

## Erfahrungen in der organischen Mikroanalyse.

Von Dr. ing. et med. BONIFAZ FLASCHENTRÄGER, Leipzig.  
 Physiologisch-chemisches Institut der Universität Leipzig.

(Eingeg. 15. März 1926.)

Obwohl sich die Pregl-Methoden in fast allen chemischen Laboratorien der Hochschulen und großen Fabriken eingeführt haben, scheint es mir heute doch besonders im Hinblick auf solche Veröffentlichungen wie die kürzlich von Funk<sup>1)</sup> herausgebrachte nützlich, wenn die Erfahrungen der Mikroanalytiker gegenseitig ausgetauscht werden, um schließlich zu einheitlichen allgemein gültigen Methoden zu kommen, die auch den Studierenden nach Erledigung der Makroverbrennungen ohne Schwierigkeiten übermittelt werden können.

In den vergangenen 6 Jahren wurden zum Teil von mir selbst in München, Graz und Leipzig, zum Teil unter meiner Kontrolle am hiesigen Institut etwa 3000 Kohlenstoff- und Wasserstoff-, 1000 Stickstoff-, 200 Halogen-, Schwefel-, Methoxyl- und 500 Rückstandsbestimmungen ausgeführt. Nach Kenntnis aller Schwierigkeiten der Methodik vollzieht sich jetzt das Analysieren ohne „Pestperioden“. Die normale Tagesleistung unseres ausgezeichneten Analytikers Herrler beträgt 8 C- und H- und 4 N-Bestimmungen. Der Substanzverbrauch ist etwa  $\frac{1}{30}$ , der Gasverbrauch  $\frac{1}{40}$  des Wertes bei der Makromethode.

## 1. Mikro-Zimmer.

Schon der Raum zum Analysieren wird meist falsch gewählt. In einem kleinen zweifenstrigen Zimmer nach Süden (74,4 cbm) stieg in einem Tag im Winter die Temperatur oft um 25°. Im neuen, 144 cbm großen nach Norden zu gelegenen Raum beobachten wir nur noch Temperaturschwankungen von etwa 5—10°, solange je eine C- und H- und eine N-Apparatur in Betrieb ist.

Das Ansteigen der Temperatur im Raum beim Analysieren ist einer der gefährlichsten Feinde des Analytikers und der Wage. Es leidet die Spannkraft des Arbeitenden und die Konstanz der Absorptionsröhrchen.

Wir haben damit begonnen, die Heizung mit Gas durch eine mit Elektrizität zu ersetzen. Die Firma Heräus-Hanau hat uns in liebenswürdiger Weise einen elektrischen Ofen zur Verfügung gestellt, den wir zurzeit auf seine Brauchbarkeit prüfen.

Zur Beleuchtung haben wir zwei Lampen mit 300 Watt, für die Wagen eine Deckenlampe mit 500 Watt.

## 2. Wagen.

An Wagen benutzen wir nur Kuhlmann-Wagen. Über Instrumente anderer Firmen besitzen wir kein eigenes Urteil. Nach einem Rat von Herrn Dr. ing. E. h. Kuhlmann, der unsere Wagen bei der Durchreise durch Leipzig freundlicherweise immer kontrolliert, wird unsere Wage einmal im Monat gründlich gereinigt. Die Platte mit einem Kaninchenfuß, die Schneiden genau nach Pregl<sup>2)</sup>, S. 15. Bei schlechter Reinigung klebt die Wage meist stärker. Es ist wichtig, sich nach der Reinigung durch Lupenbetrachtung der Achatstellen des Gehänges von dem

Erfolg zu überzeugen (Pregl). Wenn die Wage zu pfeifen beginnt, wird die Arretierung unter der Glasplatte mit einem Holzstab geölt, der mit dem zugespitzten Ende in reines Maschinenöl, Paraffinum liquidum, getaucht wird. Verbogene Zeiger werden mit einer massiven flachen Pinzette gerade gerichtet, und die Spitze durch Eintauchen in Platinchlorwasserstoffsäure unter gelindem Erwärmen neu geschwärzt. Korrekturen am Zeiger erfordern große Sorgfalt und Geschick. Ich möchte empfehlen, die Zeigerspitze der Kuhlmannwage ganz besonders sorgfältig vor Unfall zu bewahren und möglichst wenig daran zu operieren. Bei guter Behandlung, besonders wenn die Wage nach Gebrauch mit einem Pappkarton bedeckt wird, ändert sich die „Empfindlichkeit“ nicht, Temperaturkonstanz natürlich vorausgesetzt. Die Einstellung auf eine Empfindlichkeit von 95—105 genügt vollkommen; sie erfordert Sorgfalt und oft viel Zeit und ist nur nach Eingriffen Unbefugter notwendig. Das Gehänge wird nur mit der Pinzette angefaßt oder mit frisch gewaschenen Händen. So behandelt, funktioniert eine Wage, mit der im Verlaufe von zwei Jahren etwa 25 000 Wägungen ausgeführt worden sind, noch heute tadellos. Ich hatte Gelegenheit, vier Kuhlmannwagen neu aufzustellen. Nach einer Stunde Auskühlen waren sie sofort gebrauchsfähig. Vielfach kommt es vor, daß die Wägungen nach mehrmaliger Arretierung um 0,010 bis 0,020 mg differieren. Die Ursache liegt meist in der Verschmutzung der Schneiden. Eine normale Kuhlmannwage hat eine jahrelang dauernd reproduzierbare Genauigkeit von 0,003—0,005 mg. Diese genügt vollkommen noch für Einwägen von 3 mg Substanz. Bei einem C-Gehalt von 95% ist dann die maximale Differenz  $\pm 0,16\%$ ; bei 50% C:  $\pm 0,08\%$ . Diese Fehler lassen sich nach frischer Wagenreinigung und durch besondere Sorgfalt noch auf 0,001 mg genaue Einwäge verbessern. Wer zweifeln will, kann statt 0,001 mg immer 0,002 mg ablesen. Je länger eine Wägung dauert, um so schlechter wird sie, weil der Wägende unsicher wird.

## 3. Mikro-Dumas nach Pregl.

Im allgemeinen ist die Mikro-N-Bestimmung in der Ausführung leichter als die Makrobestimmung. Die einzige Kunst besteht darin, immer Mikroblasen zu bekommen. In der Kälte bekommt man sie im Blindversuch bei „gutem Kipp“ ohne weiteres. Beim Erwärmen werden dann die Blasen schon natürlicherweise etwas größer, so daß man auch am Schlusse der Bestimmung ihre Kleinheit wie am Beginn nie mehr erreicht. Aber sie sind doch als Mikroblasen am gegenseitigen Einholen deutlich zu erkennen. Nun hat sich bei uns herausgestellt, daß wir konstant 0,3—0,4% zuviel finden, wenn wir die wechselnde Kupferoxydschicht (10 cm) nach jeder Analyse auf dem Eisenblech glühen, obwohl ich bei gleichem Verfahren in Graz immer nicht nur gute Werte gesehen, sondern auch meistens erhalten habe. Das von der Firma Merck gelieferte sonst vorzügliche „drahtförmige“ Kupferoxyd enthält vielfach Capillaren. Wir glauben, daß beim Erhitzen die darin versteckte Luft ausgetrieben wird und den konstanten hohen Wert bedingt. Daher lassen wir auch die 10-cm-Füllung für etwa 50 Analysen als bleibend liegen. Seitdem stimmen etwa 98% der N-Bestimmungen. — Eine weitere Schwierigkeit liegt im Einfetten des Hahnes. Wir pflegen dem Anfänger nach kurzer Zeit den Hahn mit Vaseline zu verschmieren, um ihn zu veranlassen, die

<sup>1)</sup> K. Funk, Mikroanalyse nach der Mikro-Dennstedt-Methode. Verlag F. Bergmann. 1925. Preis M 1,50.

<sup>2)</sup> F. Pregl, Die quant. org. Mikroanalyse. 2. Aufl. Springer 1923.

Hahnspindel so zart ober- und unterhalb der Rillen mit Vaseline zu bestreichen, daß beim Einpressen in das Küken kein Fett in diese gelangt (s. P r e g l, S. 109). Andere Fehler, wie zu rasches und zu langsames Verbrennen, Nichteinhalten der Blasengeschwindigkeit, Einbringen von Vaseline in die Kalilauge, Braten des Schnabelschlauches, sind selten. Daß man mit mangelhaftem Kipp keine Analysen macht, ist selbstverständlich. Wohl mancher hat sich schon geärgert, wenn die Mikroblasen am Quecksilber hängen blieben. Reinigen des Quecksilbers nützt dabei gar nichts. Manchmal hilft Zugabe von feinem  $\text{CuO}$ . Am besten ist immer, noch soviel Quecksilber einzufüllen, daß die Niveauhöhe in der Mitte zwischen den beiden Rohransätzen liegt (P r e g l).

Wir verwenden zur Entwicklung des Kohlendioxyds keinen kleinen, sondern den gewöhnlichen großen Kipp-Apparat. Wir beschicken ihn mit Marmor genau nach P r e g l. Dann werden die zwei unteren Kugeln ganz mit ausgekochtem Wasser gefüllt und dieses durch Nachfüllen mit konzentrierter Salzsäure und Abpipettieren verdrängt, bis die Säure etwa auf 1 : 1 verdünnt ist. Vor jedem Gebrauch wird zwei- bis fünfmal entlüftet (P r e g l). Dabei darf keine Säure in das Hahnrohr kommen. Auf diese Weise bekommt man schon innerhalb 20 Minuten Mikroblasen.

Als Verbrennungsröhren verwenden wir 53 cm lange, 8 mm innen und 10–11 mm außen weite Glasröhren von Schott und Genossen, Jena, mit einer Schnabellänge von 30 mm. Ihre Lebensdauer beträgt durchschnittlich 50 Analysen. Wenn man ohne Eisen- (nicht Messing-) drahtnetzrollen verbrennt, bläst sich das glühende Rohr natürlich auf. Neuerdings bewähren sich die Röhre aus Supremaxglas aufs Beste. Quarzrohre benutzen wir nicht mehr. Die Füllung erfolgt nach P r e g l. F u n k erklärt seine hohen N-Werte (S. 12) „durch Dissoziation von  $\text{CO}_2$ , oder noch eher durch Dissoziation von  $\text{CuO}$ “. Die erste Behauptung ist alt und von P r e g l gerade für den Mikro-Dumas (S. 91) experimentell erwiesen, sie war für ihn die Ursache, das reduzierte Kupfer in die Röhrenmitte zu verlegen. Die zweite Behauptung ist unrichtig, da nach W ö h l e r und B a l z <sup>3)</sup> der Sauerstoffdruck des sehr schwer dissoziierenden Kupferoxyds bei  $450^\circ = 1,963 \times 10^{-25}$  mm Quecksilber ist, bei  $1000^\circ$  118 mm. Die erreichbare Temperatur ist bei uns etwa  $800^\circ$ . Zwischen Langbrenner und Schnabel lassen wir eine mit Asbestplatte vor Wärme geschützte Schicht von etwa 3 cm Kupferoxyd. Um Zeit zu sparen, reduzieren wir 4 cm lange Drahtnetzrollen mit Methanol auf Vorrat. Das feine Kupferoxyd stellen wir uns durch Pulvern vom Groben in einer Reibschale her, so daß man schließlich ein Gemenge von ganz feinem Kupferoxyd und Stücken von etwa 3–4 mm hat im Verhältnis von etwa 2 : 1. Auf diese Weise vermeiden wir ein Zusammenbacken des Kupferoxyds und ein Verstopfen der Röhren, wenn kein Kanal geklopft wurde. Grobes Kupferoxyd füllen wir nicht noch auf das feine, sondern verwenden dafür im ganzen 15 cm feines. Dieses ist im allgemeinen für 50 Analysen, d. h. für die ganze Lebensdauer der Röhre brauchbar.

Zu Schlauchverbindungen benutzen wir glycerinierten nahtlosen Druckschlauch. Eine Umwicklung mit Papier lassen wir fort. Lebensdauer der zwei Hahnschläuche etwa 300 Analysen.

Das sogenannte D u b s k y s c h e Azotometer halten wir nicht für so vorteilhaft wie das P r e g l s c h e. Erstens steigen sehr große Blasen hoch, so daß die genannten Geschwindigkeiten geändert werden müssen. Dann ist der

untere weite Teil zu kurz (13 cm). Er soll vom Einleitungsrohr bis zur graduierten Capillare etwa 22 cm lang sein, damit die Blasen beim Einmünden schon ganz klein sind.

Es ist praktisch, wenn man noch 1,5 ccm ablesen kann, anstatt nur 1,2 ccm. Schäumt die Kalilauge, oder sind durch zu rasches Durchleiten große Blasen in dem Capillarrohr stecken geblieben, so nimmt man am Schlusse der Bestimmung die Birne über Niveauhöhe und schlägt mit der Hand kurz und energisch mehrere Male auf den Verbindungsschlauch. Dadurch gelingt es, auch hoffnungslose Obstipationen zu beheben. Vor jeder längeren Pause muß man die Kalilauge aus dem Azotometer nehmen, da der Gummischlauch bald undicht wird. Jede Kalilauge, die Vaseline aus dem Hahn enthält oder trüb wird, wird verworfen. Die 50% ige Kalilauge nach P r e g l ist auch völlig Ba-frei und läßt sich durch ein gewöhnliches Filter (10 cm Trichter) gut filtrieren.

Die Verbrennung wird in folgenden Zeiten ausgeführt: Substanz wägen und Einfüllen: 15 Minuten. Durchleiten von Kohlendioxyd in der Kälte bei vollgeöffnetem Hahn: 2 Minuten. Achtung bei flüchtigen Substanzen! Anheizen und Anschalten des Azotometers und Durchspülen bis zu Mikroblasen: 2 Minuten. Verbrennen der Substanz: 20–30 Minuten. Durchspülen mit Kohlendioxyd und nochmaliges Glühen bei einer Blasengeschwindigkeit von 1 Blase pro Sekunde: 5 Minuten. Kleinstellen der Langbrennerflamme auf etwa die Hälfte und Steigerung der Blasenzahl auf 2 Blasen pro Sekunde: 5 Minuten. Abstellen der Flammen und rascheres Durchleiten mit 3 Blasen pro Sekunde bis zu Mikroblasen: 10 Minuten. Gesamtdauer 50–60 Minuten. Geübte brauchen 35–45 Minuten infolge rascheren Verbrennens der Substanz (in 10 Minuten). Maximale Tagesleistung 10 Analysen. Zum Erlernen braucht man 5–8 Tage.

#### 4. Die Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs nach P r e g l.

Die Ausführung der C- und H-Bestimmung ist schwieriger als die Makrobestimmung und fordert daher mehr Aufmerksamkeit. Aber wenn die erste Testanalyse richtig war, dann hat man nahezu die absolute Gewähr, daß auch die folgenden Analysen von ähnlich gebauten Körpern stimmen. Dagegen gelingt es hier leichter, übereinstimmende Werte zu bekommen, da die Apparatur bei gleichbleibender richtiger, aber auch falscher Methodik, z. B. stärkerem oder schwächerem Saugen, gleichmäßig arbeitet. Daher sollte man es sich zur Regel machen, nach Pausen auch schon von acht Tagen immer wieder eine Testanalyse einzuschieben. Häufigste Fehler sind in erster Linie die falsche Einstellung der Druckverhältnisse und die zu rasche oder zu langsame Verbrennung der Substanz selbst. Der Druck läßt sich nicht willkürlich beliebig fein einstellen, wenn Algen im Wasser der Mariotteschen Flasche gewachsen sind und die Öffnung mehr oder weniger verstopfen. Wir legen von Anfang an Kupferdrahtnetz ins Wasser. Wichtiger ist natürlich die richtige Stellung des Saughebels. Wir haben sie zur rascheren Auffindung genau markiert, kontrollieren aber mit der Uhr außerdem noch jede einzelne Einstellung des Hebels. Wir stellen ihn so, daß im ganzen System ein Unterdruck von 1 Blase auf 10 Sekunden besteht. Jede Substanz muß individuell behandelt werden, so daß die Geschwindigkeit der Blasen im Blasenähler nicht einmal zu gering und dann wieder zu groß ist. Der dritthäufigste Fehler scheint mir zu sein, daß die Petroleumgranate entweder zu wenig gefüllt ist (zu hohe Werte) oder das Petroleum nicht richtig siedet (zu niedere Wasserwerte). Zu hohe Wasser- und zu niedere Kohlenstoffwerte sind selten. Bei ersteren Fehlern ist die Apparatur nicht entsprechend ausgegült.

<sup>3)</sup> Z. f. Elektrochem. 27, 418 [1921]; Ephraim, anorg. Ch. 1923, S. 336.

Sie kommen deshalb am häufigsten beim Beginn der Arbeit vor. Bei letzteren wird zumeist zu rasch verbrannt. Am häufigsten sind zu hohe Kohlenstoffwerte:  $+0,3$  bis  $+0,4\%$ . Wir legen daher die Fehlergrenze  $= +0,3$  und  $-0,1\%$  C, statt  $+0,2$  und  $-0,2\%$  bei der Makrobestimmung, wo die Kohlenstoffwerte meist etwas geringer sind. Die hohen Kohlenstoffwerte finden im Sommer ihre Erklärung in der höheren Temperatur. Es soll hier noch einmal hervorgehoben werden, daß die Temperaturschwankungen gerade den Kohlenstoffwert am meisten ungünstig beeinflussen. Früher, als noch hirsekornförmiges Bleisuperoxyd verwandt wurde, bedurfte es bei neuen Rohrfüllungen oft  $\frac{1}{2}$ —1 Tag langen Ausglühens, bis der hohe Kohlenstoffwert auf normale Höhe sank. Seit Einführung von Bleisuperoxydasbest ist eine neue Röhre nach 1 Stunde zur Testanalyse gebrauchsfähig.

Sauerstoff, aus Luft bereitet, und Luft halten wir in je zwei übereinanderstehenden, zwei Liter fassenden Mariotteschen Flaschen. Zur Füllung der Sauerstoffflasche drückt man mit der Sauerstoffbombe das Wasser in die obere Flasche, so daß lediglich die Umschaltung der Schläuche vorzunehmen ist. Die Luftflasche wird nach Hochstellen mit der ins Freie gehenden Frischluftleitung verbunden. Die zum Druckregler gehenden, rite gealterten Schläuche füllen sich hie und da beim Sinken der Zimmertemperatur über Nacht mit wenig Wasser an. Dies genügt aber, um die enge Stelle am Präzisionsquetschhahn auf rätselhafte und höchst launische Weise zu verstopfen. Wir haben deshalb Quetschhähne oberhalb des Druckreglers angebracht. Gerade am Anfang ist es mir wiederholt vorgekommen, daß die bewegliche Glocke während der Analyse unauffällig nach unten glitt und natürlich wegen zu hohen Druckes dann einen zu niederen Kohlenstoffwert gab. Man befestige also die Glocke, wie Pregl ja schon vorschreibt, durch Klemmen mit einem Streichholz zuverlässig. Das innere Rohr der Glocke soll etwa 1 cm kürzer sein als diese, da sonst zu große Blasen austreten. Als Überdruck haben wir gewöhnlich bei Sauerstoff 5 cm und bei Luft 6—7 cm schwach alkalisches Wasser. Aus der Glocke treten in einer Minute 2—3 Blasen aus. An den Druckregler direkt angeschlossen haben wir ein 5 cm langes und 8 mm weites Röhrechen mit feuchtem Natronkalk. Der Dreiweghahn wird mit dem im Vakuum bei Wasserbadtemperatur behandelten Vaseline gefettet, das zur Imprägnierung der Schlauchteile dient. Als Blasen zähler ziehen wir einen solchen mit 15—20 Blasen  $= 3,5$ — $4,5$  cm dem mit höherer Blasengeschwindigkeit vor. Die Füllung erfolgt mit Chlorcalcium (Merck, Calc. chlorat. sicc. granul. neutral p. A. feinkörnig). Eine einfache, aber ausgezeichnete Probe auf die Güte des Calciumchlorids zeigte mir Wrede, Greifswald. 2—3 Körnchen werden auf der flachen Hand mit nur 1 Tropfen Wasser befeuchtet. Bei einwandfreiem Calciumchlorid kann man die dabei auftretende Wärme nicht ertragen, wohl aber bei etwas feuchtem. Beim Erhitzen von Chlorcalcium im Reagenzglas kann man fast immer etwas Wasser austreiben. Das sonst tadellose Merck'sche Präparat trocknen wir im Vakuum, indem wir den Fraktionierkolben dauernd schütteln und mit der leuchtenden Flamme gelinde erwärmen, bis nichts mehr abdestilliert. Dieses feinkörnige Chlorcalcium dient auch für die Füllung der Absorptionsgefäße und des abschließenden Rohres vor der Mariotteschen Flasche. Auch ohne Siebung kann man sich vor Pulverförmigem hüten. Einmal wurde auf solche Weise das abschließende Chlorcalciumrohr intermittierend verstopft.

Den ebenfalls von Merck in immer einwandfreiem Zustand bezogenen Natronkalk (Natrium hydricum cum calce, feinkörnig, pro anal.) befeuchten wir auf Vorrat in einer Porzellanschale mit einem Zerstäuber mit etwa 25% Wasser. Erst wenn er dann eine Nacht mit einem Gummistopfen wohl verschlossen gestanden hat, wird er verwendet. Das Verbrennungsröhr wird wie für die N-Bestimmung in vorzüglicher Qualität von der Firma Schott und Genossen geliefert. Die Bergkristallrohre von Heraeus werden bei längerem Arbeiten (20—50 Analysen) gerade neben der Stelle, wo das Schiffchen sitzt, trüb. Auch brennt das Bleichromat auf die Dauer fest und die Röhren werden doch unbrauchbar. Die Jenaer Röhre für C- und H-Bestimmung sind 5 cm kürzer als für die N-Bestimmung. Der Schnabel ist angesetzt, 3 cm lang und hat eine konstante äußere Weite von 3,2—3,5 mm. Dadurch, daß das Rohr etwas

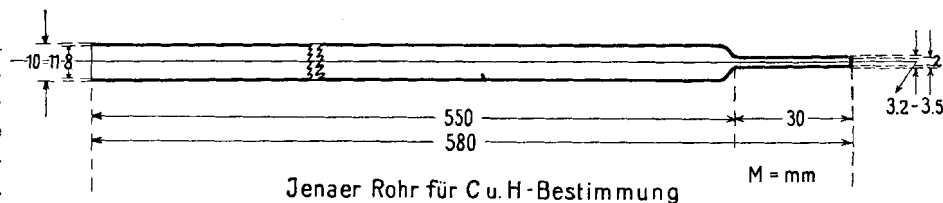


Fig. 1.

länger ist, können auch etwas zurückdestillierte, nicht explodierte Substanzen noch bequem wieder vordestilliert werden.

Das Material zur Rohrfüllung ist dasselbe, wie es Pregl angibt. Das mit frischgefälltem Bleichromat verschmolzene Kupferoxyd (1:1) bewährt sich sehr gut. Tressensilber wird in einer eigenen Verbrennungsröhre in Länge von etwa 3 cm vorbereitet und aufbewahrt, so daß es bereits die gewünschte Form hat. Bei der Füllung des Rohres legen wir den Bremspfropf ans Rohrende, und zwar bei angeheizter Granate, da die Blasengeschwindigkeit in der Kälte eine größere, etwa 30%, ist. Zum Auswischen der Röhre nehmen wir einen 60 cm langen und 3 mm dicken Aluminiumdraht, der durch Anschneiden mit dem Messer leicht dauerhaft angebraut wird und langfaserige Watte sehr gut festhält. Die Bleisuperoxydschicht machen wir nicht 20—25 mm, sondern 90 mm lang. Das ist die einzige Abweichung von Pregl's Vorschrift. Es hat sich gezeigt, daß bei etwa 50 Analysen je nach der Höhe des N-Gehaltes N-haltige Stoffe stets einen zu hohen Kohlenstoffwert hatten. Die Bleisuperoxydasbestschicht enthält ja im Verhältnis zum hirsekornförmigen Bleisuperoxyd viel weniger davon. Nach Pregl hergestellt enthält der Asbest zwar 75% Bleisuperoxyd. Aber die früher geforderte 2,5 cm lange Schicht von gekörntem Bleisuperoxyd wiegt 4,1 g; durch Bleisuperoxydasbest ersetzt nur 0,8 g  $= 0,6$  g reines Bleisuperoxyd. Eine 9 cm lange Schicht wiegt dann 2,7 g  $= 2$  g Bleisuperoxyd. Der Bleisuperoxydasbest erschöpft sich daher rascher, zumal wenn man ihn beim Rohrfüllen etwas zusammendrückt, wodurch seine wirksame Oberfläche kleiner wird. Ganz besonders kann man dies beobachten, wenn viel S- und N-haltige Stoffe verbrannt werden. Einmal erschien die gebildete Schwefelsäure sogar am Schnabelende in Gestalt eines kleinen kongosauren Tropfens. Infolge der ganz lose eingefüllten Bleisuperoxydschicht erhöht sich die Gasreibung so sehr, daß wir den Bremspfropf nur mehr ganz klein anlegen. Wir füllen also: Bremspfropf, 9 cm Bleisuperoxydasbest, 5—6 cm Silberwolle, 13 cm Kupferoxyd und Bleichromat, 2—2,5 cm Silber. Da nun die Bleisuperoxydschicht nicht über  $180^{\circ}$  erwärmt werden soll, haben wir uns von der Firma Götze, Leipzig, Nürnberger Str. 56, die auch

alle anderen Mikroapparaturen in sorgfältiger Ausführung liefert, eine 12 cm lange Granate bauen lassen, die seit einem Jahr mit gutem Erfolg in Betrieb ist. Seitdem haben wir normale Werte auch bei N- und S-reichen Körpern. Sonst unterscheidet sich die Granate in nichts von der von Pregl angegebenen. Es ist uns vorgekommen, daß das eingesetzte Kühlrohr zerbrach. Nach manchen Versuchen kitteten wir das Glasrohr folgendermaßen: Zuerst den unteren Teil mit Glycerin und Bleiglätte, dann mit einer Schicht geschmolzenem Kolophonium und dann wieder wie vorher. Nur so bekamen wir die Stelle dicht gegen siedendes Petroleum. Das Kolophonium dringt in die noch vorhandenen Kittporen ein und verstopft diese. Die Granate füllen wir soweit, daß beim gelinden Kochen immer etwas Petroleum sichtbar wird. Das Petroleum muß mindestens zweimal destilliert werden, da es sich sonst in der Granate fraktioniert und dann natürlich Überhitzung eintritt. Die Asbestscheiben an beiden Seiten der Granate vergrößern wir nach unten stark, da vom Mikrobrenner für den Verbindungsschlauch gefährliche Wärme aufsteigt.

**Absorptionsgefäße:** Der schädliche Raum zwischen Schnabelende und Ansatzstück vom Röhrchen soll peinlichst vermieden werden. Es ist vorgekommen, daß dem Anfänger falsch dimensionierte Röhrchen geliefert werden. Wie soll da ein Fehler gefunden werden! Bei hohen Wasserwerten kann sich im Ansatzrohr Wasser in Tropfenform ansammeln und dann beim Übertreiben entweder die zwei Capillaren oder was mir auch passiert ist, die Öffnung der Vorkammer rettungslos verstopfen. Erwärmt man sofort die Tropfenstelle mit der erhitzten Platinpinzette und senkt den Hebel, so kann man die Analyse noch retten. Aber meist ist sie verloren, bis der Fehler gefunden ist. Am besten verhindert man Wasseransammlungen von vornherein durch einen oder zwei breite Aluminium- oder Kupferbügel, die ein Hin- und Herbewegen unnötig machen. Beim Anbringen der Absorptionsgefäße hüte man sich am Ende Glas abzusplittern. Kommt Chlorcalciumstaub in die Vorkammern, so wird die Gesamtapparatur frisch gefüllt. Dickwandige Röhrchen oder solche mit blasigem Glas sind ungeeignet. Vor Beginn der Arbeit reinigen wir die Röhrchen mit Benzol, Flanell und Leder sehr gründlich. Später reinigen wir nur mehr mit Leder, das genügt. Denn „was man nicht hinbringt, braucht man nicht abzuwischen“. So haben wir auch das feuchte Flanelläppchen zum Kühlen in dem letzten Jahr mit gutem Erfolg weggelassen. Immer aber wird das Innere der Ansatzröhre mit dem Wattewickel gereinigt. Verstopfungen der Capillaren werden mit feinsten Cu-Drähtchen behoben, nicht aber mit Glasfäden! Die Konstanz der Röhrchen ist normal. Man beachte nur, daß die Röhrchen an der Wage keinen strömenden Luftschichten ausgesetzt sind, etwa zu nahe an der Wand oder dem Rand des Tisches stehen, da hier die Temperatur immer etwas niedriger ist (Pregl). Weygandt, Leipzig, setzt seine Röhrchen immer mit gutem Erfolg sofort in die Wage.

Funk schreibt auf S. 9: „Ist die Apparatur (nach Funk) in Ordnung, so vergrößert sich das Gewicht des ersten (Absorptions-)Röhrchens (im Blindversuch!) um ungefähr 0–0,2 mg, das zweite Röhrchen verliert  $\frac{1}{10}$  mg, während das dritte Röhrchen um etwa denselben Betrag zunimmt.“ Bei Pregl darf die Zunahme im Blindwert 0,02 mg nicht überschreiten. Bei Funk handelt es sich entweder um einen Druckfehler oder es bleibt die ganze C-H-Bestimmung uns wenigstens unverständlich. Auf Seite 11 schreibt Funk: „Die ganze Methode ist einfach, zuverlässig und in einer Woche zu erlernen, besonders für diejenigen, die mit der Dennstedtschen

Methode vertraut sind. Ja, man kann sogar behaupten, daß die Mikromodifikation der Makromodifikation überlegen ist.“ Pregl fordert bekanntlich aus seiner Erfahrung zum Erlernen der C- und H-Bestimmung 14 Tage bis 3 Wochen.

Wir sehen in den Funkschen Modifikationen absolut keine Verbesserungen, eher das Gegenteil und lehnen sie ab.

Um zu einem Urteil über die neuerdings verwendeten Blumerrohre zu gelangen, haben wir sie uns etwas modifiziert von der Firma Pressler, Leipzig, Glockengasse 13, nach Maß bauen lassen.

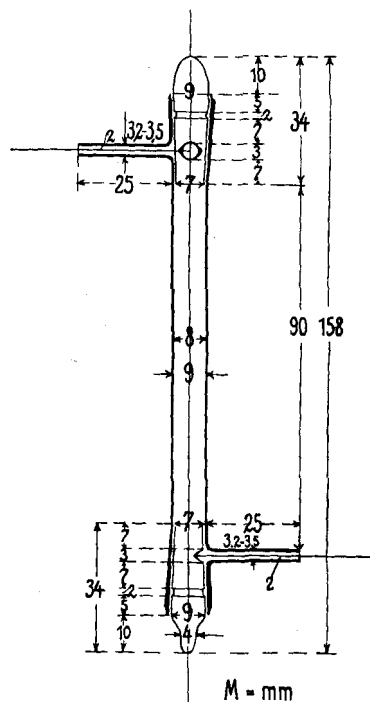


Fig. 2.

Pregl weist in seinem Buch auf das leichte Heraus-treten von Hahnfett bei diesen Röhrchen hin. Wir suchten diese Fehlerquelle von vornherein dadurch zu umgehen, daß wir die Hahnspindel länger wählten. Dafür trägt der Hahn 5 mm von der Bohrung entfernt eine 2 mm breite und 0,5 mm tiefe ringförmige Rille. Es wird nur der untere Teil des Hahnes mit Adeps lanæe gefettet. Die Rille verhindert das Hochkriechen der Hahnspise, so daß der obere Hahnenteil (5 mm) völlig frei bleibt. Die Röhrchen sind daher ohne weiteres gewichtskonstant. Wir bestätigen die Angaben von Wrede<sup>4)</sup>, daß man mit dem Blumerrohr mit Sauerstoff allein verbrennen kann. Die Mariotte-Flasche haben wir aber beibehalten:

Die Analysen stimmten damit ebenso wie mit dem Preglröhrchen. An Fehlermöglichkeiten kommen neu hinzu: Die Röhrchen sind nicht so bequem abzuwischen; leicht wird ein Hahn dabei herausgezogen. Öffnet man die Röhrchen nach dem Austretenlassen des Sauerstoffdruckes noch einmal, so nehmen sie etwa um 0,1 mg ab! Das Fetten der Hähne erfordert mehr Sorgfalt als das Einkitten mit Krönigschem Glaskitt. Wir bestreichen vorsichtig mit einem Tantalmikrospatel (Siemens & Halske, zahnärztliches Instrument), die Schliffstellen des Röhrchens und drücken dann den sauberen Hahn unter Drehen ein. Vor Abnahme der Röhrchen werden die Hähne um 180° gedreht. Nach dem Abwischen und Auskühlen, also eben vor Einbringung in

<sup>4)</sup> B. 55, 558 [1922].

die Wage werden die Röhrchen kurz geöffnet. Dabei kann man sie mit der Hand am Hahnkopf und Ansatzröhrchen ruhig anfassen.

Als Verbindungsschläuche bewähren sich die von Haack und Götze gelieferten nahtlosen Schläuche gut. Die Imprägnierung mit Vaseline soll nicht länger als eine Stunde unter etwa zehnmaligem Lufteinlassen erfolgen. Erwärmt man zu lange, so wird der Gummi zu weich. Die Lebensdauer der Schlauchstücke am Schnabel ist etwa 150, zwischen beiden Absorptionsröhrchen 300 Analysen.

Bei der Ausführung der Bestimmung soll der Langbrenner nicht mehr als deutliche Rotglut zeigen. Mit dem beweglichen Brenner wird je nach der Substanz erhitzt. Bei Alkali-, Barium-, auch Calciumsalzen läßt es sich leicht erreichen, daß der Rückstand nur aus dem Carbonat besteht. Dies wird daran anschließend in der Mikromuffel durch die Überführung ins Sulfat kontrolliert und bei der Berechnung des Kohlenstoffwertes berücksichtigt. Die Dichtigkeitsprobe lassen wir nach der Testanalyse weg, da Undichtigkeiten fast nie vorkommen.

##### 5. Halogen- und Schwefelbestimmungen.

Wenn überhaupt bei den Halogen- und Schwefelbestimmungen Fehler gemacht werden, so wird meist die Substanz zu rasch verbrannt, zu wenig das Perlenrohr ausgewaschen, oder es werden halogenhaltige Reagenzien verwandt. Bei der S-Bestimmung wird meist aus der Platinschale nicht alles aufs Filter gebracht. Im ersten Falle gehen unverbrannte Anteile in die Perlenschicht über. Die Blasengeschwindigkeit bei Halogenbestimmungen beträgt 2 Blasen in der Sekunde. Unser Waschflaschenrohr hat einen inneren Durchmesser von 4 mm. Die Platinkontaktsterne werden von Dr. Kröcker, Höchst, durch gut passende Platindrahtnetzrollen ersetzt, was zweifellos besser ist, da die Dämpfe nicht so leicht unverbrannt vorbeistreichen können. Leider wiegt das Platinnetz 24 g gegenüber den 2 g schweren Sternen. Der leere Rohrantel ist bei uns 45 cm lang gegenüber dem Preglrohr. Zum Auswaschen der Rohre brauchen wir in drei Anteilen etwa 30 ccm Flüssigkeit. Beim Reinigen und raschen Trocknen des Perlenrohres zersprangen uns einige Porzellanperlen, deren Splitter leicht das Lumen verlegen. Man klopfe daher das trockene Rohr so lange, bis alle kleinen Bruchstücke herausgefallen sind. Im Handel befindliche Perlenrohre mit runden, statt flach ovalen Verengungen weise man zurück.

Das destillierte Wasser ist in den meisten Fällen ebenso wie die reine konz. Salpetersäure des Handels ohne weiteres brauchbar. Die Herstellung von halogenfreier Soda ist etwas mühsam<sup>5)</sup>. Wir haben Natriumbicarbonat (pro Analysis, Merck) dreimal umkristallisiert, bis es den Anforderungen genügt. Dafür reicht der aus 500 g bereitete Vorrat auf Jahre hinaus.

Zum Filtrieren der Niederschläge haben wir für Halogensilber Filter aus Glasritzen von Schott und Genossen und für Bariumsulfat aus Porzellan von der Berliner Porzellan-Manufaktur. Die Form der gläsernen Halogenröhrchen lehnt sich eng an die von Pregl angegebene an. Nach mehrfachen Umänderungen bewährt sich jetzt seit zwei Jahren die Filterplatte 13 f G 3/(5—7), die inzwischen im Handel erhältlich geworden ist.

Die Durchlässigkeit jedes Röhrchens muß vor Anwendung kontrolliert werden. Sie sollen in 1 Minute 20—30 ccm Wasser mit Hilfe der Wasserstrahlpumpe filtrieren lassen. Dabei darf kein Chlorsilber durchgerissen werden. Schlecht filtrierende Röhrchen sind unbrauch-

bar. Durchlässige Röhrchen können mit Asbestmilch leicht gedichtet werden. Nebenbei bemerkt, nehmen wir zum Filtrieren von kolloiden Niederschlägen, wie z. B. Cholesterindigitonid mit Vorliebe asbestgedichtete Filter (5—7). Sobald sich die amorphe Masse festsaugt und abdichtet, wird die kolloide Filterwand durch Umrühren mit einem Platindraht zerstört. Die Konstanz der Röhren ist gut. Nach Waschen mit Chromschwefelsäure und Natronlauge ist das Röhrchen im allgemeinen bei der zweiten Wägung konstant (0,020 mg).

Bei der S-Bestimmung sammeln wir das Bariumsulfat außer in einer 60 g schweren Platinschale (9 cm Ø) auch in einer dunkelgrün glasierten Schale Ø 8 cm (75—100 ccm). Das Filtrieren verlangt dabei einen größeren Porzellantiegel wegen des dicken Schnabels der Schale<sup>6)</sup>. Der Neubauer tiegel aus Platin wurde von Anfängern wiederholt „undicht“ gemacht, wahrscheinlich durch Erhitzen mit Wasser. Wenn er auch durch Aufbringen von Platinmohr wieder gebrauchsfähig wird, so haben wir ihn trotzdem aus wirtschaftlichen Gründen verlassen. Der Filtriertiegel 0,9974 B 2, zu dem das Glühschälchen 0,9975a gehört, faßt 1,5 ccm. Wir haben die Manufaktur veranlaßt, jetzt auch noch größere Tiegel mit 3 und 7 ccm Inhalt herzustellen. Neuerdings bevorzugen wir den größeren Tiegel, bei dem weniger leicht etwas über- und danebenläuft. Die Konstanz der Porzellantiegel ist ebenso wie die der Glasfilter gut. Vor dem Glühen müssen die Tiegel sorgfältig außen abgewischt werden. Auskühlen, auch des großen Tiegels ist nach  $\frac{3}{4}$  Stunde beendet.

In der Ausführung dieser Mikrogeräte durch die oben genannten Firmen haben mich die Herren Dr. Praußnitz und Professor Dr. König immer auf das liebenswürdigste unterstützt. Auch jetzt noch sind sie dauernd um die Verbesserung der mikroanalytischen Hilfsmittel bemüht. Ich möchte ihnen hier meinen besten Dank zum Ausdruck bringen.

6. Das Oxydationsverfahren nach Carius hat sich neuerdings in die Harnanalyse gut eingeführt.

Der Mikrobombenofen von Orthofer, Graz, bewährt sich auch nach der präparativen Seite vortrefflich. Das Absprengen von Bombenrohren nehmen wir folgendermaßen vor: das Rohr wird rundherum mit dem Glasmesser geritzt und von Glasstaub gereinigt. Dann werden zwei Rollen stark befeuchteter Baumwollappen so um das Rohr herumgewickelt, daß gerade ein 2 mm schwacher Spalt an der geritzten Stelle bleibt. Hält man die Spaltstelle unter langsamem Drehen in die Stichflamme des Gebläses, so kann man nach mehreren Sekunden in etwa 99% der Fälle den oberen Bombenteil glatt abnehmen. Schmilzt man den Rand der Mikrobombe in der Flamme rund, so kann man mit Hilfe des Hebers das gebildete Halogensilber unmittelbar auf das Filter bringen.

##### 7. Mikro-Kjeldahl.

Zur Mikro-N-Bestimmung im Serum, Harn usw. benutzen wir die Apparatur nach J. K. Parnas und R. Wagner<sup>7)</sup>. Der Destillierkolben (B) ist aus Jenaer Glas und die untere Kugel faßt 100 ccm. Ist sie kleiner, so wird infolge zu großer Flüssigkeitsansammlung leicht Alkali mitgerissen. Unser Kühlrohr besteht aus Uviolglas. Die Substanzen zersetzen wir nicht mehr in aufgeblasenen Reagensgläsern, sondern in 100 ccm fassenden Jenaer Mikro-Kjeldahlkolben. Seitdem schäumt

<sup>5)</sup> Filtration nach Wintersteiner siehe Mikrochemie II, S. 15, 1924.

<sup>7)</sup> Pregl-Buch S. 118; Bioch. Z. 125, 253 [1921].

<sup>5)</sup> Siehe Pregl-Buch S. 131

und spritzt nichts mehr über. Die Methode erweist sich auch in der Hand des Anfängers als zuverlässig.

8. Die Rückstandsbestimmung (Pregl-Buch S. 162) mit Hilfe der Mikromuffel ist berufen, alle anderen Methoden zu verdrängen.

9. Die Molekulargewichtsbestimmung nach der ebullioskopischen Methode will uns vorerst noch nicht sicher gelingen. Während niedrig siedende Lösungsmittel, wie z. B. Aceton, leicht einige Minuten konstant sieden und gute Werte geben, ist dies bei Alkohol oder Wasser nicht der Fall. Die Ursache liegt wohl in der Form der Gefäße und besonders in der Gestalt des Kühlers mit dem Platindraht. Manche Firmen liefern die Gefäße in völlig unbrauchbarer Form.

10. Die Methoxylbestimmung ist einfach und sehr zuverlässig. Wir erhitzen das Kölbchen mit einem Mikrobrenner<sup>8)</sup>, der einen Schraubenhahn und einen Kamin von Glas trägt und decken das Kölbchen mit Asbestpapier nach oben ab. Sonst genügt ein geringer Luftzug um das regelmäßige Sieden der Jodwasserstoffsäure irreversibel zu unterbrechen. Zur Jodwasserstoffsäure setzen wir nur Essigsäureanhydrid hinzu, nicht Phenol.

11. Spezifisches Gewicht. Für die Mikropolarisation hat E. Fischer<sup>9)</sup> ein Mikropyknometer angegeben. Sehr viel einfacher kommt man zum Ziel, wenn man nur mehr einfache Capillaren verwendet (8 cm lang, 0,5–0,8 mm innerer Durchmesser), die bis an beide Enden gefüllt und gewogen werden. Sie lassen sich ohne Verlust mit Filtrierpapier sorgfältig abwischen. Die Verdunstung an den Capillarenden bei wässriger und alkoholischer Lösung während der Mikrowägung ist minimal und kommt nicht in Betracht. Ihre Brauchbarkeit ist wiederholt durch die Bestimmungen mit der Ostwaldschen Pipette kontrolliert worden.

12. Zum Filtrieren kleiner Substanzmengen verwenden wir neben tarierten Mikroglasfritten, Porzellantiegelchen und Glasnagel neuerdings ganz einfach kleine Trichter mit gehärteten Filtern von Schleicher und Schüll. Sie vertragen das Absaugen im Filtrierapparat nach Witt (Hugershoff Katalog Nr. 819) gut und erlauben ein sehr rasches Arbeiten.

Überblicke ich am Schluß das Mitgeteilte, so werden viele fürs erste Bekanntes und Kleinigkeiten aufgeführt finden. Aber wer die Freuden und Leiden der Mikroanalyse gekostet hat, der weiß, daß ihr Gelingen von lauter Kleinigkeiten abhängt. Ich habe vor allem angegeben, was uns und anderen anfänglich Schwierigkeiten gemacht hat. Ich bin seit Jahren bestrebt, den hiesigen Glasbläsern bei der Ausführung ihrer Apparate zu helfen und zu verhindern, daß sie unbrauchbare Geräte abgeben. Ich glaube, so manchem Kollegen viel unnütze Mühe erspart zu haben. Ich wünsche, daß alle Firmen sich hierin von unabhängiger Seite kontrollieren ließen.

Seit 15 Jahren wird mikroanalytisch gearbeitet; jetzt ist es an der Zeit, daß alle, die sich eingehend mit den Mikromethoden beschäftigt haben, ihre Erfahrungen bekanntgeben. Es wird ja bald nicht mehr möglich sein, die publizierten Analysenergebnisse richtig zu beurteilen, wenn die Mikroanalyse immer wieder neu entdeckt wird oder in einem neuen Gewande erscheint.

Wenn auch die allgemeine Erlernung jetzt noch für den Studierenden etwas verfrüht erscheinen mag, so

<sup>8)</sup> Von Hugershoff, Leipzig, Katalognummer: 3573 b; Mikrogaslampe mit Glimmerzylinder u. Schraubenhahn, 2289 b. S. 248 [1924].

<sup>9)</sup> Houben-Weyl, I. Aufl., Bd. I, S. 879.

sollte doch das Ziel aller Mikroanalytiker sein, die Methode einheitlich wie die klassische Makromethode zu gestalten, damit jeder Chemiker, der die Hochschule verläßt, die Methode wenigstens einmal beherrscht hat.

Zum Schlusse gedenke ich dankbar der gastlichen Aufnahme und strengen Schulung, die ich bei Herrn Professor Pregl in Graz erfahren habe. [A. 52.]

## Eine neue Form des periodischen Systems der Elemente.

Von Dr. A. VON ANTROPOFF,

o. Prof. d. phys. Chemie an der Universität Bonn.

(Eingeg. 21. Aug. 1925.)

Die Entdeckung des „Periodischen Systems der Elemente“ durch L. Meyer und Mendelejew galt mit Recht als eine von den fruchtbarsten Errungenschaften der Naturwissenschaften, sowohl für die Forschung, als auch für den Unterricht. W. Nernst sagt: „Die Bedeutung des periodischen Systems für den Unterricht kann nicht hoch genug geschätzt werden“<sup>1)</sup>.

Und dabei zeigt die Literatur der letzten Jahre, daß in der anorganischen Chemie, der physikalischen Chemie und in der physikalischen Lehre vom Atombau, das periodische System immer mehr in den Vordergrund des Interesses rückt. Das ist verständlich. Denn bei der wachsenden Fülle des Stoffes der anorganischen Chemie wird ein ordnendes Prinzip für die Forschung und den Unterricht immer notwendiger, und die anorganische und

|     | I        |          | II |   | III            |          | IV       |          | V        |          | VI       |          | VII      |          | VIII |                     |
|-----|----------|----------|----|---|----------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|------|---------------------|
|     | a        | b        | a  | b | a              | b        | a        | b        | a        | b        | a        | b        | a        | b        | a    | b                   |
| I   | H<br>1   |          |    |   |                |          |          |          |          |          |          |          |          |          |      | H <sub>2</sub><br>2 |
| II  | Li<br>3  | Be<br>4  |    |   | B<br>5         | C<br>6   | N<br>7   | O<br>8   | F<br>9   |          |          |          |          |          |      | Ne<br>10            |
| III | Na<br>11 | Mg<br>12 |    |   | Al<br>13       | Si<br>14 | P<br>15  | S<br>16  | Cl<br>17 |          |          |          |          |          |      | Ar<br>18            |
| IV  | K<br>19  | Ca<br>20 |    |   | Sc<br>21       | Ti<br>22 | V<br>23  | Cr<br>24 | Mn<br>25 | Fe<br>26 | Co<br>27 | Ni<br>28 | Cu<br>29 | Zn<br>30 |      |                     |
| V   | Rb<br>37 | Sr<br>38 |    |   | Y<br>39        | Zr<br>40 | Nb<br>41 | Mo<br>42 | Tc<br>43 | Ru<br>44 | Rh<br>45 | Pd<br>46 | Ag<br>47 | Cd<br>48 |      |                     |
| VI  | Cs<br>55 | Ba<br>56 |    |   | La-Ce<br>57-71 | Hf<br>72 | Ta<br>73 | W<br>74  | Re<br>75 | Os<br>76 | Ir<br>77 | Pt<br>78 | Au<br>79 | Hg<br>80 |      |                     |
| VII |          | Ra<br>88 |    |   | Ac<br>89       | Th<br>90 | Pa<br>91 | U<br>92  |          |          |          |          |          |          |      |                     |

Seltene Erdmittel

|             |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |
|-------------|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|
| VI<br>57-71 | La | Ce | Pr | Nd | -  | Sm | Eu | Gd | Tb | Dy | Ho | Er | Tm | Yb | Ce |
|             | 57 | 58 | 59 | 60 | 61 | 62 | 63 | 64 | 65 | 66 | 67 | 68 | 69 | 70 | 71 |

Fig. 1. Periodisches System nach Lothar Meyer und Mendelejew.

die physikalische Chemie können mit der Vervollständigung ihrer Kenntnisse immer mehr von der Betrachtung einzelner Elemente und ihrer Verbindungen zur Untersuchung ihrer Beziehungen untereinander übergehen. Dabei zeigt die neue Lehre vom Atombau, daß die Beziehungen, welche das periodische System angibt, im Atombau tief begründet sind.

Trotz der hervorragenden Leistungen der schon von L. Meyer und Mendelejew angegebenen Form des periodischen Systems, hat aber diese doch nie ganz befriedigen können, und es sind immer wieder Versuche gemacht worden, sie zu verbessern und sie den neuen Errungenschaften der Wissenschaften anzupassen.

Die Hauptschwierigkeiten, die zu überwinden waren, um die Elemente in einem System übersichtlich anzuordnen, bestanden in der zunehmenden Länge der Perioden, und in der mehr oder weniger ausgesprochenen

<sup>1)</sup> Theoretische Chemie, 8.—10. Aufl., S. 192.