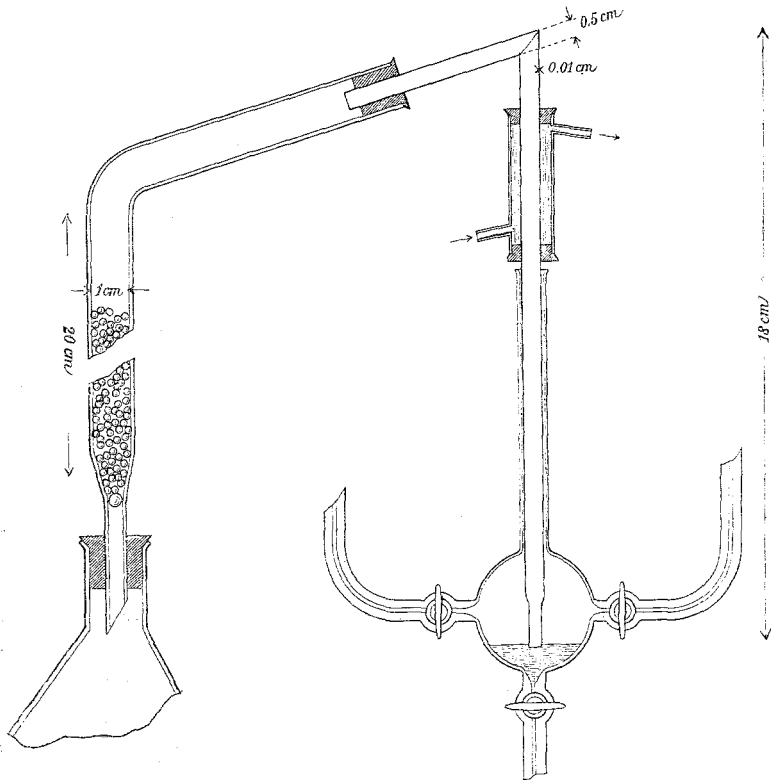


Fig. 2.

Eine unter einem stumpfen Winkel gebogene Glasröhre, die zur Hälfte mit Porzellanschrott gefüllt ist, trägt an ihrem unteren Ende ein kurzes, etwas engeres Ansatzrohr mit abgeschrägter Spitze. Das andere Ende der Röhre ist durch einen

Stopfen mit einer unter einem spitzen Winkel gebogenen Platinröhre in Verbindung, die durch einen kurzen Kühler gekühlt wird und die in die vorgelegte Säure eintaucht, welche sich in der Kugel befindet. Die Glasröhre ist gegen Wärmeverluste durch einen Wattermantel geschützt.

a) Bestimmung des Stickstoffs in Chlorammonium.

Durch Sublimieren gereinigtes Chlorammon wurde auf der Mikrowage abgewogen und in einem 100 cm^3 -Erlenmeyerkolben in zirka 15 cm^3 Wasser gelöst. Nach Zugabe von einigen Kubikzentimetern Natronlauge (1 : 6) und eines Stückchens Zink wurde der Kolben mit der Glasröhre verbunden und langsam erwärmt. Sobald zirka 10 cm^3 überdestilliert sind, ist das ganze Ammoniak übergetrieben. Es wird dann der Titrierapparat so weit gesenkt, bis die Platinröhre nicht mehr eintaucht, und diese mit 1 bis 2 Tropfen Wasser abgespült. Dann wird die Destillation unterbrochen und der Säureüberschuß mit Lauge zurücktitriert.

34·07	Teilstr.	=	1·183	mg	Chlorammon	erford.	2·211	cm ³	HCl	=	26·20	%	N
33·26	>	=	1·155	>	>	>	2·140	>	>	=	26·0	>	>
27·47	>	=	0·954	>	>	>	1·757	>	>	=	25·8	>	>
34·99	>	=	1·215	>	>	>	2·283	>	>	=	26·3	>	>
36·86	>	=	1·280	>	>	>	2·389	>	>	=	26·1	>	>
39·77	>	=	1·381	>	>	>	2·570	>	>	=	26·1	>	>
statt 26·20%													

b) Bestimmung des Stickstoffs in organischen Substanzen nach dem Verfahren von Kjeldahl.

Zu der in einem Probierröhrchen befindlichen Substanz wurde 1 cm^3 konzentrierte Schwefelsäure, ein Körnchen Kaliumsulfat und ein Tröpfchen Quecksilber gegeben. Dann wurde das schief gestellte Probierröhrchen in bekannter Weise mit einer gestielten Glaskugel verschlossen und so lang über einer kleinen Flamme erhitzt, bis die Flüssigkeit farblos geworden war, was nie länger als eine Stunde dauerte. Nach dem Abkühlen wurde der Inhalt des Röhrchens in den Kolben gespült, ferner wurden vorsichtig 10 cm^3 Natronlauge (1 : 6), ein Körnchen Zink und einige Tropfen Natriumsulfidlösung hinzugefügt und wie vorhin destilliert. Da der Stickstoffgehalt

der Reagenzien nicht vernachlässigt werden durfte, wurde er in einigen blinden Proben ermittelt und bei den Analysen berücksichtigt; er betrug im Mittel 0.015 mg .

Harnstoff.

23·24	Teilstriche	=	0·807 mg	erforderten	2·675 cm ³	HCl	=	46·40/0	N
22·23	»	=	0·772 »	»	2·556 »	»	=	46·4 »	»
21·95	»	=	0·762 »	»	2·535 »	»	=	46·6 »	»
25·26	»	=	0·877 »	»	2·937 »	»	=	46·9 »	»
19·01	»	=	0·660 »	»	2·186 »	»	=	46·4 »	»
20·22	»	=	0·702 »	»	2·330 »	»	=	46·5 »	»
statt 46·700/0 N.									

Benzidin.

47·14	Teilstriche	=	1·637 mg	erforderten	1·764 cm ³	HCl	=	15·10/0	N
51·78	»	=	1·798 »	»	1·934 »	»	=	15·1 »	»
53·65	»	=	1·863 »	»	2·033 »	»	=	15·3 »	»
50·08	»	=	1·739 »	»	1·883 »	»	=	15·2 »	»
52·59	»	=	1·826 »	»	1·972 »	»	=	15·1 »	»
50·31	»	=	1·747 »	»	1·879 »	»	=	15·1 »	»
statt 15·220/0 N.									

Thiocarbanilid.

46·14	Teilstriche	=	1·602 mg	erforderten	1·416 cm ³	HCl	=	12·40/0	N
55·38	»	=	1·923 »	»	1·676 »	»	=	12·2 »	»
54·32	»	=	1·886 »	»	1·597 »	»	=	11·9 »	»
53·51	»	=	1·858 »	»	1·620 »	»	=	12·2 »	»
51·75	»	=	1·797 »	»	1·559 »	»	=	12·1 »	»
50·46	»	=	1·752 »	»	1·522 »	»	=	12·2 »	»
statt 12·280/0 N.									

Strychnin.

53·60	Teilstriche	=	1·861 mg	erforderten	1·103 cm ³	HCl	=	8·30/0	N
56·85	»	=	1·974 »	»	1·190 »	»	=	8·4 »	»
55·73	»	=	1·935 »	»	1·141 »	»	=	8·3 »	»
52·13	»	=	1·810 »	»	1·080 »	»	=	8·4 »	»
51·55	»	=	1·790 »	»	1·060 »	»	=	8·3 »	»
55·15	»	=	1·915 »	»	1·137 »	»	=	8·3 »	»
statt 8·380/0 N.									

Guanidincarbonat.

14·67	Teilstriche	=	0·509 mg	erforderten	1·690 cm ³	HCl	=	46·50/0	N
21·01	»	=	0·729 »	»	2·427 »	»	=	46·6 »	»
21·79	»	=	0·757 »	»	2·514 »	»	=	46·5 »	»
statt 46·660/0 N.									

Dicyandiamid.

16·01 Teilstriche = 0·556 mg erforderten 2·640 cm³ HCl = 66·50/0 N
statt 66·670/0 N.

II. Jodometrie.

Um den Einfluß des Hahnfettes auf die hier verwendete 1/100 n. Jodlösung auszuschalten, wurde es durch einige Zeit mit einer Jodlösung von gleicher Konzentration behandelt. Bei Einhaltung geeigneter Bedingungen (siehe Treadwell, II, p. 502) erfordert der Umschlag ungefähr 0·002 cm³ der verwendeten Flüssigkeiten; seine Empfindlichkeit ist, wie bekannt, von der Qualität der Stärkelösung abhängig. Als sehr gut brauchbar erwies sich die nach Zulkowski¹ angefertigte wasserlösliche Stärke. Über die erreichbare Genauigkeit geben folgende Bestimmungen Auskunft:

1. Titration von 1/100 n. Jodlösung mit 1/100 n. Thiosulfatlösung.

2·775 cm ³	1/100 n. Jodlösung	erforderten	2·772 cm ³	1/100 n. Thiosulfatlösung
2·566	»	»	2·564	»
2·417	»	»	2·419	»
2·768	»	»	2·765	»

2. Titration von Arsentrioxyd.

Das durch Umkrystallisieren aus Salzsäure und darauf folgendes Sublimieren gereinigte Arsentrioxyd wurde in der »Kugel« in einigen Tropfen Lauge gelöst. Dann wurde mit Salzsäure neutralisiert und einige Kubikzentimeter 5prozentige mit Kohlensäure gesättigte Natriumbicarbonatlösung zugegeben und titriert. Der durch die vorhandene Salzmenge verursachte Mehrverbrauch² an Jodlösung wurde durch einen blinden Versuch ermittelt und betrug 0·006 cm³.

37·68 Teilstriche	=	1·308 mg	erforderten	2·630 cm ³ J	=	99·50/0 As ₂ O ₃
28·96	»	= 1·006	»	2·025	»	= 99·7
34·13	»	= 1·185	»	2·400	»	= 100·2
30·47	»	= 1·058	»	2·129	»	= 99·6
35·30	»	= 1·226	»	2·466	»	= 99·6
40·85	»	= 1·418	»	2·874	»	= 100·3

¹ Ber. d. Deutsch. chem. Ges., 13, 1395 (1880).

² Friedheim und Meyer, Zeitschr. f. anorg. Chemie, 1, 407.

III. Fällungsanalysen.

Um auch für das Gebiet der Fällungsanalysen die Verwendbarkeit des Apparates zu prüfen, wurden Chlorbestimmungen in Chlornatrium nach dem Verfahren von Volhard gemacht.

Das Chlornatrium wurde in der »Kugel« in wenig Wasser gelöst und mit einem kleinen Überschuß von $\frac{1}{100}$ n. Silbernitratlösung versetzt. Nach Zugabe von einigen Tropfen mit Salpetersäure versetzter Eisenammonalaunlösung wurde der Überschuß mit $\frac{1}{100}$ n. Rhodanammoniumlösung zurücktitriert.¹

40·31	Teilstriche	=	1·400	mg NaCl	erford.	2·380	cm ³ AgNO ₃	=	60·3%	Cl
43·71	»	=	1·518	»	»	2·595	»	=	60·6	»
41·25	»	=	1·432	»	»	2·449	»	=	60·6	»
45·98	»	=	1·597	»	»	2·721	»	=	60·4	»
statt 60·66% Cl.										

Es versteht sich von selbst, daß damit auch die Bestimmung von Halogen in organischen Substanzen ermöglicht ist.²

Durch das Vorstehende glaube ich gezeigt zu haben, daß kein prinzipielles Hindernis besteht, die Methoden der Maßanalyse auf Substanzmengen anzuwenden, deren Größe wesentlich durch den Wägungsbereich der Nernst'schen Mikrowage gegeben ist.

¹ In dem soeben erschienenen Heft der Berichte der Deutsch. chem. Ges. (43, 2613) teilt E. Ebler mit, daß er mit $\frac{1}{100}$ n. Silbernitratlösung und mit Hilfe einer Bürette, die es gestattet, $\frac{1}{100}$ cm³ abzulesen, Titrations von Bariumazid nach der Methode von Gay-Lussac ausgeführt habe.

² Emich und Donau, l. c.