

Notizen zur quantitativen Mikrogewichtsanalyse

von

Julius Donau.

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

(Mit 9 Textfiguren.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. Februar 1915.)

Seit meiner letzten Veröffentlichung über die quantitative Behandlung kleiner Niederschlagsmengen¹ habe ich an der bisherigen Arbeitsweise einige Verbesserungen und Vereinfachungen angebracht und deren Anwendbarkeit und Vorteile erwiesen.

1. Zunächst wurde die früher im Gebrauch gestandene Filtrierglocke, die ursprünglich zur Filtration für qualitative Zwecke gedacht war, durch eine andere Vorrichtung ersetzt.

Der Apparat (Fig. 1) besteht aus einem ausgezogenen rechtwinklig abgelenkten Glasrohr von 3 bis 4 *cm* Durchmesser. In die weite Öffnung wird mittels eines gut passenden Gummistopfens die Filtrierkapillare eingesetzt, das abgelenkte dünne Ende der Röhre hingegen wird mit dem Dreiweghahn verbunden, der seinerseits mit der Wasserstrahlpumpe und dem Aspirator in Verbindung steht. Das Filtrat wird, wenn es nicht zu weiteren Bestimmungen dienen soll, in einem in die weite Röhre passenden Einsatzgefäß aufgefangen. Im Falle jedoch ein Filtrat noch weiter verarbeitet werden soll, wird es

¹ Monatshefte für Chemie, XXXIV, 1913, p. 553 bis 560.

gleich in dem Fällungsröhrchen (vgl. unten), das mittels eines Korkringes in das weite Filtrierrohr eingesetzt wird, aufgenommen. In besonderen Fällen wird das noch weiter zu verwendende Filtrat in einem austarierten Platinschälchen aufgefangen. Über das Einengen der Filtrate soll weiter unten das Nähere berichtet werden. Die Filtrierröhre wird natürlich entsprechend eingespannt. Der Vorteil der eben beschriebenen

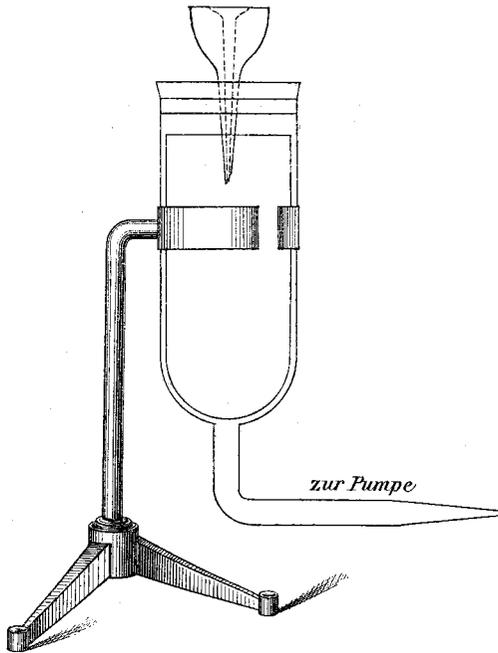


Fig. 1.

Anordnung gegenüber der Filtrierglocke liegt darin, daß die Filtrate gleich in den Fällungsröhrchen aufgefangen werden können und das Entnehmen der Filtratgefäße überhaupt sicherer vor sich gehen kann als beim Arbeiten mit der Glocke, die auf die Unterlage aufgeschliffen und daselbst mit Vaseline oder Fett noch gedichtet werden mußte. Der Hahn mit Schwanzbohrung, welcher zum Druckausgleich diente, fällt, da man es hier mit einem verhältnismäßig kleinen Raum zu tun hat, natürlich weg.

2. Desgleichen haben die seinerzeit beschriebenen¹ Fällungsröhrchen eine Veränderung erfahren. Einerseits wurden die umständlichen Schlauchverschlüsse durch feine Glasschliffe ersetzt, andererseits bekam der ausgezogene Teil oben eine Verengung; die letztere hat den Zweck, die Stöße der Flüssigkeit, die beim Einlassen von Luftblasen auftreten, abzuschwächen

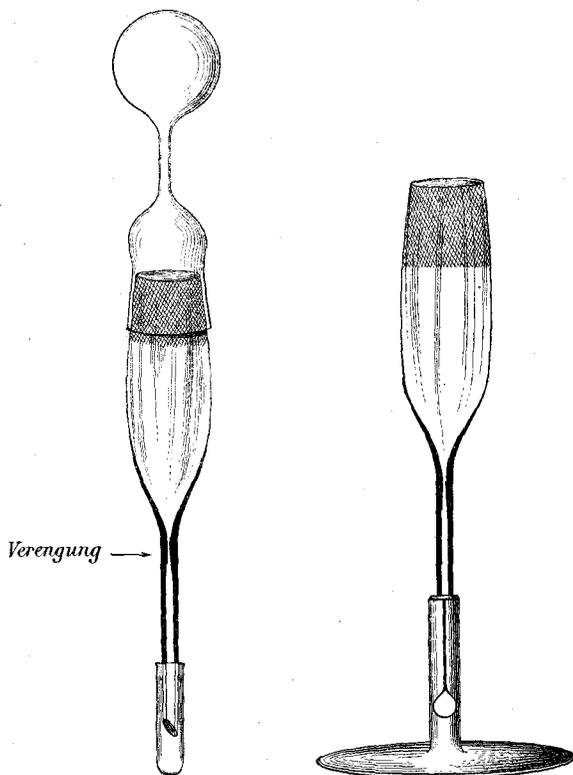


Fig. 2 A.

Fig. 2 B.

und dadurch ein zu tiefes Herabsteigen der Flüssigkeit zu verhüten. Die Glasschliffe sind außen angebracht, so daß weder Flüssigkeit noch Niederschlag mit den rauhen Glasflächen in Berührung kommen können (Fig. 2 A). Das Arbeiten mit diesen neuen Röhrchen ist ein viel sichereres und angenehmeres als mit den früher verwendeten Apparaten mit

¹ Monatshefte für Chemie, XXXII, 1911, p. 1115 bis 1139.

Gummiverschluß. Die sehr feinen Schliffe werden noch mit Vaseline oder dergleichen ganz schwach eingefettet. Die Behandlung der vorstehend beschriebenen Röhrchen ist ähnlich derjenigen der bereits l. c. beschriebenen. Beim Lufteinlassen durch den unteren engen Teil wird das dort aufgesteckte Glaskäppchen wiederholt ganz kurze Zeit (Bruchteil einer Sekunde) gelüftet, bis sich der Innendruck mit dem Luftdruck ausgeglichen hat. An der Fig. 2 B ist zu entnehmen, wie der Apparat gegebenenfalls auf einer feinen analytischen Wage austariert werden kann (vgl. unten).¹

3. Über das Einwägen fester Substanzen wurde bereits l. c. berichtet. Liegen flüssige Stoffe zur Untersuchung vor, so kommt es darauf an, entsprechende Mengen davon in das Fällungsröhrchen oder in das Platinfällungsschälchen (l. c.) möglichst ohne Verdunstungsverlust einzuwägen. Diese Wägungen werden, wenn es sich nur um wenige Zentigramme Flüssigkeit handelt, auf der kleinen Kuhlmann'schen, sonst auf der gewöhnlichen analytischen Wage vorgenommen. Beim Arbeiten mit dem Fällungsröhrchen steckt man dieses in ein kleines Stativ, das aus einem Blechscheibchen mit aufgelötetem kurzem und entsprechend weitem Röhrchen besteht und tariert auf der Wage aus. Dabei darf der obere Schliff am Röhrchen nicht eingefettet sein, weil sonst beim Aufsetzen der Kugel, welche man am besten mit einer Beinpinzette anfaßt, die überschüssige Luft nicht vollständig entweichen könnte. Man nimmt nach dem Austarieren den Kugelaufsatz vorsichtig ab, bringt mittels einer Pipette die voraussichtlich benötigte Menge von der zu untersuchenden Flüssigkeit in das Fällungsröhrchen, setzt die Kugel wieder auf und wägt.

4. Soll Flüssigkeit in das Platinfällungsschälchen eingewogen werden, so stellt man dieses unter eine kleine, auf ein Glasscheibchen gut aufgeschliffene Glasglocke (z. B. den

¹ Dieser Apparat ist vom Glasbläser leicht herzustellen und kann z. B. von der Firma Warmbrunn & Quilitz, Berlin (Heidestraße), geliefert werden. Die genannte Firma hat sich bereit erklärt, die ganze von mir herrührende Apparatur für quantitative Mikrogewichtsanalyse einschließlich der Platinfilterschälchen zu liefern. Die letzteren können wohl auch direkt von W. C. Heraeus (Hanau) bezogen werden.

Deckel eines kleinen Wägeglasses) und tariert aus. Nach dem vorsichtigen Abheben der Glocke mittels einer Pinzette bringt man die zu untersuchende Flüssigkeit wie oben in das Platinschälchen, bedeckt rasch und wägt (vgl. Fig. 3). Auf diese Art lassen sich natürlich auch hygroskopische, wie rasch verwitternde Stoffe mit befriedigender Genauigkeit wägen.

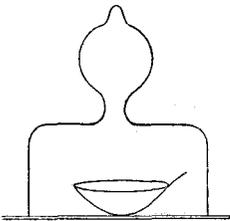


Fig. 3 (nat. Gr.).

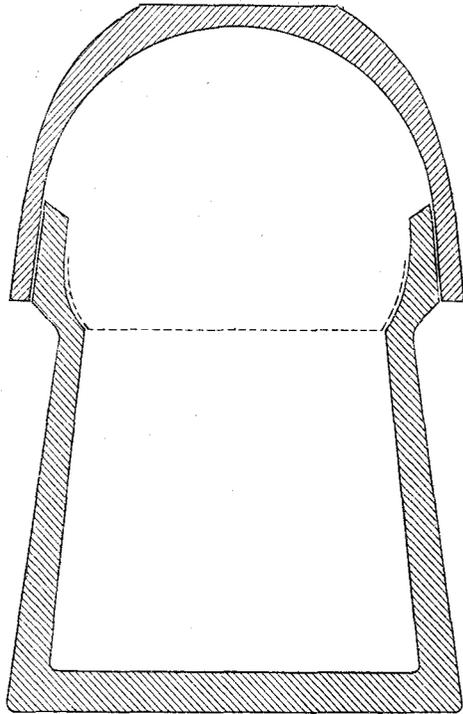


Fig. 4. Mikroexsikkator (nat. Gr.).

5. Zum Unterbringen der zur Wägung gelangenden Filterschälchen sowie zum Trocknen kleiner Substanzmengen bei gewöhnlicher Temperatur werden kleine Exsikkatoren benutzt (Fig. 4). Diese sind kleine, im Handel befindliche Kanadabalsamgläser, die mit Natronkalk oder anderem Trockenmittel beschickt werden. In den Hals der Gläser wird ein Porzellan-siebdeckel oder ein Silberdrahtnetz eingesetzt.

6. Zum Trocknen bei höheren Temperaturen dient ein nach Art des Stähler'schen Blockes ausgeführter Aluminium-

tiegel (Fig. 5). Ein seitlich oder durch den eingesetzten, etwa 4 mm starken Aluminiumdeckel hindurchgehendes Thermometer mit einer Einteilung von fünf zu fünf Graden zeigt die Temperatur an. Um den Heizblock auf die erforderliche Temperatur zu bringen, erhitzt man ihn entweder direkt in der Bunsenflamme oder man stellt ihn auf eine Heizplatte. Soll das Trocknen in einer anderen Atmosphäre als Luft vor sich gehen, so braucht man nur das betreffende Gas durch eine

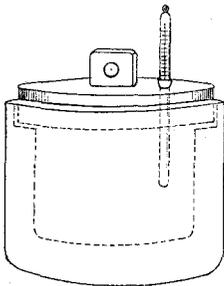


Fig. 5.

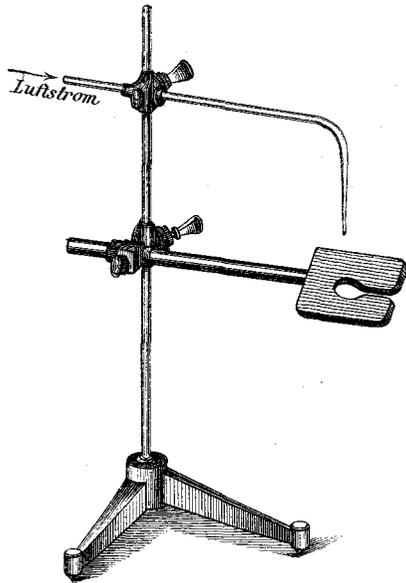


Fig. 6.

durch den Deckel oder wie beim Stähler'schen Block seitwärts eingehende Zuleitung eintreten zu lassen.

7. Zur Konzentration der Filtrate in den Fällungsröhrchen dient ein besonderer Heizapparat (Fig. 6). Als Heizplatte dient eine dicke Kupfer- oder besser Aluminiumplatte, die mit einem dicken Kupferstab verbunden und an einem Stativ auf- und ab bewegbar ist. Die Platte enthält einige konische Bohrungen, in welche die Fällungsröhrchen hineingesteckt werden. Ferner ist ein schiefes Loch gebohrt, das zur Aufnahme eines kleinen Thermometers dient (in der Figur nicht eingezeichnet). Um

die Platte zu heizen, wird der Kupferstab mittels eines Bunsenbrenners erhitzt. Zur rascheren Verdampfung der in den Fällungsröhrchen befindlichen Flüssigkeit wird von oben mittels eines gebogenen Glasrohres ein schwacher Luftstrom eingeblasen. Dadurch wird auch ein Aufwallen der heißen Flüssigkeit vermieden.

8. Zum Erwärmen von Flüssigkeiten, die sich im Platinfällungsschälchen befinden, dient ein massives Aluminiumblöckchen mit seitlich eingestecktem Thermometer (Fig. 7). In der Mitte besitzt der Block eine kleine Vertiefung, welche den Zweck hat, daß die Niederschläge, die im daraufgestellten Fällungsschälchen erzeugt werden, nicht über den Rand

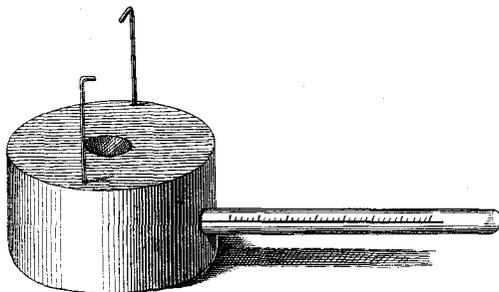


Fig. 7 (nat. Gr.).

kriechen. Die heißeste Stelle ist in diesem Falle nicht der Boden des Schälchens, sondern die Zone nahe am Rande. Außerdem steht das Schälchen über der konischen Vertiefung stabiler. Die seitlich angebrachten zwei Häkchen dienen zum Transport oder Aufhängen des Apparates.

Zum Glühen der am Platinschwammfilterschälchen befindlichen Niederschläge kann man sich an Stelle des bisher benutzten starken Platinbleches mit Vorteil eines dünnen Uhrglases von ungefähr 4 *cm* Durchmesser aus Quarzglas bedienen. Der Vorteil liegt außer in dem billigeren Preis noch in dem Umstand, daß kein Ankleben der geglühten Objekte zu befürchten ist.

9. Bisher wurden die Fällungen entweder in den Fällungsschälchen oder -röhrchen vorgenommen. Einige Versuche zeigten

nun, daß es auch möglich ist, Fällungen in einer Öse vorzunehmen und den Niederschlag quantitativ zu verwerten. Liegt eine Lösung zur Untersuchung vor, so wird ein Tropfen davon in der Weise auf einer empfindlichen analytischen Wage gewogen, daß man die in einem Wägefläschchen untergebrachte Öse zunächst austariert, dann mittels einer Pipette den Tropfen auf die Öse bringt und wägt. Liegt ein fester Stoff vor, so bringt man in die Öse einen Tropfen des entsprechenden Lösungsmittels und wägt den festen Stoff, sei es in Form eines Kryställchens oder in Pulverform von der Mikrowage in den Tropfen. Um dabei Verluste zu vermeiden, bringt man die zu wägende Substanz in ein möglichst kleines

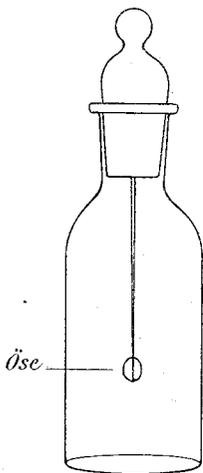


Fig. 8.

Platinschälchen mit Stiel und tariert es mit einem gewöhnlichen Wägeschälchen auf der Mikrowage aus. Nun faßt man das kleine Schälchen, welches die Substanz enthält, mit der Pinzette am Drahtfortsatz und kippt es vorsichtig unmittelbar über dem Tropfen in der Öse. Um die etwa seitwärts herabfallenden Substanzteilchen wieder mit den Schälchen zurückwägen zu können, wird während des Ausschüttens der Substanz das größere Wägeschälchen unter dem Tropfen gehalten. Die Auflösung kann durch schwaches Erwärmen ober der Zündflamme beschleunigt werden.

Nach erfolgter Lösung erwärmt man, wenn nötig, den Tropfen in der Öse und fügt das Fällungsmittel mittels einer Pipette hinzu. Zwei Tropfen davon werden in den meisten Fällen genügen. Die Öse ist durch eine Verschlingung so geformt, daß sie ungefähr vier Tropfen halten kann. Um nun den entstandenen Niederschlag abzufiltrieren, bringt man die Öse dicht ober ein austariertes, auf der Filterkapillare befindliches Filterschälchen und spült mittels einer kleinen Spritzflasche¹ den Niederschlag

¹ Als Spritzflasche für mikrochemische Zwecke eignet sich besonders eine gewöhnliche Proberöhre, weil man die Flüssigkeit jederzeit rasch erhitzen kann und mit kleineren Mengen leichter arbeitet.

herunter. Etwa noch anhaftende Teilchen lassen sich mittels einer kleinen Federfahne oder eines feinen Platindrahtes leicht entfernen.

Die Fig. 8 zeigt die am Stöpsel eines Wägefläschchens dauernd befestigte Öse, die aus Glas oder Quarz hergestellt ist.

Bisher wurden auf die genannte Art nur einige Chlor-, Schwefelsäure- und Eisenbestimmungen vorgenommen, deren Resultate im nachfolgenden zusammengestellt sind. Es ist wohl anzunehmen, daß man viele ähnliche Bestimmungen mit gleich gutem Erfolg wird ausführen können.

Ausgangssubstanz	Wägeform	Ges. Bestandteil	Resultat in Proz.		Diff.
			Gef.	Ber.	
A.					
Lösung von Kochsalz	Ag Cl	Cl			
a) 0·0432 g	0·00243 g ¹	0·00060	1·39	1·42 ²	— 0·03
b) 0·0541	0·00304	0·00075	1·39		— 0·03
c) 0·0398	0·00221	0·00055	1·38		— 0·04
B.					
Mohr'sches Salz	Fe ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃			
a) 45·12 ³	9·20		20·40	20·37	+ 0·03
b) 36·87	7·58		20·56		+ 0·19
c) 60·84	12·47		20·50		+ 0·13
C.					
Ammoniumsulfat	Ba SO ₄	SO ₄			
a) 35·63	63·16	25·98	72·9	72·7	+ 0·20
b) 21·08	37·22	15·32	72·6		— 0·10
c) 15·85	28·13	11·57	73·0		+ 0·30

¹ Die Teilstriche der Mikrowage in Grammen ausgedrückt.
² Makrochemisch ermittelt.
³ Teilstriche der Mikrowage.

Die Wägungen der Versuchsgruppe *B* und *C* wurden auf einer neuen Form der Nernstwage vorgenommen, welche

sich von der alten dadurch vorteilhaft unterscheidet, daß die Zeigerausschläge proportional sind und daß die Schwingungen durch eine Dämpfung in 6 bis 10 Sekunden zum Stillstand gebracht werden. Näheres über diese Wage kann ich, da noch einige Versuche im Gange sind, erst später berichten.
