

# Über das Mitwägen des Fällungsgefäßes bei quantitativen Mikroanalysen. Zwei auf diesem Prinzip beruhende Methoden

Von  
Erich Gartner

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

(Mit 4 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 8. Juli 1920)

## A. Allgemeines.

Die vorliegende Abhandlung gibt zwei Wege an, Ionen in geringen Substanzmengen gewichtsanalytisch zu bestimmen.

Die erste Methode beruht auf der Trennung der festen Phase von der flüssigen durch Filtration mittels eines Asbestfilters in dem zu beschreibenden Fällungsfilterröhrchen, die zweite auf der Scheidung beider Phasen durch Zentrifugalkraft in einem Spitzröhrchen. Beide Wege haben das gemeinsame Prinzip, die drei Wägungen auf der mikrochemischen Kuhlmannwage und sämtliche chemische Operationen in einem und demselben Glasgefäße auszuführen und auf diese Weise vom Verhalten der Niederschläge gegenüber den Gefäßwänden unabhängig zu sein. Das benutzte Röhrchen wird mit einem Tarafläschchen austariert; bei einer Einwage von 2 bis 15 *mg* Substanz genügen dann für alle drei notwendigen Wägungen ein Einzentigrammgewicht und der Reiter.

Über bisherige Versuche auf dem gedachten Gebiete ist folgendes zu sagen. Daß man durch Mitwägen des Fällungsgefäßes Analysenfehler verkleinern und Zeit gewinnen könne,

hat wohl Palomaa<sup>1</sup> in seiner Abhandlung »Zur Vereinfachung der Gewichtsanalyse« zuerst ausgesprochen. Er benutzt einen ziemlich komplizierten Glasapparat und kündigt auch mit Quarzgefäßen Versuche an, über welche aber noch nichts veröffentlicht worden zu sein scheint. Im Zusammenhang mit meiner zweiten Methode, bei der Niederschläge unter Anwendung der Zentrifuge in einem Spitzröhrchen gesammelt werden, erwähne ich die Arbeiten von Steinitzer<sup>2</sup> und von Rixon,<sup>3</sup> welche makroanalytische Versuche betreffen, sowie das Sammeln oder Messen kleiner Niederschlagsmengen nach Strzyzowski<sup>4</sup> und Hamburger.<sup>5</sup>

Zu mikroanalytischen Zwecken wurde Palomaa's Gedanke im Laboratorium von Prof. Emich angewendet; hierüber sind Versuche von J. Donau,<sup>6</sup> bei denen das Fällungsfilterschälchen benutzt wurde, mitgeteilt worden, während andere Versuche (von Schwarzer und Gajšek) nicht zur Veröffentlichung gelangten.<sup>7</sup> An diese letzteren Versuche knüpften die in den vorliegenden Zeilen geschilderten an.

Die Schwierigkeit der Ausarbeitung beider Methoden lag hauptsächlich darin, die nötige

### Gewichtskonstanz

der Gefäße aus verschiedenem Material, die während der Analyse der Einwirkung von Lösungen, Dämpfen oder höheren Temperaturen ausgesetzt sind, zu erreichen.

Da die angreifbare Oberfläche der beiden zu beschreibenden Apparate ziemlich groß, die Einwage dagegen klein

---

<sup>1</sup> Chem. Zentralbl., 1910, II, 1775. Original: Ann. d. finnischen Akad. d. Wissensch., Serie A 2, Nr. 5.

<sup>2</sup> Zeitschr. f. anal. Chemie, 41, p. 100 (1902).

<sup>3</sup> Chem. Zentralbl., 1919, II, p. 883. Original: Journ. Soc. Chem. Ind., 37, T. 255/6 (1918).

<sup>4</sup> Öst. Chem. Ztg., XVI, 1913, p. 123, und Chem. Zentralbl., 1912, II, 1249. Original: Schweizer Wöchenschr. f. Chemie und Pharm., 50, p. 497 bis 499.

<sup>5</sup> Bioch. Zeitschr., 71, p. 415/16; 74, p. 414; 77, p. 168; und Z. f. anal. Chemie, 56, p. 95 (1917).

<sup>6</sup> Monatsh. f. Chemie, XXXIV, p. 553.

<sup>7</sup> Vgl. Monatsh. f. Chem., XXXIV, p. 554 (1913).

ist, so können beträchtliche Fehler entstehen, wenn man nicht sehr widerstandsfähige Glassorten wählt. Im Vergleich zum Jenaer Normalglas erreichte ich mit dem Jenaer Geräteglas infolge seines höheren Bor- und geringeren Alkaligehaltes leichter die Gewichtskonstanz.

Das schwer schmelzbare, nach dem Erhitzen meist opalisierende Kaliglas der Jenaer Verbrennungsröhren wird von wässrigen Lösungen zu leicht angegriffen, besitzt aber bei höheren Temperaturen eine größere Formbeständigkeit als die erwähnten anderen Jenaer Glassorten. Folgende Tabelle I gibt die durchschnittliche Differenz der Wägungen vor und nach dem Behandeln mit den Reagenzien in Millionstelgrammen an. Die Glassorten sind in der ersten Kolonne angegeben, in der zweiten die extremen Differenzen der Gewichte des Röhrchens nach dem Abwischen mit feuchtem Flanell und Rehleder,<sup>1</sup> in der dritten nach dem Behandeln mit doppeltnormaler Salpetersäure und in der vierten nach schwachem Glühen im Tiegelofen von Heräus.

Tabelle I.

Glassorte	Reinigung nach Pregl <sup>1</sup>	2 <i>n</i> HNO <sub>3</sub>	Glühen
Jenaer Normalglas ..	+ 4 bis - 4	- 10 bis - 20	-
» Geräteglas ..	+ 4 » - 4	- 4 » - 6	-
Quarz durchsichtig .	+ 8 » - 8	- 6 » - 10	- 28 bis + 18

Daraus ergibt sich, daß das Jenaer Geräteglas für diese Zwecke das geeignetste ist. Die Inkonzanz der Wägungen mit Quarzgefäßen liegt wohl an deren elektrischen Eigenschaften.<sup>2</sup> Jedenfalls ist das Fällungsfilterröhrchen, da es eine

<sup>1</sup> Pregl, »Die quantitative organische Mikroanalyse«, 1917, p. 38.

<sup>2</sup> In der Arbeit von R. Strebinger (Öst. Chem. Ztg., 1918, XXI, p. 71) ist nur kurz erwähnt, daß die Reinigung der Gefäße nach Pregl geschieht; nichts dagegen von den elektrischen Eigenschaften des Quarzes. Nach einer liebenswürdigen Privatmitteilung, deren Veröffentlichung mir Herr Dr. Strebinger gestattete, gelangen ihm Versuche mit Quarzgefäßen nicht jedesmal und es zeigten merkwürdigerweise kürzlich benutzte neue Quarzgefäße eine große Inkonzanz des Gewichtes, deren Ursache er noch nicht ermitteln konnte.

größere Oberfläche hat als das Halogenfiltrerröhrchen von Pregl, etwas schwerer gewichtskonstant zu bekommen, ein Fehler, der aber durch eine Einwaage von ungefähr einem Zentigramm und durch vorsichtige Wahl der Glassorte bei einiger Übung sehr verkleinert werden kann, wie die untenstehenden Analysen zeigen.

### B. Das Fällungsfiltrerröhrchen.

Das benutzte Röhrchen kann man im wesentlichen durch Anblasen einer Kugel an das Filtrerröhrchen von Pregl<sup>1</sup> herstellen. Mit einem so erhaltenen Röhrchen, dem Schliff und

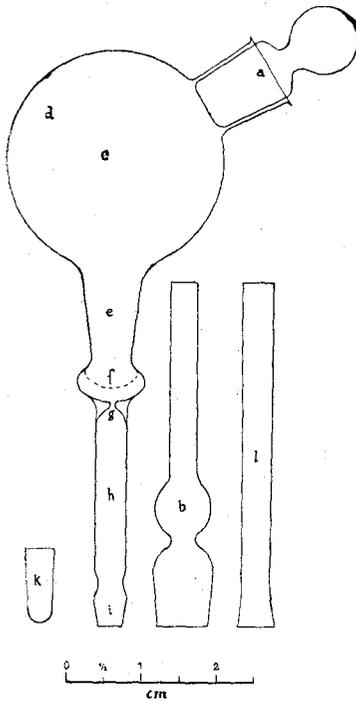


Fig. 1.

Stöpsel fehlten, konnte ich ohne weiteres einige Versuche ausführen. Ich will jedoch die nach mehreren Analysen als geeignetst befundene Form beschreiben.

In Fig. 1, die einen Schnitt durch das Fällungsfiltrerröhrchen darstellt, bedeutet *a* den Stöpsel, *b* das Luftfilter, *c* die Kugel, *d* den Fällungsraum, *e* den Kelch, *f* die Erweiterung, *g* die engste Stelle, *h* den Stiel, *i* den unteren Schliff, *k* die Schutzkappe und *l* das Ansatzrohr. Die Kugel hat einen Durchmesser von 3 cm; an einer Stelle, senkrecht zur Kugeloberfläche, ist ein 10 mm langer und 7 mm breiter Tubus mit eingeschliffenem Hohlstöpsel aufgesetzt. Die Achse des Tubus

soll mit der des Stieles einen Winkel von 120° einschließen. Die Gestalt des Kelches und der Erweiterung ist so gewählt,

<sup>1</sup> F. Pregl, l. c., p. 110, Fig. 23, neuere Form. — Glasbläser Haack in Wien, Garelligasse, hat mir einige solche Röhrchen aus Jenaer Geräteglas hergestellt.

wie es Pregl<sup>1</sup> angibt, nur ist hier der Kelch halb so lang als bei Pregl. Den anschließenden Stiel verkürzte ich um 5 cm, so daß er von der engsten Stelle an gemessen nur 3 cm lang ist. Wird er noch kürzer gemacht, so verliert das Röhrchen seine Handlichkeit. Man muß darauf dringen, daß der Glasbläser die engste Stelle nicht zu sehr trichterförmig nach unten zieht, da sonst der Asbest in den entstehenden konischen Raum durch die Saugwirkung hineingepreßt würde und das Filtrieren dann langsamer von statten ginge. Der weiteste und der engste Teil des Asbestraumes sollen nur 2 mm weit voneinander entfernt sein. Ungefähr  $\frac{1}{2}$  cm vor dem unteren Ende des Stieles ist dieser etwas verjüngt und trägt außen einen Schliff für die Schutzkappe, so daß das Röhrchen ganz verschlossen gewogen werden kann. Auf den nämlichen Schliff paßt das Ansatzrohr, das den Anschluß an die Pumpe vermittelt.

An dieser Stelle sei noch das Luftfilter erwähnt, das, mit Watte gefüllt, in den Tubus eingeschliffen ist und zum Abhalten von Staub und Flüssigkeitströpfchen dient. Durch die Anwendung des Ansatzrohres und des Luftfilters fällt jede Verunreinigung des Röhrchens mit Kork- und Kautschukteilchen weg. Das Ansatzrohr kann gegebenenfalls auch die Verbindung mit einem Gasentwicklungsapparat oder einem Gasometer herstellen. Mit einem Röhrchen aus Quarz Versuche anzustellen, war mir in der jetzigen Zeit nicht möglich. Das Gewicht des Röhrchens samt Stöpsel und Schutzkappe aus Glas beträgt 12 g. In horizontaler Lage kann man mit einer Flüssigkeitsmenge bis zu 4 cm<sup>3</sup> arbeiten.

Zur Vereinfachung der Ausdrucksweise führe ich folgende Benennungen ein: Horizontale Lage des Röhrchens, wenn Tubus und Stiel symmetrisch nach oben gerichtet sind (Fig. 2); in dieser Lage befindet es sich beim Lösen, Füllen und Erwärmen. Vertikale Lage, wenn der Stiel nach unten zeigt (Fig. 1); in dieser Stellung nimmt man die Filtration vor.

---

<sup>1</sup> »Die quantitative organische Mikroanalyse«, 1917, p. 38.

### Die Herstellung des Filterbodens

geschieht nach Pregl's Vorschriften.<sup>1</sup> Die Gewichtskonstanz des Asbestos<sup>2</sup> erreicht man am besten durch vorhergehende Reinigung mit Salzsäure und darauffolgendem kurzen Rotglühen in einem Tiegel. Vorher muß das Röhrchen, besonders die Innenfläche der Kugel, peinlichst entfettet werden, da man nur dann mit wenig Waschflüssigkeit alle Teile der Hohlkugel bespülen kann. Weil sich die engste Stelle des Röhrchens leicht verstopft, besonders wenn es nicht ganz richtig geblasen ist, kann man nach Pregl eine Platinspirale benutzen; denselben Zweck erfüllt eine von vielen feinen Löchern durchbrochene kreisförmige Platinfolie, die etwas größer als das Lumen der engsten Stelle ist und auf die man in der Mitte einen Platindraht mit Gold senkrecht anlötet. Dieser Stiel des Platinschirmchens wird durch die engste Stelle durchgesteckt und verhindert ein seitliches Verschieben des Filterbodens.

Ich fülle das Röhrchen nicht so voll mit Asbest an, wie es Pregl<sup>3</sup> tut, sondern komme mit etwa zwei Dritteln der Menge aus. Dadurch beschleunige ich den Temperatur- und Feuchtigkeitsausgleich vor der Wägung und das Filtrieren selbst, kann aber trotzdem z. B. den gefürchteten Niederschlag des oxalsauren Kalkes ohne Trübung filtrieren. Um den Asbest durch den Tubus in die Erweiterung des Kelches zu bringen, bediene ich mich einer Pinzette, eines gebogenen Glasstabes und hakenförmig gekrümmter Messingdrähte. Bei der Herstellung des Filterbodens hat man es ganz in der Hand, die Porenweite und die Asbestmenge dem zu filtrierenden Niederschlage anzupassen. Der Filterboden soll so dicht sein, daß ungefähr zwei Tropfen destillierten Wassers in der Sekunde beim leichten Ansaugen mit dem Munde durchsickern. Zu bemerken ist, daß nach der weiter unten besprochenen Waschung des Filterbodens mit Chromschwefelsäure dieser durchlässiger wird, so daß man ihn anfangs etwas fester machen kann, etwa durch starkes Saugen beim

---

<sup>1</sup> Ibid., p. 110 ff.

<sup>2</sup> Ich wandte gereinigten Goochtiegelasbest von Kahlbaum an.

<sup>3</sup> Ibid., p. 110 ff.

Füllen oder durch Drücken mit dem Glasstabe; dieselbe Wirkung kann man natürlich auch durch neuerliches Aufgießen von aufgeschlemmtem Asbest erreichen.

Die Reinigung des Röhrchens und des Filterbodens nehme ich zuerst mit heißer Chromschwefelsäure vor, dann mit heißem Wasser, heißer Salpetersäure, wieder mit heißem Wasser und schließlich mit Alkohol. Nach dem Waschen mit Salpetersäure schalte ich ein 10 Minuten langes Ausdampfen ein, indem ich Wasserdampf in das senkrecht gestellte Röhrchen durch eine feine Spitze einblase und gleichzeitig den Stiel mit der Saugleitung in Verbindung setze. Auf diese Weise werden die leichter löslichen Bestandteile der Oberfläche von Asbest und Glas entfernt, was besonders dann notwendig ist, wenn das Röhrchen vorher mit alkalischen Flüssigkeiten in Berührung war.

Will man die Gewichtskonstanz prüfen, so ist es zweckmäßig, als letzte Waschflüssigkeit diejenige zu nehmen, mit welcher der Niederschlag zuletzt gewaschen werden muß. Beim Ausspritzen bemerkt man mit der Lupe, wie viele feine Asbestfasern an den Wandungen infolge Oberflächenwirkung emporklettern; das darf kein Bedenken erregen, da ja auch diese Asbestteilchen mitgewogen werden und ich beobachtete, daß der Schliff des Tubus die Grenze dieser Bewegung ist. Beim Waschen trachtet man den Tubus nicht zu benetzen oder gar mit der Spritzflasche zu berühren.

### Das Arbeiten mit dem Fällungsfilterröhrchen.

Das Trocknen des beschickten Röhrchens kann in jedem gut wirkenden Exsikkator vorgenommen werden. Will man höhere Temperaturen dabei einhalten, so benutzt man ein kleines Trockenschränkchen;<sup>1</sup> sein Fuß und seine Heizvorrichtung sind denen des Regenerierungsblockes von Pregl<sup>2</sup> nachgeahmt. Ein beweglicher Dackelbrenner<sup>2</sup> steht unter einer Metallplatte, die den Boden eines genieteten Blechkästchens

<sup>1</sup> Bezogen aus der Werkstätte für Feinmechanik und Apparatenbau. Fr. Fuhrmann, Graz, Waltendorf, Kernstockgasse 6.

<sup>2</sup> Pregl, l. c., p. 64, Fig. 14.

bildet. Dieses hat eine Grundfläche von  $5 \times 8 \text{ cm}$ , eine Höhe von  $6 \text{ cm}$  und wird oben von einem Deckel verschlossen. Für das Luftfilter, das Thermometer und den Stiel müssen passende Öffnungen vorhanden sein. Der Stiel des Röhrchens wird beim Trocknen durch einen Blasenähler mit der Pumpe verbunden. Mittels des Dackelbrenners lassen sich Temperaturen bis zu  $130^\circ$  mit der Mikroschraube genau regulieren. Bei dieser Temperatur ist das Trocknen in 5 bis 8 Minuten erreicht. Will man höher erhitzen, so stellt man irgendeinen anderen Brenner schräg unter das Kästchen oder man verwendet den später beschriebenen Kupferblock.

Die ersten zwei Wägungen. In 2 Minuten ist das Fällungsfilterröhrchen so weit abgekühlt, daß man dessen äußere Oberfläche zur Wägung reinigen kann. Dies geschieht mit feuchtem Flanell- und Rehlederlappen in gleicher Weise, wie Pregl seine Absorptionsapparate reinigt.<sup>1</sup> Bei den Glas-

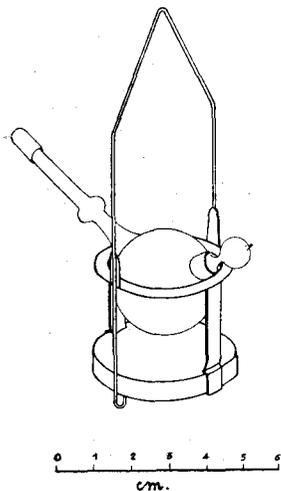


Fig. 2.

schliffen ist darauf zu achten, daß Flüssigkeitströpfchen vom feuchten Flanell nicht zwischen den Schliffstellen durch Kapillarkräfte erfaßt werden. Ich beobachtete 15 Minuten nach dem Abwischen schon Gewichtskonstanz, wenn dieselben Bedingungen eingehalten werden (Waschung, Temperatur, Trocknung, Zeit der Abkühlung usw.). Das gereinigte Röhrchen legt man in horizontaler Lage auf ein eigens hierzu verfertigtes Gestell. Dieses besteht im wesentlichen aus einem horizontal auf Füßen stehenden Wasserbadring, dessen innerer Durchmesser um  $\frac{1}{2} \text{ cm}$  größer ist als der der Kugel. Auf der

Wage wird das Fällungsfilterröhrchen am besten so befestigt, daß man es in horizontaler Lage auf einen Aluminiumring (Fig. 2) setzt und so die einzuwägende Substanz beim Ein-

<sup>1</sup> Ibid., p. 38 ff.

führen durch den Tubus nur auf den untersten Teil des Fällungsraumes zu liegen kommt. Der Aluminiumring steht mit zwei diametral liegenden Füßen auf der Wagschale, während die beiden anderen nach oben umgebogen sind und sich an die Bügel der Wagschale anlegen. Dieser Ring ist gegen ein Aluminiumblechstück austariert.

Was das Arbeiten mit der Kuhlmannwage anbelangt, so findet man im zweiten Kapitel des zitierten Buches von Pregl darüber bekanntlich Aufschluß. Um elektrische Ladungen im Wagenkasten auszugleichen, ist es beim Arbeiten mit Quarzgeräten empfehlenswert, in das Innere der Wage ein Stück Uranpechblende zu legen.

Das Lösen. Sobald sich die Substanz im Röhrchen befindet, darf dessen horizontale Lage bis zum Filtrieren nicht mehr verändert werden. Wenn beim Lösen oder Erhitzen Blasenentwicklung zu gewärtigen ist, steckt man durch den Tubus ein birnförmiges Glasrohrstück hinein, das schlecht in die Öffnung paßt, damit dazwischen Luft infolge Wärmeausdehnung oder Gasentwicklung entweichen kann.

Um die Reagenzien frei von trübenden Teilchen anzuwenden, bringt man sie (z. B. tagsvorher) in Probierröhrchen, in die man Pipetten einlegt, die so geblasen sind, daß deren Spitze den Boden des Röhrchens nicht erreicht, wenn die Pipettenkugel auf dem Rande des Probierröhrchens aufsitzt. Es ist bequem, sich mehrere solche Pipetten mit langen Stielen anzufertigen und in halbe Kubikzentimeter zu teilen. Um sicher vor Verunreinigungen durch Kork- und Kautschukteilchen zu sein, verwende ich Spritzflaschen (mit eingeschliffenen Glasstöpseln), die  $\frac{1}{4}$  l fassen und deren Spitzen nicht wie meistens, abwärts, sondern wagrecht gebogen sind; auch muß die Spitze so fein sein, daß der Strahl des kalten Wassers ungefähr 3 cm nach dem Austritt aus der Spitze in Tropfen zerfällt. Will man das Fällungsfiltrerröhrchen über freier Flamme erhitzen, so faßt man es mit dem Stiel nach oben und bewegt es schaukelnd über einer Mikroflamme. Als Luftbad eignet sich das oben beschriebene Trockenkästchen. Ist ein Erhitzen am Wasserbad notwendig, so nimmt man dessen kleinsten Ring — die Kugel soll eben noch durch-

gesteckt werden können — und feilt an zwei gegenüberliegenden Stellen je eine Kerbe für Tubus und Kelch ein. Soll länger erhitzt werden, ohne die Flüssigkeit einzuengen, so wird in das unten birnförmig zugeschmolzene Glasstück, das im Tubus steckt, ein dünnes Röhrchen hineingeschoben, durch das man Kühlwasser einleitet. Dies stellt eine Art Rückflußkühlung dar. Für stärkeres Erhitzen wende ich einen Regenerierungsblock von Pregl<sup>1</sup> an, den ich folgenderweise abänderte; die größere Rinne des Kupferblockes wird an jener Seite, an der sich nicht die Bohrung für das Thermometer befindet, am Ende halbkugelförmig ausgefeilt, so daß ungefähr die Hälfte der Glaskugel darinnen Platz hat. Ihre andere Hälfte wird von einem feinmaschigen Kupferdrahtnetz eng umschlossen, welches an der unteren Kupferplatte befestigt ist und die Wärmeleitung fördert. Ratsam ist es, den Glasapparat vor dem Trocknen und Erhitzen mit einem feuchten Flanellappen abzuwischen, da sonst vorhandene Unreinlichkeiten leicht festbrennen.

Das Eindampfen kann man auf dem Wasserbad vornehmen, wenn dessen Temperatur genügt; sonst greift man zum Trockenschrank oder Regenerierungsblock. Zur Beschleunigung bläst man filtrierte Luft durch ein fein ausgezogenes Glasrohr in den oberen Teil der Kugel. Das Eindampfen von ungefähr 3 bis 4  $cm^3$  Flüssigkeit nimmt am Wasserbad höchstens eine halbe Stunde in Anspruch. Statt in die Lösung

Gase einzuleiten, läßt man sie darüberstreichen. Zu diesem Ende setzt man das Luftfilter auf den Tubus und verbindet es mit dem Gasentwicklungsapparat; das Gas entweicht durch den Filterboden aus dem Röhrchen. Zeitweiliges Schaukeln des Apparates begünstigt die Diffusion des Gases durch die verhältnismäßig große Oberfläche der Flüssigkeit. Das

Dekantieren und Auswaschen des Niederschlages kann gleichfalls mit diesem Apparat leicht vorgenommen werden. Dem Filtrieren ziehe ich, wenn kein zwingender Grund vorhanden ist, wie merkliche Löslichkeit des Niederschlages in der Waschflüssigkeit, das Dekantieren unter

<sup>1</sup> Ibid., p. 64, Fig. 14.

Absaugen vor. Dies geht mit der weiter unten beschriebenen Absaugevorrichtung leicht vonstatten. Dabei läßt sich der Niederschlag besser auswaschen, auch kann er gegebenenfalls in der Kugel gelöst und nochmals gefällt werden. Überhaupt ist das Prinzip der doppelten Fällung in diesem Apparat

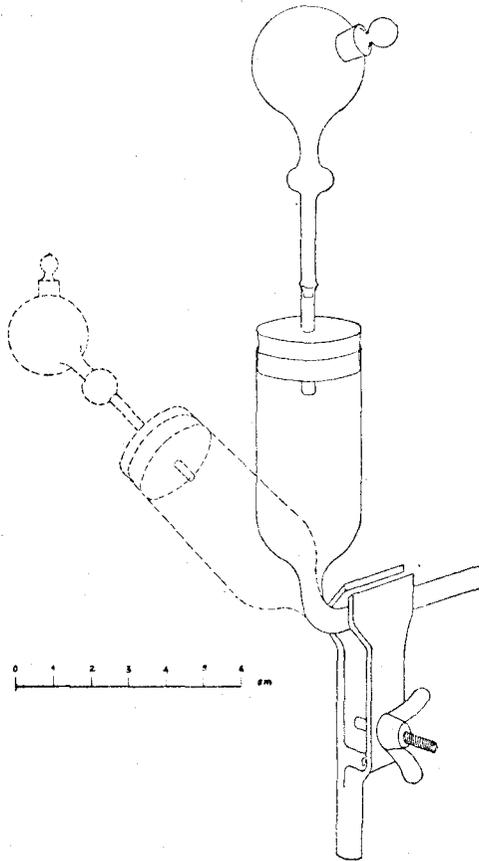


Fig. 3.

leicht und mit Erfolg anwendbar. Die Drehung des Röhrchens aus der horizontalen in die vertikale Lage muß beim Dekantieren allmählich vor sich gehen. Nach dem Dekantieren spült man die ganze Innenfläche des Röhrchens mit möglichst wenig Wasser ab. Will man heiß waschen, so hält man die Kugel über eine Mikroflamme. Auch die letzte Waschflüssigkeit kann

man abgießen, während der Niederschlag im Fällungsraum haften bleibt. Dadurch wird der Filterboden geschont, ist leichter zu reinigen und öfter verwendbar.

Das Filtrieren und der Saugapparat. Wenn ich den ganzen Niederschlag aufs Filter bringen will, so stecke ich das Röhrchen, mit dem Tubus zu mir gekehrt, in das Ansatzrohr, das mit der Saugvorrichtung verbunden ist. Beim Abspülen schreitet man von oben nach unten bis zum untersten Kelchtheile vor, wobei ein scharfer Strahl beim Spritzen nicht so gut an der Innenfläche der Kugel adhärirt als ein schwacher. Für die Herstellung des Filterbodens und für das Saugen kann jeder beliebige Saugapparat dienen. Ich arbeite mit einer Vorrichtung (Fig. 3), die bis auf einige Abänderungen im wesentlichen J. Donau in seinen »Notizen zur quantitativen Mikroanalyse«<sup>1</sup> beschreibt. Der Apparat wird leicht drehbar auf einem Stativ eingespannt, so daß er in jeder Stellung ohne Erschütterung festgeklemmt werden kann. Da man das Auffanggefäß jederzeit bequem auswechseln kann, wird die Prüfung des Filtrates und der Waschflüssigkeit sehr erleichtert.

### Analysen mit dem Fällungsfilterröhrchen.

Ich wählte solche Analysen, die möglichst verschiedene Arbeitsmethoden und verschieden geartete Niederschläge vorführen.

Die Menge der zu untersuchenden Substanz schwankt, wie schon gesagt, zwischen 2 und 15 mg.<sup>2</sup> Wenn keine widersprechenden Gründe vorhanden sind, trachte man so viel als Einwage zu nehmen, daß man bei der Wägung der Bestimmungsform mit einem Einzentigrammgewicht und dem Reiter auskommt.

Silber: Diese Analyse führt uns zum Typus eines käsigen Niederschlages und zeigt das Lösen eines Metalles im Fällungsfilterröhrchen. Ein blinder Versuch wurde hier unterlassen, da die Reinigung des Filterbodens mit verdünnter Salpetersäure und Alkohol wiederholt vorgenommen worden war, wobei das Röhrchen gewichtskonstant blieb. Silberdraht von Heräus

<sup>1</sup> Monatsh. f. Chemie, XXXVI, p. 381 (1915).

<sup>2</sup> Es wird also teils nach dem »Milli«-, teils nach dem »Zentigrammverfahren« gearbeitet. Vgl. F. Emich, B. B., 43, p. 29 (1910).

wurde in Salpetersäure gelöst, dann die Lösung abgekühlt, der Niederschlag nach Fällung mit Salzsäure dreimal mit kaltem, etwas salpetersäurehaltigem Wasser, dann mit Alkohol unter jedesmaligem Dekantieren gewaschen. Ungefähr 13 Minuten nach dem Trocknen bestimmte ich die Nullage der Wage und nach weiteren 2 Minuten das Gewicht des Fällungsfilterröhrchens. Die Prüfung, ob alles gefällt oder ausgewaschen ist, geschieht wie bei Makroanalysen. In 1 Stunde ist die ganze Bestimmung samt den Wägungen beendet; dabei bleibt während des Abkühlenlassens usw. natürlich auch Zeit für andere Arbeit.

Kalium: 1 *cg* Kalisalpeter wurde in einigen Tropfen Salzsäure gelöst und die Salpetersäure am Wasserbad verjagt. Die Fällung wurde mit Platinchlorwasserstoffsäure in bekannter Weise ausgeführt.

Quecksilber: Hier kommt das Darüberleiten eines Gases in Anwendung. Ein blinder Versuch gab eine Gewichtszunahme von 0·003 *mg*, was innerhalb der Versuchsfehlergrenzen liegt. Bei der großen Löslichkeit des Schwefelwasserstoffes in Wasser und bei der großen Oberfläche war die Fällung in 10 Minuten beendet.

Nickel: Diese Analyse ergibt die Notwendigkeit eines blinden Versuches und zeigt den Vorteil einer hochmolekularen Bestimmungsform. Der erste blinde Vorversuch ergab eine Gewichtszunahme des Röhrchens um 0·011 *mg* (vermutlich infolge Absorption des Dimethylglyoxims durch den Asbest), der zweite eine Zunahme von nur 0·002 *mg*.

Chlor: Der Gang der Analyse bringt nichts Neues.

NO<sub>3</sub>-Ion: Ich wählte diese Bestimmung, weil der hier vorkommende Niederschlag in größeren Mengen Wassers löslich ist und mit Eiswasser gekühlt werden muß. Beim ersten blinden Versuch war die Gewichtszunahme des Röhrchens 0·021 *mg*, wahrscheinlich wieder eine Absorptionserscheinung. Nach einem zweiten solchen Versuch wog das Röhrchen nur um 0·003 *mg* mehr. Wegen der Löslichkeit des Nitrons wird makrochemisch der Niederschlag nicht im Goochtiiegel filtriert, sondern im Neubauer-Platintiegel, in welchem man mit weniger Flüssigkeit auswaschen kann. Der mikrochemische Versuch zeigt, daß das Waschen des Nitrons am Asbestfilter mit 2 bis 2·5 *cm*<sup>3</sup> Flüssigkeit möglich ist. Zu bemerken ist, daß bei so kleinen Flüssigkeitsmengen das Auskrystallisieren des Niederschlages infolge der raschen Abkühlung sehr schnell erfolgt; dabei erhält man sehr feine Nadeln, die um Impfzentren in vielen schönen kugelförmigen Drusen, ähnlich den Schimmel- oder Bakterienkulturen, auskrystallisieren, jedoch die unangenehme Eigenschaft haben, an den Glaswänden emporzusteigen. Das rasche Abkühlen kann vermieden werden, wenn man die zu fallende Lösung am Mikrobrenner fast zum Sieden erhitzt und das Reagens aus der Pipette, deren bauchige Erweiterung man ebenfalls vorher erwärmt hat, im warmen Luftraum oberhalb eines Brenners zusammenfließen läßt. Dann stellt man das Röhrchen über eine warme Asbestplatte, breitet ein Seidentuch darüber und läßt langsam erkalten. Nach einer halben Stunde wird das Röhrchen in einer Porzellanschale mit Eiswasser gekühlt, mit einem Tuche umhüllt, unter

starkem Saugen filtriert und rasch mit möglichst wenig Wasser von 0° aus-  
gewaschen. Auf diese Weise erhält man schöne große Nadeln, die sich leicht  
auswaschen lassen.

**Silber neben Kupfer:** Zu einer gewogenen Menge von Silber —  
nach Stas gereinigt — fügte ich reines Kupfersulfat hinzu und bestimmte  
das Silber wie oben.

**Kalium neben Natrium:** Diese häufige Trennung führte ich mit  
ungefähr 1 *cg* Kalisalpeter und der ähnlichen Menge Kochsalzes aus. Die  
Salpetersäure muß, wie oben angegeben, vertrieben werden.

Die Resultate dieser Analysen sind aus der unten-  
folgenden Tabelle II ersichtlich.

### C. Das Schleudern.

Der Vorteil des Schleuderns liegt hauptsächlich darin,  
daß man Flüssigkeit weder umgießen noch filtrieren muß,  
wobei leicht Verluste entstehen können, die besonders beim mikrochemischen  
Arbeiten die Fehler vergrößern; ferner  
darin, daß der Niederschlag reiner er-  
halten wird als beim gewöhnlichen  
Waschen am Filter. Jedes Niederschlags-  
teilchen wird im Sedimentier-  
röhrchen mit dem Glasstabe in der  
Waschflüssigkeit aufgewirbelt und  
so viel gleichmäßiger und wirksamer  
vom Waschwasser umspült als am  
Filter. Außerdem vermeidet man  
das Wägen und Veraschen eines  
Filterpapiers, benötigt keinen  
Asbest, dessen Gewichtskonstanz  
nicht immer leicht zu erreichen  
ist und gewinnt Zeit.

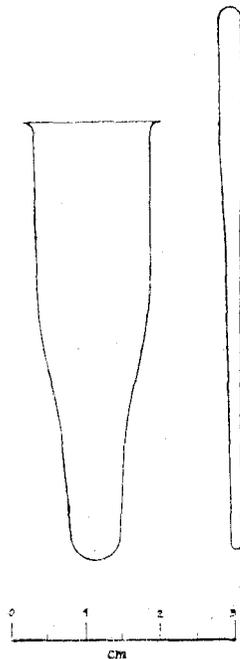


Fig. 4.

#### Das Sedimentierröhrchen

ist in Fig. 4 abgebildet und wiegt, aus  
Glas hergestellt, 4 bis 5 *g* bei einem  
Fassungsraum von 4 bis 5 *cm*<sup>3</sup>. Es ist  
notwendig, daß die Spitze des Röhrchens  
die angegebene Gestalt hat. Ein zu enges Lumen der Spitze  
beeinträchtigt das Eindampfen, Einleiten von Gasen und

Auswaschen des Sedimentes. Verjüngt sich die Spitze jedoch zu wenig, so läuft man Gefahr, den zu Boden geschleuderten Niederschlag beim Abpipettieren der Mutterlauge aufzuwirbeln. Die Umbördelung des Randes soll nicht zu stark sein, aber doch so, daß das Röhrchen nicht durchfallen kann, wenn man es in einen passenden Kupferring oder in ein Platindreieckchen hineinsteckt.

Mit dem Röhrchen wird ein hohler Glasstab mitgewogen, den man sich nach obiger Abbildung aus einem dünnwandigen engen Glasrohr herstellt. Er darf nie mit den bloßen Fingern, sondern nur mit einer reinen Schieberpinzette<sup>1</sup> angefaßt werden. Die Röhrchen liegen auf einem Gestell, ähnlich wie man sie für Federhalter benutzt.<sup>2</sup>

#### Das Arbeiten mit dem Sedimenterröhrchen.

Das Reinigen und Trocknen dieses Röhrchens wird genau so durchgeführt wie beim Fällungsfilterröhrchen. Dasselbe gilt für die Reagenzien und Spritzflaschen, für das Lösen und

Wägen. Ein U-förmig gebogener Aluminiumdraht, der flach auf der linken Wagschale liegt, verhindert während des Wägens das Herabrollen des Röhrchens von der Schale und ist mit einer Spirale derselben Drahtsorte austariert. Man faßt das Röhrchen mit einer Messingpinzette an, ähnlich einem Eprovettenhalter. Die Gabel zum Anfassen und die Haken am Wagegehänge, wie sie Pregl<sup>3</sup> empfiehlt, eignen sich für das Spitzröhrchen nicht. Auch hier erhält jedes dieser Röhrchen samt zugehörigem Stab ein mit Feinschrot gefülltes Tarafäschchen, dessen Oberfläche möglichst gleich groß sein soll mit der des zu wägenden Glaskörpers; dadurch wird die Wasserhaut auf beiden Seiten der Wage gleich schwer.

Das Erhitzen kann man entweder am Wasserbad vornehmen, indem das Spitzröhrchen in einen geeigneten Kupferring hineingesteckt wird, oder auf dem Sandbad, schräg in

<sup>1</sup> Donau, Arbeitsmethoden der Mikrochemie, p. 52, Fig. 23, oder Monatsh. f. Chemie, 32 (1911), Fig. 3, p. 1121.

<sup>2</sup> Pregl, l. c., p. 38.

<sup>3</sup> Ibid., p. 40.

gesiebten Sand gelegt. Schwer schmelzbare Röhren glüht man am besten im Heräus-Tiegelofen. Anstatt des

Einleitens von Gasen genügt wie beim Fällungsfilterröhrchen ein Darüberleiten des filtrierten Gases mittels einer knapp über dem Flüssigkeitsspiegel gehaltenen Glasrohrspitze. Durch zeitweiliges Umrühren mit dem Glasstabe kann man das Arbeiten beschleunigen. Diesen spült man natürlich jedesmal, wenn man ihn aus dem Röhrchen herausgenommen hat, mit Wasser ab und klemmt ihn samt der Schieberpinzette auf ein Stativ fest.

Das Auswaschen des Niederschlages geschieht dreibis viermal; wenn man die Mutterlauge nach dem Schleudern bis auf 10 *mm* Flüssigkeitshöhe abpipettiert hat, so ist das Verhältnis der ursprünglichen Flüssigkeitsmenge zur zurückgebliebenen jedesmal 30 : 1, d. h. nach viermaligem Waschen gleich  $30^4 : 1$  oder 810.000 : 1; mit anderen Worten, der Niederschlag ist praktisch rein, wenn man z. B. eine doppelt-normale Lösung eines Salzes vom Molekulargewicht 100 angewandt hat. Die Versuche ergaben auch beim vierten Auswaschen stets Waschflüssigkeiten von genügender Reinheit. Während des Auswaschens rührt man mit dem (von der Pinzette gehaltenen) Glasstab öfter um und entfernt diesen nach dem Abspülen mit wenig Wasser aus dem Röhrchen. Zur Trennung des ausgewaschenen Niederschlages von der Flüssigkeit bedient man sich einer

Zentrifuge. Ich benutzte eine solche mit elektrisch angetriebener Achse, die 2800 Umdrehungen in der Minute macht. Die Drehpunkte der Metallhülsen haben voneinander 11 *cm* Abstand. Die Dauer des Schleuderns richtet sich nach der Größe und nach dem spezifischen Gewichte der Niederschlagsteilchen; mehr als 2 Minuten waren bei den untenstehenden Analysen fast nie erforderlich. Die Zentrifuge soll allmählich in und außer Gang gesetzt werden, da man sonst keine ebene Sedimentoberfläche erhält.<sup>1</sup> Selbstverständlich kann man mit mehrarmigen Zentrifugen mehrere Sedimentierungen

<sup>1</sup> Hamburger, Biochem. Zeitschr., 1915, 71, p. 415, und Z. f. anal. Chemie, Bd. 56, p. 95.

gleichzeitig vornehmen und so Zeit ersparen. Das Abhebern der Flüssigkeit besorgt ein gewöhnlicher

Aspirator in Verbindung mit einer Pipette, die 6 bis 10  $cm^3$  faßt. Sie ist mittels eines Dreiweghahnes mit jenem so verbunden, daß man nach Belieben entweder saugen oder Luft in die Pipette einlassen kann. Durch Klemmen ist sie senkrecht befestigt und durch gutes seitliches Licht gegen einen passenden Hintergrund beleuchtet. Ihre Spitze ist 10  $cm$  lang ausgezogen; die Mündung darf aber nicht zu eng sein, da sonst beim Absaugen zu heftige Strömungen in der Flüssigkeit entständen, die das Sediment mitreißen könnten. Vor dem

Abpipettieren überzeugt man sich, ob die Flüssigkeit klar ist, indem man das Röhrchen im Lichtfelde gegen weißes oder schwarzes Glanzpapier betrachtet. Ist die Flüssigkeit noch trübe, so zentrifugiert man nochmals. Hierauf hebt man das Röhrchen mit einem Eprouvettenhalter gegen die eingespannte Pipette vorsichtig hinauf, so daß deren Spitze in die Flüssigkeit eintaucht und ungefähr 10  $mm$  über dem Sediment zu stehen kommt. Bei behutsamem Öffnen des Hahnes saugt der Aspirator die Flüssigkeit langsam ab. An der Außenseite der Pipette haftende Teilchen des Niederschlages, die man bei seitlicher Beleuchtung rasch wahrnimmt, müssen gleich mit wenig Wasser in das Röhrchen abgespritzt werden; war jedoch die Pipette gut entfettet und vor dem Absaugen mit Alkohol benetzt, so beobachtete ich sehr selten ein Haftbleiben von Niederschlagsteilchen. Bemerkt man beim Beleuchten der Pipette Trübungen oder Niederschlagsflocken in der Flüssigkeit — bei vorsichtigem Arbeiten leicht zu vermeiden —, so läßt man diese aus der Pipette in das Röhrchen zurücklaufen, spült mit wenig Wasser nach und schleudert von neuem.

Auf der Oberfläche der Flüssigkeit schwimmen oft auch nach dem Schleudern kleine Niederschlagsmengen, die auch durch wiederholtes Zentrifugieren infolge der Oberflächenspannung nicht zu Boden gebracht werden können. Wenn an der Pipette ein kleiner Wasser- oder Alkoholtropfen

hängt,<sup>1</sup> so fliehen beim Eintauchen der Spitze in die Flüssigkeit die schwimmenden Partikelchen von der Spitze weg gegen die Wandung des Röhrchens und bleiben, sobald das Flüssigkeitsniveau sinkt, an der Wand kleben. Bei der nächsten Waschung werden auch diese Teilchen vom Waschwasser bespült und schließlich ebenfalls mitgewogen. Durch Drehen des Hahnes läßt man die abgeheberte Flüssigkeit in ein Probierröhrchen abfließen, um sie auf ihre Reinheit zu prüfen. Wassertropfen kann man nach Belieben an der Pipettenspitze ein- und austreten lassen, indem man die Erweiterung der Pipette anbläst oder mit der Handfläche erwärmt. Ein Aufwirbeln des Niederschlages, wie es H. G. Parker<sup>2</sup> erwähnt, ist bei diesen Versuchen nicht vorgekommen.

Das Prinzip der doppelten Fällung kann auch bei dieser Methode gut angewendet werden.

Das nach dem Abhebern zurückbleibende Waschwasser wird (gegebenenfalls nach Verdrängen mit Alkohol) im Trockenschrank oder Regenerationsblock (s. o.) bei der vorgeschriebenen Temperatur entfernt.

### Analysen mit dem Sedimentröhrchen.

Auch bei dieser Methode wählte ich wieder solche Analysen, bei denen Niederschläge von verschiedenen Eigenschaften und Fällungsweisen vorkommen.

Kalium bestimmte ich nach der Perchloratmethode von Schlösing-Wense.<sup>3</sup>

Calcium: Es wurde ungefähr 1 *cg* reines  $\text{CaCO}_3$  mit verdünnter Salzsäure im schräg gehaltenen Röhrchen gelöst, erhitzt, bis die Kohlensäure entfernt war und mit etwas Ammonacetat versetzt. Nun fällte ich mit heißer Ammonoxalatlösung, kühlte langsam ab, um größere Krystalle zu erhalten; der weitere Gang der Analyse ist bekannt.

Barium wurde mit Ammonchromat gefällt.

Quecksilber: Ich löste ungefähr 7 *mg* reinen Sublimats in Wasser auf und leitete in schräger Stellung des Spitzröhrchens unter wiederholtem

<sup>1</sup> Pregl, l. c., p. 121.

<sup>2</sup> Chem. Zentralbl., 1909, II, p. 382. Orig.: Journ. Am. Chem. Soc., 31, p. 549—558.

<sup>3</sup> Z. f. angew. Chemie, 1892, p. 233.

Umrühren  $H_2S$  darüber. Vor dem Auswaschen kann man etwa mitgefällten Schwefel durch Digerieren mit einer Natriumsulfatlösung am Wasserbad lösen.

Kupfer wurde nach Reduktion mit Schwefeldioxyd als Rhodanür gefällt.

Chlor bestimmte ich in sublimiertem Chlorammonium in bekannter Weise.

$SO_4$ -Ion: Wenn man graduierte Pipetten verwendet, können bei der Fällung des Bariumsulfates die vorgeschriebenen Konzentrationen beider Lösungen leicht genau eingehalten werden.

Kalium neben Natrium: Die Bestimmung wurde ebenso wie bei der oben erwähnten Kaliumanalyse ausgeführt, nur wurden zum Kaliumsalz noch einige nichtgewogene Kryställchen eines Natriumsalzes und dementsprechend mehr Perchlorsäure zugesetzt. Die abgeheberten Flüssigkeitsmengen können quantitativ gesammelt und nach dem Einengen weiter untersucht werden.

Calcium neben Magnesium: Der Gang dieser Analyse ist analog der beschriebenen Calciumoxalatbestimmung; ich setzte nur Magnesiumchlorid und genügend Ammonoxalat hinzu.

Die Analysenresultate sind in der Tabelle III verzeichnet.

#### D. Zusammenfassung.

Die vorliegende Abhandlung gibt zwei Methoden an, nach denen Gewichtsbestimmungen von Niederschlägen bei einer Einwage 2 bis 15 *mg* mit hinreichender Genauigkeit ausgeführt werden können.

Beide Methoden erfordern außer der mikrochemischen Kuhlmannwage nur ganz einfache Apparate, die man sich gegebenenfalls selbst herstellen kann. Zum Blasen der Röhrchen eignen sich nur chemisch sehr widerstandsfähige Gläser, wie Jenaer Geräteglas.

In beiden Fällen benötigt man für die gesamte Analyse ein einziges Glasgefäß. Für jede Analyse genügen daher, wie bei einer Rückstandsbestimmung, drei Wägungen (leeres Gefäß, Gefäß mit Substanz und Gefäß mit Bestimmungsform). Bei der ersten Wägung tariert man das leere Röhrchen gegen ein mit Feinschrot gefülltes Fläschchen aus, so daß diese Tara um etwa 1 bis 2 *mg* leichter wird als das Röhrchen selbst. Die Gewichtsbestimmung des leeren Gefäßes nimmt man dann lediglich mit dieser Tara und dem Reiter vor.

Hierauf wägt man in dieses Gefäß so viel von der zu untersuchenden Probe ein, daß man weder von der Einwage noch später von der Bestimmungsform mehr als 1·8 *mg* erhält. Es sind also zu sämtlichen drei Wägungen keine anderen Gewichtsstücke notwendig als die Tara, ein Einzentigrammgewicht und der Reiter. Natürlich kann auch (vgl. die Beleganalysen) mit größeren Mengen gearbeitet werden.

Beide Wege haben den Vorteil, daß infolge des Mitwägens des Fällungsgefäßes ein Haftenbleiben des Niederschlages an den Gefäßwänden keinen Fehler verursachen kann.

Bei der ersten Methode verwendet man ein modifiziertes Filtrerröhrchen von Pregl, an dem eine Kugel mit einem Tubus angeblasen ist. In diesem Röhrchen wird die Substanz gewogen, gelöst und gefällt, hierauf durch die Asbesteinlage filtriert, der Niederschlag darin getrocknet und gewogen. Man nimmt also sämtliche chemische Operationen, die der Gang der Analyse vorschreibt, in diesem Gefäße vor.

Ähnlich auch bei der zweiten Methode. Ihr Wesen liegt darin, daß man zur Trennung des Niederschlages von der Flüssigkeit diesen mit der Zentrifuge in einem Spritzröhrchen zu Boden schleudert und die darüberstehende Lösung abhebert. Man weicht dadurch einer Filtration aus, die infolge der mangelhaften Gewichtskonstanz und Dichtigkeit des Filters leicht Fehler mit sich bringen kann. Auf diese Art ist die Trennung von Lösung und Niederschlag leicht und sicher ausführbar.

Tabelle II.  
 Analysen mit dem Fällungsfilterröhrchen.

Einwäge in Milligramm	Bestimmungsform in Milligramm	Gesucht	Prozente		Fehler
			Gefunden	Berechnet	
Na Cl	Ag Cl	Cl	60·64	60·65	- 0·01
»	»	»	60·88	60·65	+ 0·23
»	»	»	60·63	60·65	- 0·02
»	»	»	60·54	60·65	- 0·11
»	»	»	60·83	60·65	+ 0·18
Ag	5·189	Ag	99·72	99·98	- 0·26
»	4·412	»	99·82	99·98	- 0·16
»	20·643	»	99·63	99·98	- 0·35
»	20·697	»	99·87	99·98	- 0·11
Ag neben Cu SO <sub>4</sub>	18·337	»	99·74	99·98	- 0·24
KNO <sub>3</sub>	Nitronfällung 43·348	NO <sub>3</sub>	60·93	61·3	- 0·4
»	K <sub>2</sub> Pt Cl <sub>6</sub> 33·321	K	38·59	38·67	- 0·08
KNO <sub>3</sub> neben Na Cl	» 22·950	»	38·56	38·67	- 0·11
Hg Cl <sub>2</sub>	Hg S 8·521	Hg	74·14	73·83	+ 0·31
»	» 7·283	»	74·00	73·83	+ 0·17
Ni(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> + 6 aq	Oximin 2·038	Ni	14·23	14·87	- 0·64
»	» 2·424	»	14·46	14·87	- 0·41
»	» 3·390	»	14·35	14·87	- 0·52

Tabelle III.

## Analysen mit dem Sedimentierröhrchen.

Einwaage in Milligramm	Bestimmungsform in Milligramm	Gesucht	Prozente		Fehler
			Gefunden	Berechnet	
NH <sub>4</sub> Cl	AgCl	Cl	66.64	66.27	+ 0.37
»	»	»	66.33	66.27	+ 0.06
KBr	KClO <sub>4</sub>	K	33.40	32.90	+ 0.50
»	»	»	33.29	32.90	+ 0.39
KBr neben NaCl	»	»	33.37	32.90	+ 0.47
CaCO <sub>3</sub>	CaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> + 1 aq	Ca	40.08	40.00	+ 0.08
»	»	»	39.98	40.00	- 0.02
CaCO <sub>3</sub> neben MgCl <sub>2</sub>	»	»	40.17	40.00	+ 0.17
BaCl <sub>2</sub>	BaCrO <sub>4</sub>	Ba	65.67	66.0	- 0.33
»	»	»	65.77	66.0	- 0.23
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	BaSO <sub>4</sub>	SO <sub>4</sub>	54.75	55.17	- 0.42
NaNH <sub>4</sub> SO <sub>4</sub> + 2 aq	»	Hg	55.12	55.49	- 0.37
HgCl <sub>2</sub>	HgS	Hg	74.91	74.92	- 0.01
»	»	Cu	74.95	74.92	+ 0.03
CuSO <sub>4</sub> + 5 aq	Cu(CNS)	Cu	25.26	25.46	- 0.20
»	»	»	25.41	25.46	- 0.05
»	»	»	25.61	25.46	+ 0.15

1 Resultat einer Makrobestimmung.