

Einige Bemerkungen über die mikrochemische Wage von Kuhlmann.
Anwendung von Porzellan-, Quarz- und
Glasfiltern in der quantitativen mikrochemischen Analyse.

Von

Erich Schwarz-Bergkampff.

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

Die Hauptaufgabe der folgenden, von Herrn Prof. F. Emich angeregten Arbeit war, weitere Erfahrungen über die von ihm erdachte Methode des Arbeitens mit dem Filterstäbchen¹⁾ zu sammeln. Hierbei stellte sich zunächst die Notwendigkeit heraus, die Gewichtskonstanz von grösseren Tiegeln systematisch zu prüfen, eine Aufgabe, die uns deshalb wichtig erschien, weil die Beobachtungen Pregls über die Wägung von grösseren Objekten auf der Kuhlmann-Wage (vorwiegend handelt es sich bekanntlich um Absorptionsapparate) ausdrücklich nur für einen Bereich bis zu 6 Gramm gelten²⁾. Hierbei interessierte uns namentlich die Frage, ob es durch Anwendung besonderer Vorsichtsmaßregeln möglich sei, die Wägungsgenauigkeit von 0,005 mg, mit der wir bisher gerechnet hatten¹⁾, zu steigern. Über diese Frage gibt der erste Abschnitt der folgenden Zeilen Aufschluss. Im nächsten Abschnitt ist von den Porzellanstäbchen die Rede, die jetzt von der Staatlichen Porzellan-Manufaktur Berlin hergestellt werden und die sich, wie gleich hier bemerkt werden soll, sowohl für die Mikro- wie für die Makroarbeit vortrefflich bewährt haben. Der dritte und vierte Abschnitt behandeln Quarz- und Glasfilter, und ich darf hier bemerken, dass es mir gelungen ist, eine einfache Vorrichtung zu konstruieren, die ähnlich wie das Gartner'sche Fällungsfiltergefäß³⁾ eine besonders einfache Niederschlagsbehandlung ermöglicht.

1) F. Emich, Lehrbuch der Mikrochemie, S. 84 ff., München 1926.

2) E. Abderhalden, Biochemische Arbeitsmethoden V, 1310 (1912).

3) Monatsh. f. Chem. 41, 477 (1920).

I. Der Temperaturkoeffizient der mikrochemischen Wage von Kuhlmann.

Bei Untersuchungen über die Gewichtskonstanz von Porzellantiegeln, bemerkte ich Gewichtsschwankungen, die von der Vorbehandlung der Tiegel unabhängig waren. Die Porzellantiegel wurden dabei in länger dauernden Wägereien auf einer mikrochemischen Wage von Kuhlmann¹⁾ mit dem Gewichtssatz verglichen.

Zur Aufklärung der Ursachen dieser Schwankungen setzte ich die Wägereien unter Berücksichtigung der meteorologischen Verhältnisse fort. Der Tiegel wurde jede Stunde mit Berücksichtigung des Nullpunktes gewogen, und es wurden bei jeder Wägung Temperatur, Luftdruck und Luftfeuchtigkeit festgestellt.

Da sich hierbei eine annähernde Abhängigkeit der Gewichtsschwankungen vom Wetter herausstellte, berechnete ich den Einfluss der durch Temperatur und Luftdruck entstehenden Auftriebsänderungen auf die Gewichtsanzeigen²⁾. Es ergab sich, dass nur durch die Änderung der Luftdichte das Gewicht eines 10 g schweren Porzellantiegels (mit Messinggewichten tariert) für eine Temperaturzunahme von 1° C um 12,5 µg zunimmt, für das Steigen des (korrigierten) Barometerstandes von 1 mm Quecksilber um 5 µg abnimmt. Die Berücksichtigung dieser Gewichtsänderungen erfolgt durch Rechnung oder einfacher durch Tara-wägung mit einem gleichdichten Gegenstand³⁾.

Nach der Korrektur der so gewonnenen Wägereien und Ausführung neuer, unter Anwendung eines etwas leichteren Tiegels als Tara (aus-tariert wurde mit Aluminiumdraht), ergab sich, dass das Gewicht der immer nur im Waggehäuse verbleibenden Tiegel noch nicht die erwartete Konstanz aufwies, sondern noch erheblich schwankte (im ganzen bis 60 µg, innerhalb eines Tages um 10 — 20 µg). Diese Schwankungen zeigten aber keine einfache Abhängigkeit von den meteorologischen Einflüssen (auch von der absoluten Luftfeuchtigkeit) mehr, und nur in kürzeren Zeiträumen ergab sich einige Male eine annähernde Abhängigkeit von der Temperatur. Weitere Versuche wurden, ausser auf der im Jahr 1906 bezogenen Wage⁴⁾ auch auf zwei im Jahr 1912 gebauten Mikro-

1) F. Emich, Lehrbuch der Mikrochemie, S. 74 ff., München 1926.
F. Pregl, Quant. Org. Mikroanalyse, S. 8 ff., Berlin 1923.

2) Zahlen nach Landolt-Börnstein.

3) Siehe auch F. Emich, Praktikum, S. 53; K. Arndt, Phys. chem. Technik, S. 158.

4) Damals „Probierwage“ genannt; Katalogbezeichnung: No. 19 b.

wagen ausgeführt. Hierbei wurden nicht nur die Anzeigänderungen der Wage beobachtet, die beim Belasten mit zwei austarierten Porzellantieglern auftraten, sondern auch die Ausschläge der unbelasteten und der mit gleichen Gewichten (10 g) belasteten Wage. Die Schwankungen der Ruhelage der belasteten, sowie der unbelasteten Wage waren bei allen drei Wagen ungefähr gleichgross.

Die schon früher erwähnte Temperaturabhängigkeit der Gewichtsanzeigen in kurzen Zeiträumen veranlasste uns, den Einfluss von Temperaturänderungen möglichst auszuschalten. Das Wagezimmer wurde durch sorgfältige Regulierung eines Gasofens auf fast konstante Temperatur gebracht. Ein in $\frac{1}{10}^{\circ}\text{C}$ geteiltes Thermometer, das, in einem Kork steckend, hinter dem Vorderschieber im Wagegehäuse stand, zeigte untertags nur Temperaturänderungen unter 1°C . Über Nacht schwankte die Temperatur öfter, fiel aber nie besonders ab, so wie im früheren Wagezimmer, das während der kalten Jahreszeit über Nacht stark auskühlte. Schon nach einigen Tagen (Ausheizung der Wände, Akklimatisierung der Wagen) zeigte sich eine auffallende Konstanz der Gleichgewichtslage der unbelasteten, sowie der belasteten Wage, welche Konstanz auch über Nacht anhielt, wenn sich die Temperatur nicht zu sehr änderte. Erst bei diesen geringen Temperaturschwankungen ergab sich ein klares Bild über die Anzeigenänderung der Wage mit der Temperatur¹⁾, die besonders dann eine wichtige Rolle spielt, wenn zwischen zwei Wägungen eine längere Pause gemacht wird. Die Schwankungen der Gewichtsanzeigen waren bei geringen Temperaturänderungen von diesen abhängig; bei zwei Wagen gleichsinnig, bei der dritten im umgekehrten

¹⁾ Vergl. J. J. Manley „On the Observed Variations in the Temperatur Coefficients of a Precision Balance“ [Proc. of the roy. soc. of London, Ser. A. 86 591 (1912)]. Der Temperaturkoeffizient ist die Ruhepunktsänderung der Wage bei der Temperaturerhöhung von 1°C , er kann positiv oder negativ sein, je nachdem die Gewichtsanzeige mit zunehmender Temperatur steigt oder fällt; Angabe als Gewicht (bei konst. Empfindlichkeit). Manley arbeitete mit einer unempfindlicheren, größeren Wage (max. Belastung 200 g, Anzeige bis etwa 0,01 mg genau); die Gewichtsschwankungen, die er unter sonst gleichen Umständen erhielt, waren innerhalb enger Grenzen von der Temperatur direkt abhängig (linear oder quadratisch) und waren für verschiedene Belastungen verschieden gross (0,05—0,1 mg je 1°C). Der Temperaturkoeffizient dieser Wage änderte sich im Laufe der Zeit der Grösse und auch dem Sinne nach; da er zum Schluss einen konst. Wert annimmt, wird ein künstliches Alterungsverfahren empfohlen. Der Einfluss der Temperaturänderungen wurde auf mathematischem Wege im Gewicht berichtigt.

Sinn (positiver oder negativer Temperaturkoeffizient). Die Grösse des Temperaturkoeffizienten war bei allen drei Wagen fast gleich, etwa $20 \mu\text{g}$ je 1°C .

Die anfangs von mir beobachteten Schwankungen der Nullpunktlage und der Gewichtsanzeigen waren meist nur dem Sinne nach von der Temperatur abhängig. Es waren an verschiedenen Tagen, wenn auch gleiche Temperatur herrschte, verschiedene Gewichte zu beobachten. Diese Gewichte waren niedriger oder höher, je nachdem die Zwischentemperatur tiefer oder höher war, oder umgekehrt bei der Wage mit negativen Temperaturkoeffizienten. Die Wage zeigt also eine gewisse Trägheit in der Einstellung des Temperaturgleichgewichtes. Ein Gleichgewicht ist es ja, da nach Manley der Temperaturkoeffizient hervorgerufen wird durch verschiedene Ausdehnung der Schrauben, die die Schneiden einspannen usw. Diese Schrauben führen eben unabhängig von einander immer eine bestimmte Ausdehnungsbewegung aus. Die Nachwirkung der durchlaufenen Temperaturen ist leicht zu erklären, da sich nicht jede kleinste Änderung durch verschiedene Ausdehnung frei auswirken kann; es werden zuerst auch Spannungen entstehen (falsches Temperaturgleichgewicht), die erst bei Überschreitung einer gewissen Grenze ausgelöst werden, also z. B. beim Erwärmen oder auch bei leichter Erschütterung der Wage (Arretieren).

Die Erfahrungen, die ich bei meinen umfangreichen Untersuchungen gemacht habe, sind kurz die folgenden. Eine Gewichtskonstanz von $\pm 2 \mu\text{g}$ ist nur zu erreichen, wenn man die Wage in ein auf konstante Temperatur geheiztes Zimmer bringt, in dem die täglichen Temperaturschwankungen unter 1°C liegen. Die Temperatur soll im Waggehäuse gemessen werden. Die Wägungen sind erst konstant, nachdem im Waggzimmer schon einige Tage lang dieselbe Temperatur herrscht; unter $18\text{--}20^\circ \text{C}$ soll diese Temperatur nicht sein, weil sich sonst die Erwärmung durch den Wägenden zu schnell bemerkbar macht. Bei Tarawägungen mit einem gleichdichten Gegenstand (ich verwende auch für Glas einen Porzellantiegel) ist dann keine Korrektur mehr nötig. Bei Wägungen mit Gewichten ist gewöhnlich auch keine Korrektur nötig, ausser wenn eine grössere Zeitspanne (Nacht) verstrichen ist. In diesem Falle muss man die Luftauftriebsdifferenz berücksichtigen. Die Änderung der Luftfeuchtigkeit spielt keine wesentliche Rolle.

Nach jeder Wägpause (Nacht) ist es gut, die Wage unter etwa fünfmaligem Arretieren etwas ausschlagen zu lassen. Zwischen zwei

Wägungen, nicht beim Einwägen, muss man wegen der Erwärmung durch den Wägenden mindestens fünf Minuten lüften. Das hinter dem Vorderschieber stehende Thermometer steigt während der Wägung meist um $0,1-0,2^{\circ}\text{C}$; beträgt die Zunahme mehr als $0,3^{\circ}\text{C}$, so ist die frühere Gleichgewichtslage der Wage schon gestört. Den Reiter muss man bei jeder Wägung mindestens dreimal einreiten, das erste Schwingungsergebnis ist zu verwerfen, das erste Doppelresultat ist das richtige; bei den Zwischenarretierungen wird nur der Balken fixiert, die Schalen bleiben frei. Wenn sich bei Ausführung einer Wägung das Gewicht immer ändert, meist im gleichen Sinn (Erwärmung durch den Gegenstand oder den Wägenden) muss man sich von dem Instrument entfernen und das Gehäuse fünf Minuten lang offen lassen.

Den Nullpunkt bestimmt man am besten nach der Wägung. Wenn das Wagezimmer konstante Temperatur zeigt, nimmt man den Nullpunkt als konstant an, d. h. berücksichtigt ihn gar nicht.

Besonders bemerkbar machen sich diese Verhältnisse im Winter, da die Räume meist nur während der Arbeitszeit geheizt werden und die Nachwirkungen des Temperaturabfalles während der Nacht die Gleichgewichtslage der Wage sehr beeinflussen. Im Sommer wird man mit einem günstig gelegenen Wagezimmer¹⁾ auch auskommen, das man bei vorsichtiger Lüftung auf fast konstanter Temperatur halten kann.

Um zu prüfen, welche Faktoren die nicht völlige Gewichtskonstanz bis zu den μg bedingen, wurde das Reiterlineal mit einem Horizontal-Mikroskop (60 fache Vergr.) untersucht. Gemessen wurde mit dem Okularmikrometer, 1 Teilstrich = $0,0125\text{ mm}$ (selbst geeicht). Bei dieser Untersuchung wurde das Reiterlineal von rückwärts mit einem Spiegel und von vorne mit einer stark abgeblendeten Mikrobogenlampe beleuchtet. Es wurde der Kerbenabstand gemessen, der sich als genügend konstant erwies (grösste Abweichung $\frac{1}{2}$ Teilstrich). Das Lineal zeigte keine Arbeitsfehler, bzw. nur solche, die das Gewicht (den Reitersitz) nicht wesentlich beeinflussen. Hierauf wurde die Konstanz des Reitersitzes bei öfterem Anstossen festgestellt. Bei einigen Versuchen an verschiedenen Stellen des Reiterlineals ergab sich eine maximale horizontale Abweichung von $\frac{1}{2}$ Teilstrich = 6μ , die einer Gewichtsänderung von $1\mu\text{g}$ entspricht. Der Reiter muss senkrecht sitzen, eine Neigung von 1° ändert das Gewicht schon um $6\mu\text{g}$ (berechnet). Eine Beein-

1) Siehe F. Emich, Praktikum, S. 54.

flussung durch ein magnetisches Feld kann nicht stattfinden [weil die Wage nur aus Messing und Argentan gebaut ist ¹⁾], was auch der Versuch bestätigte. Es zeigt sich also, dass durch die praktische Unmöglichkeit, den Reiter in die theoretisch richtige Lage (Sitz und Neigung) zu bringen, der Hauptgrund für die nicht völlig erreichbare Konstanz der Gewichtsanzeige gegeben ist.

Durch die Anwendung eines auf konstanter Temperatur gehaltenen Wagezimmers hat man den Vorteil, schneller arbeiten zu können. Jede Wägung beansprucht nur die halbe Zeit wie früher. Denn es entfällt die Nullpunktsbestimmung, die oft auch ein etwas verzerrtes Bild liefert, weil durch die zwei Wägungen doppelte Fehlermöglichkeit besteht und die Wage durch den Wägenden meist schon etwas erwärmt ist. Ebenso findet bei konstanter Temperatur die Einstellung der richtigen Gleichgewichtslage schneller und eindeutiger statt. Bei den unten beschriebenen Arbeiten mit Porzellan-, Quarz- und Glasfiltern wurden alle Wägungen bei konstanter Temperatur ausgeführt.

I.

Tag	Zeit Stunde	Temp. ° C	Luftdruck Hg mm	Hygr. %	Gewicht mg	Berichtigtes Gewicht	Null- punkt
3.	9 Uhr	19,0	732,6	19	5,606	5,640	— 34
	11 "	19,4	732,3	20	5,601	5,650	— 49
	4 "	20,0	731,4	20	5,608	5,661	— 53
	6 "	19,6	731,6	20	5,602	5,652	— 50
4.	9 "	18,7	740,0	15	5,622	5,664	— 42
	12 "	19,2	741,0	14	5,607	5,649	— 42
	4 "	20,2	743,4	13	5,591	5,658	— 67
	6 "	19,9	744,1	14	5,620	5,675	— 55
5.	9 "	19,0	748,0	14	5,628	5,664	— 36
	11 "	19,3	748,0	13	5,613	5,661	— 48
	12 "	19,8	748,0	13	5,593	5,653	— 60
7.	9 "	15,0	739,7	18	5,707	5,696	+ 11
	11 "	17,0	739,7	16	5,672	5,666	+ 6
	12 "	17,4	739,5	16	5,648	5,661	— 13
	4 "	18,0	738,4	15	5,650	5,672	— 22

1) Privatmitteilung von Herrn Dr. Kuhlmann.

II.

Tag	Zeit Stunde	Temp. ° C	Luftdruck Hg mm	Hygr. %	Gewicht mg	Berichtigtes Gewicht	Null- punkt
21.	11 Uhr	21,5	716,5	27	5,698	5,659	+ 39
	12 "	21,6	716,3	28	5,696	5,657	+ 39
	4 "	21,2	717,0	30	5,688	5,665	+ 23
	5 "	21,2	717,5	30	5,670	5,647	+ 23
	6 "	21,0	718,0	31	5,676	5,653	+ 23
22.	9 "	20,0	723,5	27	5,678	5,657	+ 21
	10 "	20,3	723,0	28	5,670	5,646	+ 24
	11 "	20,5	722,5	31	5,669	5,649	+ 20
	12 "	20,7	722,0	31	5,670	5,653	+ 17
	3 "	20,6	720,3	30	5,675	5,651	+ 24
23.	6 "	20,9	720,0	33	5,672	5,652	+ 20
	9 "	20,5	720,0	31	5,670	5,652	+ 18
	10 "	20,8	720,6	32	5,665	5,654	+ 11
	11 "	21,0	720,6	33	5,664	5,642	+ 22
	12 "	21,1	720,6	33	5,664	5,641	+ 23
	4 "	20,8	723,0	32	5,664	5,644	+ 20

Um noch ein Bild über die Gewichtsänderungen zu geben, die durch die schwankende Temperatur hervorgerufen werden, teile ich die beiden vorstehenden Tabellen mit, wie sie bei Wägereien aufgenommen wurden. Es handelt sich beide Male um einen etwa 7 g schweren Tiegel, dessen Gewicht gegen eine Tiegeltara festgestellt wurde. Im ersten Fall (Tab. I) wurde das Wagezimmer nur während der Arbeitszeit geheizt, im zweiten Fall (Tab. II) war ein auf fast konstante Temperatur geheiztes Zimmer in Verwendung. Im zweiten Fall sieht man aber noch immer die Nachwirkung des geringen Temperaturabfalles während der Nacht; die richtige Gewichtskonstanz tritt meist erst nachmittags bei schwach fallender Temperatur ein. Ebenso sieht man auch den oft störenden Einfluss einer Nullpunktberichtigung auf das Gewicht.

II. Porzellanfilter.

Poröse porzellanartige Massen kann man für Mikrozwecke besonders gut als Filterplatten von Saugstäbchen anwenden. Stäbchen umstehender Form (Fig. 17) sind nach Angabe Prof. Emichs von der Staatlichen Porzellan-Manufaktur, Berlin hergestellt und uns in dankens-

werner Weise von Herrn Direktor Professor Dr. König zur Prüfung übermittle worden. Die Porzellanstäbchen haben eine Länge von etwa 38 mm, der Stiel (Aussendurchmesser = 3 mm) soll aus dem Tiegel mindestens 5 mm herausragen. Der Durchmesser der Filterplatte beträgt 10 mm.

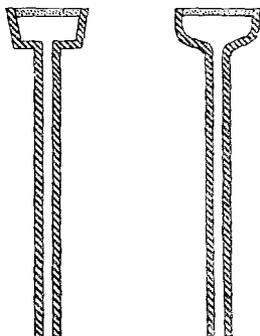


Fig. 17.

Besondere Eigenschaften dieser Mikrostäbchen sind: rasches Filtrieren, sie verlegen sich sehr schwer, sind auch für sehr feine Niederschläge vollkommen undurchlässig und sehr widerstandsfähig gegen Temperaturwechsel und starken Gebrauch (zwei Stäbchen hielten hundert Analysen mit jedesmaligem Auswaschen und Glühen leicht aus). Nach der Vorreinigung mit heisser konz. Salzsäure ergab die Gewichtskonstanzprüfung der Stäbchen beim Durchsaugen von 3 ccm heisser Salzsäure (10% ig), nachherigem Waschen mit Wasser, Trocknen und Glühen in einem Tiegel, völlige Gewichtskonstanz innerhalb der Wägefehler ($\pm 2 \mu\text{g}$). Auch bei öfterer Wiederholung, sowie beim Durchsaugen von kaltem, 10% igen Ammoniak, nachherigem Waschen mit Wasser und Glühen blieb die Gewichtskonstanz erhalten. Das Gewicht des Stäbchens ist kleiner als 1 Gramm.

Von den verwendeten Tiegeln wäre zu erwähnen, dass sie von der gleichen Firma stammten; sie hatten ein Gewicht von etwa 6 g und 5 ccm Arbeitsinhalt (30 mm Höhe, 17 mm unteren, 25 mm oberen Durchmesser). Anschliessend an frühere Arbeiten über die Anwendung von Porzellantiegeln in der quantitativen Mikroanalyse¹⁾ habe ich gefunden, dass Porzellantiegel bei halbstündigem Glühen mit einem guten Teclubrenner nicht an Gewicht verlieren. Dieses Glühen reicht für die meisten Zwecke aus und ist bedeutend einfacher als das Arbeiten mit dem Elektroofen. Im Platin-Elektroofen erhält man auch sehr leicht bei etwas stärkerem Erhitzen bedeutende Gewichtszunahmen infolge Verstäubung des Platins. Bei längerem Stehen in der Wage ändert ein Tiegel sein Gewicht nicht, wenn die Temperatur konstant bleibt²⁾.

¹⁾ H. Häusler, diese Ztschrft. 64 361 (1924); A. Benedetti-Pichler, diese Ztschrft. 64, 409 (1924).

²⁾ Siehe unter I.

Allgemeine Operationen.

Zu den Angaben, die in den oben erwähnten Veröffentlichungen enthalten sind, möchte ich folgendes hinzufügen. Beim Einwägen stellt man das Stäbchen verkehrt (Filterplatte nach oben) in den Tiegel, nachher spült man es einfach mit Wasser ab. Zum Erwärmen der Tiegel vor dem Füllen usw., stellt man sie auf ein Aluminium- oder Nickelblech, das auf dem Asbestdrahtnetz liegt. Reagenzien können nur im gereinigten Zustand (filtriert oder destilliert) angewendet werden. Die Lösungen, deren Gehalt bekannt sein muss, lässt man aus feinen Pipetten zutropfen. Das Filtrieren geschieht, wie in den oben erwähnten Arbeiten beschrieben ist. Die Spritzflasche (50—100 *ccm*), die man zum Auswaschen und auch sonst anwendet, soll eine so feine Spitze haben, dass bei kräftigem Hineinblasen gerade noch ein feiner Strahl entsteht, sonst treten nur feine Tropfen aus. Nach dem Auswaschen lässt man die noch im Stäbchen verbliebene Waschflüssigkeit durch einen Luftstrom herausreißen, was man durch stärkeres Aufdrehen der Wasserstrahlpumpe erreicht. Zum Trocknen kommt der Tiegel samt Stäbchen in einen schon warmen (meist 140° C), gewöhnlichen Trockenschrank. Günstiger ist es, beim Trocknen die Tiegel nicht aufrecht zu stellen, sondern sie auf einen Bock aus Aluminiumblech zu legen (desgleichen beim Trocknen der Glasbecher). Der Tiegel mit dem Stäbchen ist bei dieser Temperatur in 5—10 Minuten trocken. Geglüht wird der Tiegel in einem Tondreieck in der vollen Flamme eines Teclubrenners. Das Abkühlen muss sehr gründlich erfolgen; als schnellstes Verfahren hat sich folgendes erwiesen. Der Tiegel bleibt nach dem Ablöschen des Brenners fünf Minuten auf dem Tondreieck (auf einem zweiten Ring deckt man ein grosses Uhrglas darüber, damit kein Staub hineinfällt), dann kommt der Tiegel fünf Minuten unter eine Glasglocke auf ein Nickelblöckchen, hierauf wird er nach völliger Abkühlung in einem leeren Exsiccator zu der Wage getragen, um daselbst zehn Minuten auf einer Silbermünze (diese ist immer in der Wage) in der Wage bei offenen Türen stehen zu bleiben; dann erst kann gewogen werden. Als Tara benutzt man einen Tiegel, der immer in der Wage bleibt, kleine Gewichtsunterschiede werden mittels Aluminiumdrahttara ausgeglichen.

Die Reinigung der Stäbchen erfolgt zuerst möglichst vollständig mechanisch, indem man unter Wasser mit einem Gummistück oder mit dem Finger abwischt, was meist genügt. Dann wird nötigenfalls mit einem Lösungsmittel behandelt, abgesaugt, gewaschen, getrocknet und

geglüht. Das Waschen mit heissen alkalischen Lösungsmitteln muss sehr vorsichtig geschehen, am besten unterbleibt es ganz, da die Filtermasse zu stark angegriffen wird.

Die folgenden Analysen, welche unter Beachtung obiger Arbeits- und Wägeregeln ausgeführt worden sind, zeichnen sich durch weitgehende Genauigkeit aus, weshalb ich auch mit kleineren Mengen richtige Werte erhielt. Ebenso ist der Zeitaufwand für die Analyse wegen des raschen Filtrierens sehr gering und für die Reinigung ist ausserdem die völlige Unveränderlichkeit der Filtermasse sehr günstig. Die Einwage wurde, wo nicht anders bemerkt ist, in 2 *ccm* Wasser gelöst.

1. Mg-Bestimmung in $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$: Die Einwage wird in 1 *ccm* Wasser gelöst; man fügt 1 Tropfen Salmiaklösung (10^{0/0}ig), etwas alkoholisches Methylrot (0,2^{0/0}ig) und Salzsäure (10^{0/0}ig) hinzu, bis der erste Tropfen rot färbt; dann versetzt man mit 3–5 Tropfen konz. Natriumphosphatlösung und fällt heiss durch tropfenweisen Zusatz von 2,5^{0/0}igem Ammoniak (aus der Waschspritzenflasche). Man lässt unter einer Glasglocke abkühlen und setzt ein Drittel Volumen 10^{0/0}iges Ammoniak zu. Nach halbstündigem Stehen wird filtriert, dreimal mit 2,5^{0/0}igem Ammoniak gewaschen und sofort in den warmen Trockenschrank gebracht. Nach dem Trocknen bringt man den Tiegel samt Stäbchen in die volle Flamme des Teclubrenners. Nach 3–5 Minuten lässt man abkühlen und wägt. Bei grossen Mg-Mengen (Auswagen über 2,5 *mg*) treten merkwürdigerweise besonders bei vorsichtigem Glühen leicht Verluste durch Verspritzen ein.

Einwage $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ <i>mg</i>	Gefunden $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ <i>mg</i>	Entspricht ^{0/0} Mg	Berechnet ^{0/0} Mg
3,233	1,470	9,93	
3,900	1,761	9,86	9,87
4,008	1,796	9,78	

2. Ba-Bestimmung in $\text{BaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$. (Es wird filtriert, weil es sich um die Prüfung der Stäbchen handelt): Die Lösung wird mit einem Tropfen

Einwage $\text{BaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ <i>mg</i>	Gefunden BaSO_4 <i>mg</i>	Entspricht ^{0/0} Ba	Berechnet ^{0/0} Ba
5,991	5,721	56,21	
2,495	2,389	56,35	56,22
4,001	3,806	55,98	

Salzsäure (10⁰/oig) versetzt und heiss mit 1—2 Tropfen Schwefelsäure (20⁰/oig) gefällt. Man lässt noch fünf Minuten heiss stehen, dann zehn Minuten unter einer Glasglocke abkühlen, filtriert, wäscht dreimal mit heissem Wasser, trocknet und glüht schwach. (Reinigung der Stäbchen mechanisch, nur selten mit konz. Schwefelsäure.)

3. Cu-Bestimmung in CuSO₄.5 H₂O: Die Lösung wird heiss tropfenweise mit 1⁰/oiger Kalilauge gefällt, bis sich der Niederschlag ballt, nach dem Abkühlen wird abgesaugt, fünfmal mit heissem Wasser gewaschen, getrocknet, geglüht und gewogen. Ein Verstopfen wie bei den Asbeststäbchen¹⁾ ist nicht zu befürchten.

Einwage CuSO ₄ .5 H ₂ O <i>mg</i>	Gefunden CuO <i>mg</i>	Entspricht % Cu	Berechnet % Cu
4,975	1,579	25,36	
4,325	1,377	25,43	
5,393	1,723	25,52	
6,680	2,130	25,47	25,46
6,516	2,081	25,52	
8,759	2,785	25,40	

4. Sulfatbestimmung in Magnesium- und Kupfersulfat: Die Lösung wird mit 2 Tropfen Salzsäure (10⁰/oig) versetzt und heiss mit 2—3 Tropfen Bariumchloridlösung (10⁰/oig) gefällt. Man erhitzt noch fünf Minuten auf dem Aluminiumblech, lässt zehn Minuten unter der Glasglocke abkühlen, filtriert, wäscht dreimal mit heissem Wasser, trocknet und glüht schwach. Nachdem man zehn Minuten am Tondreieck abkühlen liess, wäscht man wieder dreimal mit heissem Wasser, trocknet, glüht und wigt. Versuche, bei denen nach dem Glühen mit verdünnter Salzsäure gewaschen wurde, ergaben zu niedrige Werte.

Einwage MgSO ₄ .7 H ₂ O <i>mg</i>	Gefunden BaSO ₄ <i>mg</i>	Entspricht % S	Berechnet % S
5,402	5,099	12,96	
3,836	3,685	13,19	13,01
7,128	6,799	13,10	

1) Siehe A. Benedetti-Pichler a. a. O.

Einwage CuSO ₄ ·5H ₂ O <i>mg</i>	Gefunden BaSO ₄ <i>mg</i>	Entspricht % S	Berechnet % S
4,631	4,401	13,05	12,84
4,532	4,218	12,78	
5,357	5,075	13,01	
5,343	5,070	13,03	

5. Cl-Bestimmung in NaCl als AgCl und Ag: Die Lösung wird mit 2—3 Tropfen salpetersaurer Silbernitratlösung (10⁰/₀ig) gefällt, erwärmt bis zum Zusammenballen des Niederschlags, abkühlen gelassen und filtriert. Es wird viermal mit heissem Wasser gewaschen, der Tiegel mit einem Leinentuch sorgfältig abgewischt und 10 Minuten bei 140⁰ C getrocknet; nach dem Abkühlen wird das AgCl gewogen. Die Umwandlung in Ag geschieht durch Glühen im Wasserstoffstrom. Der Wasserstoff wird in einer Waschflasche mit einer schwefelsauren, konzentrierten Lösung von Kaliumpermanganat und mit Kupfersulfatlösung gewaschen und durch ein gerades Porzellanrohr, welches etwa 2 cm über das Stäbchen geschoben wird, durch einen Rose-Deckel in den Tiegel eingeführt. Bei einer Geschwindigkeit des Gasstromes von zwei Blasen in der Sekunde ist in längstens fünf Minuten die Luft verdrängt. Es wird einige Minuten im Wasserstoffstrom geglüht, 10 Minuten abkühlen gelassen (der bei dem Deckel herausbrennende Wasserstoff muss ausgeblasen werden). Auf dem Nickelblech lässt man völlig erkalten und wägt. Es zeigt sich, dass bei der Stäbchenmethode das Glühen eines Niederschlags in einem Gasstrom keine Schwierigkeiten bietet.

Einwage <i>mg</i>	Gefunden <i>mg</i>	Entspricht % Cl	Berechnet % Cl
3,454	{ 8,512 AgCl	60,96	60,66
	{ 6,358 Ag	60,49	
2,772	{ 6,812 AgCl	60,89	
	{ 5,098 Ag	60,54	
2,880	{ 7,080 AgCl	60,81	
	{ 5,325 Ag	60,77	
2,318	{ 5,697 AgCl	60,80	
	{ 4,285 Ag	60,76	

6. Es wurde auch versucht, Cu als Cu₂S zu bestimmen. Die heisse schwach salzsaure Kupferlösung wurde mit Schwefelwasserstoff unter Druck gefällt. Dazu kam der Tiegel in einen breiten Standcylinder, der mittels eines doppelt durchbohrten Stopfens verschlossen war. Durch den Stopfen ging das Gaseinleitungsrohr und das verschliessbare Luftauslassrohr. Nachdem

die Luft verdrängt worden war, liess ich 10 Minuten unter Druck stehen, was für eine vollständige Ausfällung genügt. Dann wurde filtriert, dreimal mit essigsäurem, schwefelwasserstoffhaltigem Wasser gewaschen, getrocknet und im Wasserstoffstrom, wie bei der Cl-Bestimmung beschrieben, geglüht. Der Boden des Tiegels war kaum rotglühend. Die erhaltenen Resultate waren stark schwankend. Je nach der Dauer und Stärke der Erhitzung (nicht wahrnehmbare Unterschiede spielen eine Rolle) bleibt noch etwas Sulfid zurück oder es findet schon eine Reduktion zu Cu statt¹⁾.

7. Die Sb-Bestimmungen als Sb_2S_3 durch Fällung mit Schwefelwasserstoff und Trocknen im CO_2 -Strom, gaben gleichfalls keine richtigen Werte.

8. Anschliessend möchte ich noch über Versuche mit Makrosaugstäbchen (Staatl. Porz.-Man. Berlin) berichten. Ähnlich wie die Mikrostäbchen gebaut, haben sie eine Länge von etwa 90 mm, der Durchmesser der Filterplatte ist 20 mm, der des Stiels ist am besten 5 mm. Als Arbeitsgefäss wurde ein grosser Tiegel von breiter Form gewählt²⁾.

Trotz eines Gewichtes von etwa 40 g zeigte die Apparatur (Tiegel und Stäbchen) beim Waschen mit Salzsäure und Ammoniak eine Gewichtskonstanz von $\pm 0,2$ mg. Auch die sonstigen Eigenschaften sind vorzüglich. Besonders günstig ist ihre Anwendung, abgesehen von der Einfachheit der Methodik, wenn man nur mit relativ geringen Mengen arbeiten muss, wenn der Niederschlag besondere Eigenschaften hat oder besonders behandelt werden muss. Festhaftende oder feinkörnige Niederschläge erschweren das Filtrieren nicht, auch kann z. B. $BaSO_4$ nach dem Glühen sehr einfach gewaschen werden. Im allgemeinen wird so gearbeitet, wie mit dem Mikrostäbchen.

Die folgenden Bestimmungen wurden ausgeführt.

Einwage		Gefunden		Entspricht	Berechnet
Form	Gewicht g	Form	Gewicht g		
$MgSO_4 \cdot 7 H_2O$	0,1104	$Mg_2P_2O_7$	0,0501	9,91% Mg	9,87% Mg
—	0,1118	—	0,0505	9,86% Mg	
—	0,1118	—	0,0503	9,83% Mg	
$BaCl_2 \cdot 2 H_2O$	0,0989	$BaSO_4$	0,0948	56,39% Ba	56,22% Ba
—	0,1037	—	0,0994	56,40% Ba	
$MgSO_4 \cdot 7 H_2O$	0,1047	$BaSO_4$	0,0997	13,08% S	13,01% S
—	0,1037	—	0,0989	13,07% S	

¹⁾ Siehe z. B. F. L. Hahn, Ztschrft. f. anorg. Chemie 99, 201 (1917); vergl. diese Ztschrft. 57, 329 (1918).

²⁾ Siehe H. Häusler a. a. O.

III. Quarzfilter.

Das Schottische Glaswerk Jena stellte in jüngster Zeit Filtermassen aus gesintertem Quarz her, die die gleichen Vorzüge wie die Porzellanfiltermassen haben sollen. Die Form und Grösse ist die der Glasstäbchen; da mir einige derartige Quarzstäbchen zur Verfügung standen, prüfte ich auch ihre Anwendbarkeit für die mikrochemische Analyse, und zwar in Verbindung mit einem Porzellantiegel wie unter II. beschrieben. Die Gewichtskonstanzprüfung hatte das gleiche Ergebnis wie bei den Porzellanstäbchen. Die Porenweite ist genügend klein, die Stäbchen halten auch sehr feine Niederschläge zurück. Die Filtrationsgeschwindigkeit ist jedoch geringer als bei den Porzellanfiltern, auch kommt es wegen der anscheinend geringeren Porenzahl bei schleimigen Niederschlägen vor, dass das Stäbchen verstopft wird. Sonst erwies es sich dem Porzellanstäbchen als völlig gleichwertig. Die Anwendung von Quarz- statt Porzellanstäbchen wird nur dort in Betracht kommen, wo die Vorteile des Materials und der Durchsichtigkeit so gross sind, dass man das langsamere Filtrieren in Kauf nimmt.

Als Anwendungsbeispiel führte ich drei Mg-Bestimmungen in $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ aus. Arbeitsweise wie bei II.

Einwage $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ <i>mg</i>	Gefunden $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ <i>mg</i>	Entspricht <i>‰ Mg</i>	Berechnet <i>‰ Mg</i>
6,472	2,947	9,94	9,87
3,538	1,584	9,78	
5,026	2,256	9,80	

IV. Glasfilter.

Die Mikroglasfilterstäbchen, von Schott u. Gen. in Jena hergestellt¹⁾, haben nebenstehende Form (Fig. 18); sie sind 56 mm lang d. h. etwas länger als der Becher, der Durchmesser der Filterplatte ist 9 mm, der des Stieles aussen 3 mm, innen etwa 1 mm. Die Porengrösse muss < 7 sein, gröbere Massen sind nicht zu brauchen. Die Stäbchen filtrieren rasch und gut. Die Gewichtskonstanz ist ebenso befriedigend, wie bei den Porzellanstäbchen, das Gewicht der Glasstäbchen beträgt auch etwa 1 Gramm. Die Höhe der Trockentemperatur

1) Schon erwähnt bei H. Häusler a. a. O.

und die Dauer des Trocknens haben keinen Einfluss auf das Gewicht des Stäbchens. Als Fällungsgefäße wurden die gebräuchlichen Becher aus Jenaer Geräteglas verwendet¹⁾. Die Versuche über die Gewichtskonstanz der Becher wurden unter den günstigen, unter I erwähnten Wägungsbedingungen wiederholt und bestätigten die von Häusler angegebenen Werte. Auch habe ich die Überzeugung gewonnen, dass das von Pregl geübte feuchte und trockene Abwischen zur Erzielung der Gewichtskonstanz nicht notwendig ist; wohl aber stellt es sicher eine gute Methode der Reinigung und Temperierung dar²⁾. Glasbecher und Stäbchen ändern das Gewicht bei längerem Stehen an der Luft nicht.

Ausgeführt wurden drei Ni-Bestimmungen in $\text{Ni}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ mit Glyoxim. Beim Arbeiten wurden die in den oben erwähnten Veröffentlichungen gegebenen Vorschriften befolgt. Die Ergebnisse sind aus der Tabelle ersichtlich.

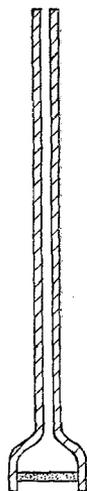


Fig. 18.

Einwage $\text{Ni}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ mg	Gefunden Ni-Glyoxim mg	Entspricht ‰ Ni	Berechnet ‰ Ni
2,413	1,745	14,69	
1,886	1,377	14,83	14,86
4,056	2,954	14,80	

Weitere Bestimmungen führte ich nicht aus, da der unten beschriebene Filterbecher, der ein bedeutend einfacheres und schnelleres Arbeiten gestattet, ein völlig gleiches Anwendungsgebiet besitzt. In besonderen Fällen wird man vielleicht zum Stäbchen greifen müssen, was natürlich keine wesentlichen Unterschiede mit sich bringt.

Die Anwendung der Makroglasfilterstäbchen (die «Tauchfilter» der Preisliste von Schott) bietet ausser der einfacheren Arbeitsweise³⁾ auch Vorteile gegenüber den schon viel verwendeten Glasfiltertiegeln, da man sich manchen Eigenschaften der Niederschläge besser anpassen

¹⁾ Häusler und Benedetti-Pichler a. a. O., daselbst auch Beschreibung der Arbeitsweise.

²⁾ Siehe auch B. Flaschenträger, Erfahrungen in der org. Mikroanalyse. Ztschrft. f. angew. Chem. **39**, 720 (1926).

³⁾ Siehe H. Häusler a. a. O.

kann. In Verbindung mit einem Jenaer Becherglas von 100 *ccm* Inhalt wurde das Stäbchen durch Waschen mit heisser verd. Salzsäure und kaltem Ammoniak geprüft; die Gewichtsverluste waren meist unter 0,2 *mg*. Das Gewicht des ganzen Systems betrug etwa 50 *g*. Die sonstigen Eigenschaften gleichen jenen der Glasfiltrertiegel¹⁾. Über Arbeitsweise und Anwendbarkeit vergleiche man die mehrfach erwähnte Arbeit von Häusler.

IV a. Der Filterbecher.

Die Herstellung von Glasfiltern ermöglicht es, Filtergefässe zu bauen, deren Anwendung den Arbeitsgang vereinfacht und verkürzt. Der hier abgebildete Filterbecher wurde nach meinem Entwurf vom

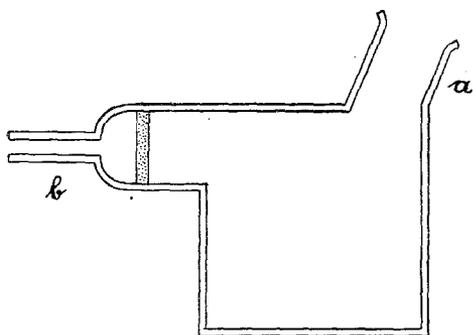


Fig. 19.

Schottischen Glaswerk Jena hergestellt²⁾. Der Filterbecher ist aus Gerätegias (anderes kommt nicht in Betracht) in einer Dicke von etwa 0,8 *mm* hergestellt. Bei einer gut anwendbaren Form ist der Durchmesser des Bechers 27 *mm* und seine Höhe ebensogross. Der «Einfüllstutzen» (Fig. 19, a) in der Decke ist in einem

Winkel von etwa 70° geneigt, er hat eine Länge von 8 *mm* und einen gleichgrossen Innendurchmesser, der obere Rand ist etwas ausgeweitet. Gegenüber dem Einfüllstutzen befindet sich in der cylindrischen Wand das Ansatzrohr für die Filterplatte, die 6 *mm* tief im Rohr liegt. Der Durchmesser dieses Rohres, zugleich der der Filterplatte, ist aussen 10 *mm*. Die Filterplatte hat eine Dicke von 1,5 *mm*, die Porengrösse muss < 7 sein. Nach der Filterplatte verengt sich das Rohr rasch zu einer 10 *mm* langen, dickwandigen (Durchmesser aussen 3,5 *mm*, innen 1 *mm*) Capillare. Die Filtrationseigenschaften sind sehr gut. Nach der Reinigung mit heisser Chromschwefelsäure betragen die Gewichts-

1) Siehe diese Ztschrft. 65, 320 (1925) u. a.

2) Über die bisherige Anwendung von Filtergefässen siehe die Arbeit von E. Gartner, Monatsh. f. Chem. 41, 477 (1920). Ergänzend zitiere ich die Notiz von S. Bošnjaković, diese Ztschrft. 37, 30 (1898), in der ein Fällungsfiltergefäss anscheinend erstmalig beschrieben wird. Gartner dürfte diese Notiz übersehen haben.

verluste der 6—7 g schweren Gefässe beim Waschen mit heisser verd. Salzsäure und kaltem Ammoniak immer weniger als $4 \mu\text{g}$. Die Widerstandsfähigkeit gegen Hitze (Sieden von Schwefelsäure) und starken Gebrauch ist auch sehr gross; zwei Filterbecher hielten hundert Bestimmungen aus, ohne die geringste Abnutzung zu zeigen.

Arbeitsweise.

Das Angreifen der Filterbecher in der Wage und auch sonst, wo man sie wegen Beeinflussung des Gewichtes nicht mit den Fingern berühren darf, erfolgt mit einer Nickeldrahtgabel, die unter beiden Ansatzstutzen eingreift. Auf die Wage stellt man das Gefäss mit dem Filter nach vorne. Die Einführung der Einwage erfolgt mit einem Mikrospatel durch den Einfüllstutzen. Austariert wurde immer mit einem Porzellantiegel und Nickeldraht. Das Erhitzen des Filterbechers mit einer Lösung geschieht auf einem Aluminiumblech, das auf dem Asbestdrahtnetz liegt; hierdurch vermeidet man auch das Ausdämpfen auf dem Wasserbad. Der Reagenszusatz erfolgt tropfenweise aus feinen Pipetten; nach dem letzten Zusatz ist es gut, mit einigen Tropfen Wasser nach-

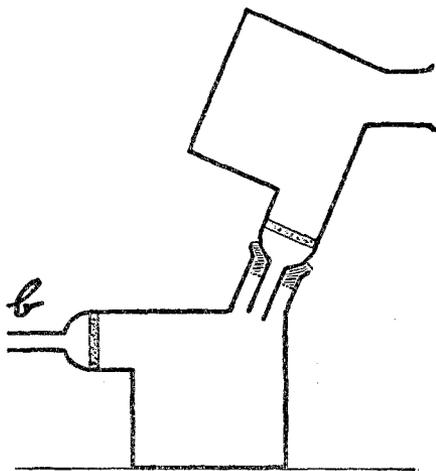


Fig. 20.

zuwaschen. Das Filtrieren der Reagenzien geschieht am besten, indem man in einen Filterbecher die Lösung einfällt und ihn in der Filtrationsstellung (siehe Fig. 20) mittels eines Gummiringes in einen zweiten Filterbecher steckt, der wegen der Kippgefahr in einem ausgebohrten Kork steht. Hierauf wird das untere Gefäss evakuiert, indem man den Schlauch der Luftpumpe an das Röhrchen b ansetzt. Die gleiche Zusammenstellung wurde auch zu Trennungen gebraucht. Das Eindampfen im Filterbecher geschieht durch Aufblasen eines filtrierten Luftstromes auf die fast siedende Flüssigkeit. Die Lösung wird mit Gasen (H_2S) gesättigt, indem man zuerst durch öfteres Einsenken der dickwandigen Einleitungscapillare in den Filterbecher die

Luft durch das Gas verdrängt. Das Filterröhrchen ist mit einem Schlauch und Glasstab verschlossen. Dann wird durch einen Schlauchring ein gasdichter Verschluss mit der Einleitungscapillare hergestellt, schliesslich lässt man zehn Minuten unter Druck stehen. Filtriert wird gewöhnlich so, dass man den Filterbecher mit einem Schlauchring in ein umgebördeltes Glasrohr steckt, das im oberen Teil den Durchmesser

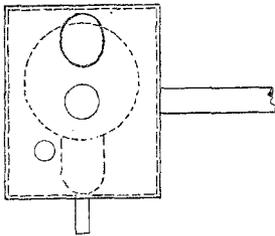
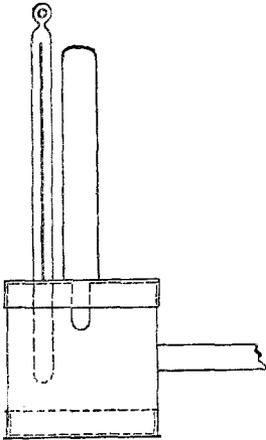


Fig. 21.

und die Neigung des Filterstutzens hat. Dieses Glasrohr steckt mittels eines Korkes in einer Absaugproberöhre, die an die Wasserstrahlpumpe angeschlossen ist. Für das Auswaschen braucht man umso weniger Flüssigkeit, je besser sie benetzt; meist ist heisses Wasser und kaltes Wasser mit 20 oder 40 v. H. Alkoholzusatz für alle Zwecke ausreichend. Auch hier ist eine feine Spitze der Spritzflasche am günstigsten. Nach dem Auswaschen wird so stark gesaugt, dass Luft durch das Filter tritt und die Waschflüssigkeit verdrängt.

Das Trocknen wird durch Luftdurchsaugen beschleunigt und erfordert 2—3 Minuten. Der Filterbecher wird an dem Filterröhrchen mittels eines Schlauches mit der Wasserstrahlpumpe verbunden, in den Einfüllstutzen steckt man mittels eines Korkes ein einfaches Luftfilter (kurze ausgezogene Glasröhre mit einem Wattepfropf); hierauf stellt man den Becher in den durch einen Mikrobrenner geheizten Trockenschrank. Der Trockenschrank (die Fig. 20 zeigt oben die Ansicht, unten die Aufsicht), ist aus Aluminiumblech genietet und hat die Innenmaße $35 \times 40 \times 35 \text{ mm}$; 5 mm über dem unteren Doppelboden ist ein dritter Boden, auf welchem der Filterbecher steht, so dass die Höhe nur mehr 30 mm beträgt. Vorne an der einen Schmalseite ist ein Schlitz, durch den man das Filterröhrchen soweit herunter bewegen kann, bis der Becher geradesteht. An der Seite ist eine Messingstange angeschraubt, mit der das Kästchen an einem Stativ befestigt werden kann. Der Deckel, der nicht zu stark übergreifen soll, hat in der

Mitte einen wärmeisolierten Griff (Messingstange mit Porzellanrohr überzogen), vorne seitlich einen Stutzen für ein kurzes Thermometer ¹⁾ und rückwärts ein ovales Loch für den Einfüllstutzen des Filterbechers. Die Temperatur lässt sich sehr leicht konstant halten; am besten ist es, wenn man sie vorher etwas höher hält, da das Kästchen durch den Filterbecher um 5—10° abgekühlt wird. Nach dem Trocknen — die Zeit muss genau eingehalten werden, da manche Niederschläge sonst schon zersetzt werden (z. B. Calciumoxalat) — wird der Filterbecher herausgenommen und drei Minuten unter weiterem Luftdurchsaugen erkalten gelassen. Dann wird er nach Pregl abgewischt und schon abgekühlt mit der Gabel in die Wage auf eine Silbermünze gestellt. Nach 10—15 Minuten ist der Temperatureausgleich beendet und es kann gewogen werden.

Bei Niederschlägen, die von heissem Wasser etwas gelöst werden, muss man beim Trocknen die Luft in umgekehrter Richtung durchsaugen. An das Filterröhrchen setzt man mittels eines dickwandigen Schlauchs ein Luftfilter an. Nachdem der Filterbecher in das Trockenkästchen gestellt und der Deckel geschlossen wurde, wird in den Einfüllstutzen ein spitzwinkelig abgebogenes Röhrchen mittels eines Korks hineingesteckt. Durch dieses Röhrchen wird während des Trocknens die Luft abgesaugt. Wenn das Trocknen beendet ist, klemmt man den Absaugeschlauch ab, damit sich der Unterdruck langsam ausgleicht und keine Niederschlagsverluste durch die kräftig einströmende Luft entstehen. Hierauf wird das Gefäss herausgenommen, das Absaugeröhrchen wieder aufgesetzt und auch während des Erkaltes Luft durchgesaugt. Die weitere Behandlung geschieht wie oben.

Die Reinigung der Filterbecher führt man am günstigsten durch, indem man sie halb mit heissem Wasser füllt, den Einfüllstutzen in den Absaugeschlauch der Wasserstrahlpumpe steckt und durch die nach unten gehaltene Filterplatte kräftig Luft durchsaugt. Die aus der Filterplatte aufsteigenden Luftblasen entfernen den grössten Teil des Niederschlags. Nur bei in verd. Säuren leicht löslichen Niederschlägen und das Glas wenig angreifenden Salzlösungen, wird der ganze Niederschlag chemisch entfernt, sonst wird nur der Rest gelöst. Alkalische Lösungsmittel muss man vermeiden, da sie das Glas zu sehr angreifen; auch sind die darauf folgenden Bestimmungen meist falsch, weil der Filterbecher erst nach einiger Zeit konstantes Gewicht zeigt. Die weitere Reinigung geschieht mittels heissen Wassers, durch das man gelegentlich in der oben erwähnten Art Luft durchsaugt. Mit 4—5 maligem Auswaschen ist die Reinigung vollständig. Das Trocknen und Wägen geschieht wie oben.

¹⁾ F. Emich, Praktikum, S. 58.

Zu den folgenden Analysen wäre noch zu bemerken, dass sie sehr rasch durchgeführt wurden. Die genau einzuhaltenen Arbeitsregeln sind sehr verschieden und werden in jedem Fall angegeben.

1. Cl-Bestimmung in NaCl: Die Einwage (1—2 mg) wird in 2 ccm heissem Wasser gelöst; die Lösung wird mit 2—3 Tropfen 10%iger Silbernitratlösung, die auch 5% Salpetersäure enthält, gefällt und unter öfterem Schütteln auf dem Aluminiumblech erhitzt, bis sich der Niederschlag ballt. Nach dem einige Minuten dauernden Abkühlen wird der Niederschlag abfiltriert, dreimal mit heissem Wasser gewaschen, drei Minuten bei 130° getrocknet und gewogen. Die Reinigung der Becher geschieht mittels Natriumthiosulfatlösung.

Einwage NaCl mg	Gefunden AgCl mg	Entspricht % Cl	Berechnet % Cl
1,511	3,710	60,74	60,66
2,092	5,142	60,80	
1,337	3,278	60,67	
1,283	3,152	60,80	
1,345	3,293	60,68	
1,437	3,518	60,59	

2. Ni-Bestimmung in $\text{Ni}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: Die Einwage wird in 2 ccm heissem Wasser gelöst; die Lösung wird mit einem Tropfen 10%iger Salzsäure versetzt, nach Zusatz von 7—10 Tropfen Glyoximlösung (10%ig) mit einem geringen Überschuss von verd. Ammoniak gefällt (Geruch), etwas erwärmt (70° C), abkühlen gelassen und filtriert. Das 3—4 malige Waschen des Niederschlags muss mit 20%igem Alkohol geschehen, um das durch Verdunsten von Alkohol am Rand ausgeschiedene Glyoxim zu lösen und das starke Kriechen des Niederschlags einzuschränken. Dann wird drei Minuten bei 110° getrocknet und gewogen.

Einwage $\text{Ni}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ mg	Gefunden Ni-Glyoxim mg	Entspricht % Ni	Berechnet % Ni
1,413	1,024	14,72	14,86
1,488	1,088	14,85	
1,104	0,819	15,07	
1,372	0,998	14,78	
1,575	1,134	14,63	

3. Ca-Bestimmung in CaCO_3 : Man spült die Einwage mit einigen Tropfen Wasser hinunter, löst in drei Tropfen Salzsäure (10%ig), erhitzt die Lösung, um die Kohlensäure zu vertreiben, gibt etwas Methylrot (0,20%ige alkoholische Lösung) hinzu, versetzt mit 10%igem Ammoniak — einen Tropfen über

den Farbumschlag — und gibt zur heissen Lösung 3—4 Tropfen Ammonoxalat-lösung (4⁰/₁₀ig); man lässt noch fünf Minuten auf dem heissen Aluminiumblech stehen (der Niederschlag soll sich setzen); nach fünf Minuten langem Abkühlen wird der Niederschlag abfiltriert und viermal mit 20⁰/₁₀igem Alkohol gewaschen. Vorsichtig bei 105⁰ trocknen (drei Minuten), wägen.

Einwage CaCO ₃ mg	Gefunden CaC ₂ O ₄ · 1 H ₂ O mg	Entspricht % Ca	Berechnet % Ca
1,615	2,355	39,99	
1,511	2,212	40,15	40,04
0,732	1,069	40,05	
2,011	2,933	39,99	

4. As-Bestimmung in As₂O₃: Da die Auflösung in Salzsäure zu langsam erfolgt, gibt man zur Einwage einen Tropfen Kalilauge (20⁰/₁₀ig), spült mit 2—3 Tropfen heissem Wasser nach; beim Bewegen der Flüssigkeit muss sich alles lösen, es darf auch nichts mehr an der Oberfläche schwimmen, eventuell erwärmt man noch etwas. Nun verdünnt man mit kaltem Wasser auf 2 cm, gibt drei Tropfen konz. Salzsäure zu und setzt, wie früher beschrieben, unter H₂S-Druck. Nach fünf Minuten erwärmt man etwas, der Niederschlag ballt sich, nach weiteren fünf Minuten kann man filtrieren. Weil der Niederschlag sehr kriecht, wäscht man ihn dreimal mit 40⁰/₁₀igem Alkohol (das erstemal kann man auch mit heissem Wasser waschen), dann wird er drei Minuten bei 110⁰ getrocknet, zweimal mit frisch destilliertem Schwefelkohlenstoff gewaschen, wieder eine Minute getrocknet und gewogen.

Einwage As ₂ O ₃ mg	Gefunden As ₂ S ₃ mg	Entspricht % As	Berechnet % As
2,985	3,720	75,89	
1,382	1,718	75,70	75,75
0,930	1,158	75,84	
0,970	1,204	75,60	
1,869	2,328	75,85	

5. Die Bestimmung des NO₃ in KNO₃ mit Nitron ergab bei Übertragung der Prinzipien des Makroverfahrens keine befriedigenden Werte. — Bei geringen Einwagen ist es wegen der relativ grossen Löslichkeit des Niederschlages nicht möglich, immer die richtigen Konzentrationsverhältnisse zu erreichen. —

Weitere Versuche, besonders Trennungen, sind noch beabsichtigt.