

Über die quantitative Behandlung kleiner Niederschlagsmengen

von

Julius Donau.

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

(Mit 2 Textfiguren.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 19. Dezember 1912.)

In einer unlängst mitgeteilten¹ Arbeit wurde über eine Art des Fällens und Filtrierens kleiner Niederschlagsmengen berichtet, welche darin bestand, daß die feste oder flüssige Versuchsprobe in eigene Röhrchen eingewogen und dort gegebenenfalls gelöst und dann gefällt wurde. Die Filtration der geringen Niederschlagsmengen mittels der l. c. beschriebenen Filterschälchen geschah unter Beobachtung bestimmter Vorsichtsmaßregeln. Daß dabei doch Spuren des Niederschlages teils an der Wand des Röhrchens, teils auf dem benutzten Federföhnchen zurückbleiben müssen, ist einleuchtend. Die dadurch hervorgebrachten Fehler sind, wenn man es mit nicht gar zu geringen Mengen zu tun hat, nicht bedeutend, indem sie sich selten auf über $\frac{1}{2}\%$ des Resultates belaufen. Beim Arbeiten mit sehr kleinen Mengen krystallinischer Niederschläge wird man aber nicht immer befriedigende Resultate erhalten, besonders dann nicht, wenn man zur Entfernung der letzten Niederschlagsreste gezwungen war, viel Waschflüssigkeit anzuwenden.

¹ J. Donau, Monatshefte für Chemie, 32, 1115 bis 1140 (1911); vgl. auch F. Emich und J. Donau, Monatshefte für Chemie, 30, 745.

Aus diesem Grunde habe ich nach einem Ausweg gesucht und dabei einen solchen gefunden, welcher die eben erwähnte Fehlerquelle gänzlich ausschließt.

Das Prinzip des neuen Verfahrens besteht darin, daß zur Fällung nunmehr kleine Platinschälchen verwendet werden, welche man entweder für sich oder mit dem Filterschälchen zusammen vorher austariert. Nach beendetem Filtrieren, Trocknen usw. werden die verwendeten Schälchen für sich, beziehungsweise mit den Filterschälchen wieder gewogen, wodurch natürlich auch die Niederschlagsmengen, die auf den ersteren noch haften, mitgewogen werden.¹ Die vorliegenden Versuchsreihen sind mittels der Nernst'schen Mikrowage erhalten worden. Es steht jedoch außer Zweifel, daß man derartige Bestimmungen ohne weiteres auch mit einer kleinen Kuhlmann'schen Analysenwage ausführen kann. Die dabei in Kauf genommene geringere Genauigkeit des Wägens dürfte die Analysenresultate, wenn nicht gar zu geringe Stoffmengen vorliegen, wohl kaum mehr als um einige Zehntelprozente beeinflussen.

Der Zeitaufwand ist bei dieser Arbeitsweise, wie bei den meisten Mikromethoden, ein weitaus geringerer als bei den gewöhnlichen makrochemischen Bestimmungsarten. So kann man z. B. eine Chlorbestimmung, etwa in Kochsalz, bestehend in dem Einwägen, Lösen, Fällern, Waschen, Trocknen und Wägen des Chlorsilbers, in einer halben Stunde leicht zu Ende führen.

Im nachfolgenden sollen die Herstellungs- und Benützungsweise der Fällungsschälchen sowie einige damit erzielte Versuchsergebnisse mitgeteilt werden.

Bereitung der Fällungsschälchen.

Zur Herstellung dieser Schälchen dienen Platinfolien von ungefähr 0·0025 *mm* Dicke. Man wählt sich zunächst möglichst porenarme Stellen der Folie und stantzt mit einem scharfen

¹ Die Priorität für den Gedanken, auf solche Art quantitative Bestimmungen mit kleinen Substanzmengen auszuführen, kommt Herrn Dr. Donau und mir zu, und zwar hatte, beziehungsweise habe ich den Plan, die Analysen nach

Locheisen eine Anzahl Scheibchen von zwei verschiedenen Größen, etwa von 22 und 16 *mm* Durchmesser, aus. Da die Platinfolie nie porenfrei ist, so müssen zwei, nötigenfalls auch drei gleich große Scheibchen durch Zusammenschweißen vereinigt werden.¹ Vorher werden an die großen Scheibchen, welche für Schälchen bestimmt sind, die für sich gewogen werden, dünne, $1\frac{1}{2}$ bis 2 *cm* lange, etwa 1 *mm* breite Platinblechstreifchen in der bereits andernorts² mitgeteilten Weise angeschweißt. Die kleineren Scheibchen werden mit ganz kurzen derartigen Streifchen oder 0.1 *mm* dicken Platindrahtstückchen versehen, die nur zum Anfassen und Festhalten mittels einer Pinzette dienen. Man verwendet am besten eine sogenannte Schieberpinzette.

Nun wird ein Scheibchen an dem aufgeschweißten Draht oder Streifchen mit der Pinzette gefaßt, ein zweites, gleich großes Platinscheibchen genau darübergerlegt und durch Hineinhalten in eine Bunsenflamme oberflächlich angeklebt. Sodann wird mittels eines kleinen Hammers auf einem erwärmten, als Amböß dienenden Stahl- oder Eisenblock die eigentliche Verschweißung vorgenommen. Man läßt zu diesem Behufe das etwa aus einer Lötrohrspitze brennende Gas- oder besser Wasserstoffflämmchen möglichst nahe an die Oberfläche des Ambosses heranreichen, hält die Scheibchen hinein und bearbeitet sie im rotglühenden Zustande mit schwachen Hammer schlägen. Nachher überzeugt man sich von der Porenfreiheit der Scheibchen, indem man sie gegen eine starke Lichtquelle betrachtet; findet man hierbei noch eine oder die andere Öffnung, so wird in der eben beschriebenen Weise noch ein weiteres Scheibchen aufgeschweißt.

Zum Pressen von Schälchen sind zylindrische oder schwach konische Preßstempel, wie sie zur Herstellung von Wäge- oder Filterschälchen² dienen, weniger geeignet; abgesehen von dem

dem »Zentigrammverfahren« (Berl. Ber., 43, 29 [1910]) auszuführen. Die betreffenden Versuche hat im vorigen Semester Herr Dr. A. Gajšek begonnen, sie werden gegenwärtig von Herrn Dr. G. Schwarzer fortgesetzt. F. Emich.

¹ Mit den von Heraeus in Hanau neuestens hergestellten porenfreien Platinfolien sind bisher keine Versuche angestellt worden.

² J. Donau, Monatshefte für Chemie, 32, 31 bis 40.

geringen Fassungsvermögen solcher Schälchen veranlassen die vielen, bis an den Rand verlaufenden Falten durch kapillare Wirkung leicht ein Überkriechen von Flüssigkeit und Niederschlag. Dies wird bei Anwendung sehr flacher Preßstempel, etwa eines unten gut abgedrehten und ganz glatt geschmirligten Feilengriffes oder einer größeren, starken, mit einer entsprechenden Handhabe versehenen Glas- oder Metallkugel vermieden.¹ Etwaige stärkere Falten am Rande der Flachsälchen werden in der Flamme mittels Hammer und Amboß vorsichtig zusammengeschweißt.



Fig. 1 a
(zweifach vergrößert).

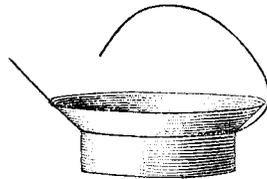


Fig. 1 b
(zweifach vergrößert).

Aus den vorstehenden Abbildungen ist die Gestalt der kleinen Schälchen sowie deren Zusammenstellung mit den Filterschälchen ersichtlich.

Das Arbeiten mit den Fällungsschälchen.

Die zu untersuchende Substanz wird direkt eingewogen und in einigen Tropfen des entsprechenden Lösungsmittels gelöst; hat man es mit einer flüssigen Probe zu tun, so werden ein oder mehrere Tropfen davon aus einem kleinen Tropf-
fläschchen auf einer entsprechend feinen Wage herausgewogen. Enthält die Flüssigkeit freie Halogene, so wird die Auflösung in Quarz- oder Porzellantiegelchen vorgenommen und die Flüssigkeit nach dem Vertreiben des Halogens in das Fällungsschälchen übergespült. Das Fällungsschälchen wird für sich oder, falls es mit den Filterschälchen zusammengewogen wurde,

¹ Das Pressen wird so vorgenommen, daß man die betreffenden Scheibchen auf eine weiche Gummiplatte legt und sie mittels des Preßstempels langsam hineindrückt; vgl. I. c.

auf diesem liegend auf ein Uhrglas oder Platinblech gestellt und auf einem Wasserbad erwärmt; um es vor Staub zu schützen, stülpt man ein Becherglas oder eine Glasschale darüber. Das Filtrieren selbst wird so vorgenommen, daß man das den Niederschlag enthaltende Schälchen, welches nicht zu voll sein darf, am angeschweißten Henkel, beziehungsweise kurzen Drähtchen mit der Schieberpinzette anfaßt und vorsichtig über das auf die Filtrierkapillare aufgelegte und bereits unter Aspiratordruck stehende Filterschälchen bringt. Hierauf läßt man nach langsamem Neigen des Fällungsgefäßes die Flüssigkeit abtropfen und spült durch Hinzuträufeln von Waschflüssigkeit den größten Teil des Niederschlages in das Filterschälchen. Die kleinen, mit den Filterschälchen austarierten Fällungsschälchen werden nach der Fällung auf dem Filterschälchen¹ belassen, mit diesem zusammen auf die Filtrierkapillare gebracht, von hier aus nach dem Festsaugen des Filterschälchens mit der Pinzette von diesem abgehoben und die Filtration, wie oben beschrieben, vorgenommen. Im allgemeinen wird man mit dieser weitaus bequemeren Art zu arbeiten auskommen und zu den großen Filterschälchen nur in jenen Fällen greifen, wo größere Flüssigkeitsmengen vorliegen.

Bei Trennungen, wo das Filtrat zu einer weiteren Bestimmung dienen soll und die Platinschälchen zu dessen Aufnahme nicht hinreichen, wird in ein Platin- oder Porzellantiegelchen filtriert und nach dem Einengen am Wasserbad ins Fällungsschälchen übergespült. Beim Arbeiten mit der kleinen Kuhlmann'schen Wage, welche die Hundertstelmilligramme noch richtig angibt, würde man, da es hier auf keine bestimmte obere Grenze der Schälchengröße ankommt, ohne weiteres in diesen das Filtrat aufsaugen und nach eventuellem Einengen fällen können.

¹ Die verwendeten Filterschälchen erhalten zum Zwecke des leichteren Filtrierens eine etwas größere Grundfläche als die i. c. beschriebenen. Man nimmt dazu Folienscheibchen von 14 bis 15 mm Durchmesser und einen zylindrischen, glatt polierten Preßstempel von etwa 9 bis 10 mm. Natürlich muß auch die Filtrierkapillare eine entsprechend große obere Fläche haben, so daß das aufgelegte Schälchen bequem Platz findet. Das Gewicht des Filterschälchens und des mitgewogenen Fällungsschälchens betrug in dem vorliegenden Falle 0.075 g, sein Platinwert (1 g Platinfolie zu 10 K gerechnet) also ungefähr 75 h.

Zahl	Ausgangssubstanz	Wägeform	Gesuchter Bestandteil	Resultat in Prozenten		Fehler im Durchschnitt	Anmerkung
				gefunden	berechnet		
	Gemisch von HgCl ₂ mit Salmiak	HgS	Hg	—	52·5	—0·1	Die Zusammensetzung des Gemisches war dem Verfasser zunächst unbekannt. Die Bestimmung wurde im großen Fällungsschälchen vorgenommen.
1	120·50	73·65	63·47	52·4			
2	107·15	65·15	56·14	52·6			
3	142·15	85·80	73·94	52·1			
5	167·45	102·05	87·90	52·5			
	As ₂ O ₃	As ₂ S ₃	As ₂ O ₃	—	100	—0·2	Die Fällung wurde im kleinen, mit dem Filterschälchen austarierten Schälchen ausgeführt.
6	96·90	120·45	96·85	99·8			
7	76·95	95·64	76·90	99·9			
8	64·15	79·50	63·93	99·7			
9	39·15	48·55	39·03	99·6			
	Fe (Blumendraht)	Fe ₂ O ₃	Fe	—	100	—0·2	Fällung wie beim Arsen; das Fällungsschälchen wird während des Erhitzens des Filterschälchens zeitweise abgehoben.
10	103·90	148·50	104·00	99·8			
11	84·45	120·60	84·42	99·9			
12	66·80	95·20	66·64	99·8			
13	57·50	82·00	57·40	99·8			
	Cu (Draht)	CuO	Cu	—	100	+0·05	Fällung wie oben in kleinen Schälchen.
14	110·90	138·55	110·67	99·8			
15	120·15	150·60	120·30	100·2			
16	67·25	84·35	67·37	100·1			
	NaCl gemischt mit K ₂ SO ₄ und KNO ₃	AgCl	Cl	—	23·7	+0·4	Fällung wie oben; die Zusammensetzung des Gemisches war zunächst unbekannt. Die etwas zu hohen Resultate deuten auf nicht vollständiges Auswaschen des AgSO ₄ hin.
17	112·30	108·75	26·90	24·0			
18	99·10	95·80	23·60	23·8			
19	113·80	110·30	27·33	24·0			
20	49·90	48·65	12·03	24·1			

Zahl	Ausgangssubstanz	Wägeform	Gesuchter Bestandteil	Resultat in Prozenten		Fehler im Durchschnitt	Anmerkung
				gefunden	berechnet		
	K_2SO_4 gemischt mit Kochsalz	$BaSO_4^*$	SO_4	—	20·4	—	Fällung der zunächst un- bekannt zusammen- gesetzten Mischung wie oben.
21	83·40	41·65	17·14	20·5			
22	50·60	25·00	10·29	20·4			
23	50·65	24·95	10·26	20·3			
24	115·60	57·25	23·56	20·4			
	Calcium- carbonat	$CaCO_3$	Ca	—	40·0	+0·05	Das gewogene $CaCO_3$ wurde durch Glühen in CaO verwand- elt, dieses in sehr verdünnter Säure gelöst und gefällt. Das getrocknete $CaCO_3$ wird nur schwach ge- glüht. Es kam das kleine Schälchen zur Anwendung.
25	152·45	152·35	61·01	40·0			
26	120·20	120·40	48·22	40·1			
27	78·56	78·70	31·51	40·1			
28	84·75	84·55	33·86	39·9			
29	94·10	94·25	37·75	40·1			

* Es hat sich gezeigt, daß die bei der Fällung von Bariumsulfat mitgerissenen Salze, die durch Waschen mit heißem Wasser nur zum Teil entfernt werden können, nach erfolgtem schwachen Glühen des Bariumsulfates schon durch ganz wenig Waschwasser beseitigt werden können. Welches von den adsorbierten Salzen im vorliegenden Falle so hartnäckig zurückgehalten wurde, ist nicht ermittelt worden. Anscheinend geht das Bariumsulfat durch Glühen in eine Modifikation von geringem Adsorptionsvermögen über.

Nach dem vorstehend beschriebenen Verfahren wurde eine größere Anzahl von Probeanalysen mit dem Verfasser zum Teil zunächst unbekanntem Stoffgehalt vorgenommen. Die Ergebnisse hiervon sind aus der anstehenden Tabelle zu ersehen. Die Zahlenangaben in den Kolonnen »Ausgangssubstanz« und »Wägungsform« bedeuten korrigierte Teilstriche der 200teiligen Skala der Nernst'schen Mikrowage. Die Empfindlichkeit der letzteren betrug $0\cdot025$ *mg* pro Teilstrich.