

FACHGRUPPENSITZUNGEN*)

I. Fachgruppe für analytische Chemie.

Vorsitzender: Dr. R. Fresenius, Wiesbaden.

Sitzung am 24. Mai 1934 (etwa 100 Teilnehmer).

Wissenschaftliche Sitzung:

Dr. Hellmut Fischer, Berlin: „*Dithizon als Reagens in der qualitativen und quantitativen Mikroanalyse.*“

Es gibt zwei Typen von innerkomplexen Dithizonverbindungen: 1. Die in sauren Medien beständigen Dithizonate Me^1D , Me^2D_2 , Me^3D_3 (Me^1 , Me^2 , Me^3 = ein-, zwei-, dreiwertige Metalle, D = Dithizonrest). Eine Bildung stabiler Sechsringe ohne Metallbindung des Schwefels (Ketoform) ist wahrscheinlich. 2. Die in alkalischen Medien beständigen Dithizone Me^1D , Me^2D . Hier liegt wahrscheinlich eine Bindung zwischen Metall und Schwefel vor (Enolform).

Die Wasserunlöslichkeit der Dithizonkomplexe und gleichzeitige Löslichkeit in CCl_4 bilden die Grundlage der auch sonst in der Mikrochemie Entwicklungsfähigen „*Extraktionsreaktionen*“. Sie sind anderen Mikroverfahren überlegen durch ihre überaus günstigen Grenzkonzentrationen (10^{-7} bis 10^{-8}) und Grenzverhältnisse (etwa 10^{-6}), bedingt durch die günstige Lage der Verteilungsgleichgewichte, und haben andererseits den Vorzug der Anpassungsfähigkeit ihrer Empfindlichkeit an die verschiedensten Bedürfnisse (Vermeidung der Überempfindlichkeit) und der Unabhängigkeit ihrer Sichtbarkeit von Eigenfärbung oder Trübung der wässrigen Phase.

Abgesehen von den bereits bekannten¹⁾, sind die neu entwickelten qualitativen Nachweisverfahren der Metalle Bi, Zn, Au, Pd in spezifischer Reaktionseinstellung zu erwähnen. Die rasche Auffindung der mit D. reagierenden Metalle ermöglicht ein systematisches Analyseengang mit drei Gruppenreaktionen: in mineralsaurer (Cu, Ag, Hg, Pd, Au), schwachsaurer bzw. alkalischer (Zn, Cd, Co, Ni) und cyanalkalischer Lösung (Pb, Bi, Sn II TI I). — Oberflächenreaktionen mit D. in CCl_4 an festen Substanzen (Metallen, Legierungen, Verbindungen) sind z. B. zum Nachweis von Pb, Cu und anderen Metallen ohne Zersetzung der Probe geeignet.

Quantitative Bestimmungen geschehen colorimetrisch (z. B. Pb, Cu, Bi, Au, Ag, Zn, Cd) oder titrimetrisch. Bei der „extraktiven“ Titration wird mit der grünen Lösung von D. in CCl_4 im Scheidetrichter titriert. Nach jedem D.-Zusatz wird die gebildete, mit zusätzlichem CCl_4 verdünnte Lösung des gefärbten Metalldithizonates abgelassen, so daß dieses die Erkennung des Umschlagpunktes (Umschlag nach Grün) nicht stören kann. Z. B. können folgende Metalle quantitativ bestimmt werden: Ag, Hg, Cu, Au, Zn, Cd, Co, Bi, Pb. Bereich etwa 1 bis 100 γ, Fehler etwa 1 bis 5%. Ebenso sind einige Anionen mit D. quantitativ bestimmbar, z. B. Br⁻, J⁻ und S²⁻. In diesem Falle werden die Lösungen mit einem Ag-Überschuß über die zur Bindung der Anionen erforderliche Menge versetzt und das überschüssige Ag mit Dithizon zurücktitriert. —

Aussprache:

Wurzschmitt, Ludwigshafen: In den Laboratorien der I. G. wird das Dithizon zum Nachweis metallischer Verunreinigungen in anorganischen und organischen Körpern als Schwefelwasserstoffsatz benutzt. Kupfer und Zink können nach Spacu zugleich bestimmt werden, indem zunächst sowohl Zink wie Kupfer als Pyridin-Rhodankomplex ins Chloroform geholt werden. Da nur der Kupferkomplex gefärbt ist, wird zunächst nur dieser colorimetrisch bestimmt. Durch Schütteln der Chloroformlösung mit etwas wässriger Kupferlösung unter Zusatz von etwas Pyridin wird die ungefärbte Zinkkomplexverbindung in die gefärbte Kupferverbindung

*) Die mit einem Stern gekennzeichneten Vorträge fanden als Veranstaltung der einzelnen Fachgruppen in einer Reihe „Zusammenfassende Fachvorträge“ vor sämtlichen Hauptversammlungsteilnehmern statt.

¹⁾ H. Fischer, diese Ztschr. 46, 442 [1933].

übergeführt. Durch neuerliche Colorimetrierung erhält man dann durch Differenzbildung das vorhandene Zink quantitativ. — Auf Anfrage von König, Soest, antwortet Vortr.: Bei den für sie vorgeschriebenen Reaktionsbedingungen sind in Handelsschwefelsäure Spuren von Schwermetallen mit Dithizon bestimbar. — Berg, Königsberg (Pr.).

Prof. Dr. H. Funk, München: „*Über die quantitative Bestimmung verschiedener Metalle mittels Anthranilsäure*“.

Aussprache:

Ehrhardt, Bitterfeld, fragt an, ob Alkalosalze die Fällung stören und ob die in den Alkalosalzen enthaltenen Erdalkalien Fehler ergeben. — Vortr.: Alkali und Erdalkalien stören nur bei Pb. — Die Frage von Fischer, Berlin: Ist eine Trennung des Zn von Al möglich? wird verneint. — Berg, Königsberg. — Wurzschmitt, Ludwigshafen.

Dr. P. Klinger, Essen: „*Die Bestimmung des Zirkons mit Hilfe von Phenylarsinsäure*“ (gemeinsam mit O. Schleemann und W. Koch).

Die Bestimmung des Zirkons erfolgt im allgemeinen auf gewichtsanalytischem Wege als Zirkondioxyd oder -phosphat. In neuerer Zeit sind noch selenige Säure und Phenylarsinsäure $C_6H_5As(OH)_2$ ³⁾ zur quantitativen Fällung vorgeschlagen worden. Zur Ermittlung der Fällungsbedingungen wurden zu einer reinen Zirkonoxychloridlösung, deren Gehalt mittels Ammoniak- und Kupferronfällung genau bestimmt war, steigende Mengen eines durch Kochen mit Tierkohle und Umkristallisieren in Alkohol gereinigten Phenylarsinsäurepräparates zugesetzt; bei Zugabe äquivalenter Mengen von 2 Mol Phenylarsinsäure wurde 1 Mol Zirkon gefällt. Die Zusammensetzung der Fällung ist wahrscheinlich $ZrO(C_6H_5AsO_3)_2$. Bei gewöhnlichem Veraschen und Glühen des Niederschlages zu Zirkondioxyd verbleiben immer geringe Mengen Arsen im Rückstand. Durch Glühen im Wasserstoffstrom erhält man reines Zirkondioxyd. Zu gleichen Ergebnissen kommt man durch Abrauchen des Rückstandes mit Fluß- und Schwefelsäure.

Das Phenylarsenatverfahren versprach in erster Linie bei der Analyse von Edelstählen eine rasche und einfache Arbeitsweise zu geben. Versuche mit hochlegierten synthetischen Stahlösungen (Ni-V-Cr; Wo-V-Cr-Mo; Al-Ti-Cr), deren Gehalte an Zirkon genau bekannt waren, ergaben, daß die Fällung des Zirkons mittels Phenylarsinsäure durch die anderen Begleitelemente sowie durch geringe Mengen Eisen nicht gestört wird.

In gleichem Maße zeigten die in einer Reihe von Roheisen-, Stahl- und Ferrozirkonproben ausgeführten Bestimmungen von Zirkon⁴⁾ unter sich gute Übereinstimmung und lassen im Vergleich zu dem als zuverlässig anerkannten Kupferronverfahren die gute Brauchbarkeit einwandfrei erkennen. Der Zeitaufwand für beide Verfahren verhält sich wie 2:1.

Eine weitere vorteilhafte Verwendung des Verfahrens ergab sich bei der Analyse feuerfester Stoffe und Anstrichmassen. Hier wurden die Untersuchungen im Vergleich zu dem vom Chemikerausschuß des Vereins deutscher Eisenhüttenleute kürzlich veröffentlichten Richtverfahren⁵⁾, bei dem die Zirkonbestimmung als Phosphat (ZrP_2O_7) erfolgt, ausgeführt. Die Befunde zeigten mit den als Zirkonphosphat gefundenen Werten befriedigende Übereinstimmung. —

Dr. R. Berg, Königsberg (Pr.): „*Die analytische Verwendung des 1,8-Oxychinolins und seiner Derivate*“.

Das 1,8-Oxychinolin (o-Oxychinolin = Oxin), von der Bruttformel C_9H_7ON , ist eine amphotere Verbindung. Als Chinolinderivat bildet es mit Säuren Salze in Form von Anlage-

²⁾ Vgl. Ztschr. analyt. Chem. 91, 332; 93, 241 [1933].

³⁾ A. C. Rice, H. C. Fogg u. C. James, Journ. Amer. chem. Soc. 48, 895 [1926].

⁴⁾ Arch. Eisenhüttenw. 7, 113 [1933/34].

⁵⁾ H. v. Royen u. H. Grewe, ebenda 7, 505 [1933/34].

ringverbindungen an Halogenosäuren und Heteropolysäuren. Das Wismutjodwasserstoffäure-oxin hat sich, dank seiner hohen Fällungsempfindlichkeit (1 : 1 000 000), zur Bestimmung geringer Bi-Mengen in Gegenwart nahezu sämtlicher Metalle bewährt. Die Schwerlöslichkeit des Phosphormolybdän-oxychinolates (1 : 10 000 000) gestaltet eine maßanalytische und gravimetrische, spezifische Phosphorbestimmung.

Mit Metallen bildet das Oxin unter 5-Ring-Bildung stabile innere Komplexsalze, die mit wenigen Ausnahmen durch Schwerlöslichkeit gekennzeichnet sind. Die Grenze der Nachweisbarkeit in 5 cm³ Gesamtvolumen beträgt im Durchschnitt 1 : 300 000.

Die Metall-oxychinolate sind formelrichtig, d. h. ein Äquivalent des Metall-oxins bindet ein Molekül des Oxiins (Abweichungen zeigen nur die Komplexe des Hg, Ti, Ur, Mo und W). Sie sind kristallin und lassen sich durch Trocknen bei erhöhter Temperatur fast ausnahmslos in konst. Wägungsform überführen.

Die quantitative Bestimmung kann erfolgen 1. durch Wägung des Niederschlags, 2. durch Verglühen unter Zusatz von Oxalsäure (Ausnahme: Indium und Gallium), 3. durch bromometrische Titration des Oxychinolinrestes und 4. colorimetrisch.

Das Reagens ist, wie gesagt, nicht spezifisch. Bei Einhaltung bestimmter OH- bzw. H-Ionenkonzentration kann jedoch eine weitgehende Trennung erreicht werden, die unter Heranziehung von labil wirkenden organischen Komplexbildnern sogar spezifisch innerhalb der analytischen Gruppe ausgewertet werden kann.

Eine ausgeprägte Beschränkung der allgemeinen Fällbarkeit der Metalle erzielt man durch Verwendung der Halogen-substitutionsprodukte des Oxiins, dessen Säureeigenschaft (unter Berücksichtigung des veränderten Dipolmomentes) mehr zum Ausdruck kommt. In mineral saurer Lösung lassen sich Cu, Fe und Ti in Gegenwart nahezu aller anderen Metalle bestimmen. —

Aussprache:

Wurzschmitt, Ludwigshafen, empfiehlt statt der selbstbereiteten Diazolösungen die von der I. G. gelieferten haltbaren (tropenfesten) festen Diazoverbindungen. — Ehrhardt, Bitterfeld: Hat sich Zusatz von Aceton bei Mg-Fällung bewährt? — Vortr.: Zusatz von Aceton ermöglicht Fällung in der Kälte und Titration des Filtrats nach dem Vertreiben des Acetons. — Das Ausfallen des Oxychinolins bei der Al-Fällung läßt sich vermeiden durch Fällung in der Wärme und Stehenlassen bei 60—70°. — Auf Anfrage von Funk, München, erwidert Vortr., daß Nb und Ta sich fällen lassen, eine Trennung von Nb und Ta jedoch nicht möglich ist. — Deiss, Berlin: Besteht die Möglichkeit, kleine Mengen Gallium in Aluminium zu bestimmen? — Vortr.: Da Al⁺⁺⁺ bereits in saurer Lösung mit Oxin quantitativ abgeschieden wird, Ga⁺⁺ dagegen erst in alkalischer (ammoniak-tartrathaltiger), so ist somit eine Trennungsmöglichkeit gegeben.

Dr. R. Berg, Königsberg (Pr.): „Über die metallkomplexbildende Eigenschaft des Thioglykolsäure-β-aminonaphthalids (Thinalid) und seine analytische Verwendung.“

Die Thioglykolsäure und das Anilinderivat sind als empfindliche Nachweisreagenzien für Eisen und Kobalt in ammoniakalischer Lösung als spezifisch innerhalb der Schwefelammongruppe bekannt. In mineral saurer Lösung ist die komplexbildende Fähigkeit bisher nicht untersucht worden. Auf Grund von systematischen Untersuchungen (gemeinsam mit W. Roebeling) ergab sich, daß die günstige Konfiguration der Thioglykolsäure und deren Derivate zur Bildung des 5-Ring-Systems mit Metallen führt, die eine analytische Auswertung ermöglichen in Form von inneren Komplexsalzen. So bildet bereits die Thioglykolsäure in mineral saurer Lösung ein spezifisches Reagens der Schwefelwasserstoffgruppe; besonders Kupfer, Silber und Gold sind durch hohe Fällungsempfindlichkeiten (1 : 500 000 bis 1 : 2 000 000) gekennzeichnet. Beim Anilinderivat wird das Bereich der Fällbarkeit erweitert. Es werden gefällt Cu, Ag, Au, Hg, Sn, As, Sb und Bi. Arsenfällung am hochempfindlichsten: 1 : 25 000 000.

Trotz der Schwerlöslichkeit sind die genannten Verbindungen für quantitative Zwecke nicht verwendbar, da deren Metallkomplexe von wechselnder Zusammensetzung zum Teil amorph und nicht hitzebeständig sind. Dagegen erwies sich das Thioglykolsäure-β-aminonaphthalid (abgekürzt: „Thinalid“ genannt), HS.CH₂.CO.NH.C₁₀H₇, sowohl in qualitativer wie in quantitativer Hinsicht als geeignet für die Erkennung, Bestimmung und Trennung von Cu, Ag, Hg, As und Bi von den Metallen der übrigen analytischen Gruppen sowie Cd und Pb. Die Grenzen der Fällbarkeit in 5 cm³ Gesamtvolumen in etwa 1/5 Mineralsäurekonzentration schwanken zwischen 5 und 100 Millionen. Die Metallkomplexe sind kristallin, von konstanter Zusammensetzung und hitzebeständig. Eine Ausnahme bildet Silber, das durch Verglühen des Niederschlages bestimmt wird. Das Reagens hat sich für Makro- und Mikrobestimmungen der genannten Metalle gut bewährt. Auf nephelometrischem Wege lassen sich noch Metallspuren nachweisen und bestimmen. —

Aussprache:

Fresenius, Wiesbaden.

Dr. B. Wandrowsky, Berlin: „Organische Ausfällung — optische Bestimmung.“

Für die Schnellmikroanalyse hat sich der Gebrauch des Colorimeters, auch in seiner modernen Abart des Photometers, bereits eingebürgert und gerade in dem Gebiete von 1000 γ bis 1 γ und darunter bewährt. Natürlich hat man versucht, die leicht und quantitativ mit organischen Fällungsmitteln erfassbaren Stoffe in Farbtöne zu überführen, die der Niederschlagsmenge proportional, zumindest aber gegen eine Stammlösung gleicher Art und Vorbehandlung vergleichbar sind. So ist die Phosphorsäurefällung (60—500 γ P₂O₅) mittels Strychninmolybdat nach Terada dadurch in einen intensiven haltbaren roten Farbstoff überführbar, daß man die gebildete Phosphormolybdänsäure mit Phenylhydrazin reduziert. Die Al-Bestimmung kann so erfolgen, daß die Fällung mit Oxychinolin durch Kuppelung mittels Diazobenzoësäure in einen colorimetrisch auswertbaren Azofarbstoff umgewandelt wird. Die Bestimmung von Ca im Bereich 20—150 γ kann stattfinden, indem die Ausfällung mit Pikrolonsäure vorgenommen, aus der Lösung des Pikrolonats die organische Bromverbindung ausgefällt und unmittelbar mit Natronlauge zu einer roten Farbstofflösung umgesetzt wird. Lassen sich Farbtöne von der erforderlichen Intensität und Haltbarkeit nicht erzeugen, versucht man Trübungsmessungen zu machen. Der Zeit- und Materialienverbrauch zum Anfärben fällt weg, die Fehlerquelle der Abscheidung und wiederholten Waschung ebenfalls. Dafür ist die Begrenzung nach oben enger gezogen durch Zusammenflockungen, Änderungen im Dispersitätsgrade, die unregelmäßig und unbeständig sind und eine halbwegs genaue Vergleichsbestimmung somit nicht mehr gestatten. Die Begrenzung nach unten ist bei allen Ausfällungen durch die Löslichkeit der Niederschläge gegeben. Innerhalb des Bereichs 2—20 γ P₂O₅ in 25 cm³ Flüssigkeit läßt sich nach Rauterberg mit Hilfe von Strychninmolybdat eine Trübung erzeugen, die die P₂O₅-Gehalte mit ± 5% Sicherheit zu finden gestattet. Erweisen sich die Gehalte als höher, kostet es kaum Zeit und Mühe, die Lösung zu verdünnen, anzutrüben und die Messung zu wiederholen, falls man nicht colorimetrisch nach der Terada-Methode weiter verfahren will. Auf gleichem Wege kann Kupfer bestimmt werden, wenn man sich des Salicylaldoxims (Ephraim) bedient. Das Verfahren ist noch in der Ausarbeitung begriffen. Im Bereich 5—50 γ Cu kann man mit hinreichender Genauigkeit gegen Vergleichstrübungen messen. Die Fällung ist spezifisch für Kupfer. Eisen gibt häufig störende gelbe Töne und muß deshalb vorher als Phosphat abgeschieden werden. Andere Beimengungen stören nicht. Die Bestimmung von Kupferspuren in Wässern und löslichen Salzen ist in kürzester Frist möglich. Bei der Bestimmung in tierischen und pflanzlichen Substanzen braucht man nur kleine Trockensubstanzproben von 2—10 g zu veraschen. Die Veraschung muß allerdings vollständig sein, da Kupfer in messbarer Menge an Kohle adsorbiert wird. —

Aussprache:

Fischer, Berlin.

Prof. Dr. A. Schleicher, Aachen: „*Trennungsgänge in der qualitativen Mikroanalyse.*“

Seit den grundlegenden Arbeiten der qualitativen Mikroanalyse besteht das Bestreben, einmal die Erfassungsgrenze für die Elemente immer tiefer zu treiben und zum anderen das Grenzverhältnis, d. h. die Nachweismöglichkeit eines Elementes neben einem anderen, immer günstiger, d. h. voneinander unabhängig zu gestalten. Stoffmengen von tausendstel Gamma und darunter neben der millionenfachen Menge eines anderen Stoffes sind heute bereits sicher erfassbar.

Daneben aber wird die Frage eines qualitativen Trennungsganges kaum behandelt, obgleich die Sicherheit einer qualitativen Aussage nicht allein durch die Empfindlichkeit und Unabhängigkeit einer Reaktion gewährleistet wird.

Verf. hat auf der Tagung der Fachgruppe in Mainz-Wiesbaden 1932 über die ersten Versuche eines qualitativen Analysenganges durch Elektrolyse und Spektrographie berichtet^{a)}. Diese sind in zweifacher Richtung weiterentwickelt worden, und zwar einmal dadurch, daß die elektrolytisch nicht fällbaren Metalle Fe, Cr, Al, die Erdalkalien, Mg und die Alkalien mit Hilfe der Hochfrequenzfunkensstrecke als Niederschläge auf dem Filter oder durch Tränken eines solchen mit ihrer Lösung abgekocht werden. Zum andern läßt sich der eingeschlagene Trennungsgang durch Variation der Kapazität der — elektrolytischen — Niederschlagselektrode auf zwei weiteren Stufen durchführen. Während bei der ursprünglich verwendeten Elektrodenoberfläche von 33 cm^2 die mittlere Empfindlichkeit der zumeist interessierenden Metalle zwischen 100 und 10γ lag, verschiebt sie sich bei einer Oberfläche von $3,3 \text{ cm}^2$ auf 10 bis 1γ und endlich bei einer solchen von etwa $0,05 \text{ cm}^2$ auf 1 bis $10^{-4} \gamma$. Je nach der Absolutmenge an zu erfassender Substanz wird man somit eine der verschiedenen Stufen beschreiten bzw. von der einen zur anderen übergehen können. —

Dr. W. Düsing, Berlin: „*Über eine Mikrobürette zur Bestimmung von Stoffmengen bis herab zu $0,2 \gamma$.*“

Die gewöhnlich als „Mikrobüretten“ bezeichneten Meßgeräte von 10, 5 und 1 cm^3 nutzbarem Volumen bei einer Unterteilung bis zu $1/100 \text{ cm}^3$ genügen den stets steigenden Ansprüchen von Wissenschaft und Technik nicht mehr. Die neue Mikrobürette ist nach Art einer Spritze gebaut. Ein durch eine Mikrometerschraube bewegter Stahlstempel läuft in einem KPG-Rohr (Schott u. Gen.) von 1,60 oder 1,13 mm lichter Weite, entsprechend einem Inhalt von 2 bzw. 1 mm^3 pro mm Rohrlänge. Der Quecksilberdicht in das Rohr eingepaßte Stahlstempel schiebt Quecksilber vor sich her, das seinerseits die Maßflüssigkeit vorwärtsstreibt. Auf das offene Ende des KPG-Rohrs ist mit starkwändigem Gummischlauch eine äußerst fein ausgezogene Hartglasspitze abnehmbar aufgesetzt. Diese abnehmbare Spitze gestattet schnelles und bequemes Füllen der Bürette. Die mit Trommelablesung versehene Mikrometerschraube erlaubt noch einen Vorschub von 0,005 mm, d. h. 0,01 bzw. $0,005 \text{ mm}^3$ abzulesen. Wichtig ist, daß man bei dieser Bürette keine bestimmte Wartezeit einzuhalten noch einen Fehler durch Nachlauf zu fürchten hat. Sorgt man dafür, daß die in nächster Nähe des Quecksilbers befindliche Maßflüssigkeit beim Titrieren nicht aus der Bürette herausgedrückt wird, so kann man selbst solche Lösungen in ihr handhaben, die langsam mit Quecksilber reagieren. An Hand von Beispielen aus der Acid- und Alkalimetrie, der Manganometrie, der Jodometrie und dem Fällungsverfahren wird gezeigt, daß durch direkte Übertragung von bekannten Makroverfahren Stoffmengen von wenigen γ bis herab zu $0,2 \gamma$ bestimmt werden können. So ist es nicht schwierig, an einem Tage 30 Ba-Bestimmungen in der Größenordnung von 1—10 γ auszuführen. Berücksichtigt man, daß nach Preßl beim gravimetrischen Arbeiten mit der bewährten Mikrowaage von Kuhlmann selbst unter peinlichster Beobachtung aller Vorsichtsmaßregeln bei jeder einzelnen Wägung Fehler von 1γ gemacht werden, so treten die Vorteile, die durch das Arbeiten mit der gezeigten Bürette gewonnen werden, deutlich hervor. —

Aussprache:

Hayek, Wien.

^{a)} Diese Ztschr. 45, 244 [1932].

Dr. K. W. Fröhlich, Schwäbisch-Gmünd: „*Die quantitative Trennung von Silber, Gold und Platin mittels konzentrierter Schwefelsäure.*“

Die analytische Trennung der Edelmetalle erfordert in der Praxis aus wirtschaftlichen Gründen einen besonders hohen Grad von Genauigkeit. Bei dem üblichen dokimastischen Verfahren wird die Einwaage des zu untersuchenden Materials nach Zusatz von Pb und evtl. Ag im Probierofen abgetrieben und das verbleibende Edelmetallkorn einer wiederholten Behandlung mit kochender konz. H_2SO_4 unterworfen; hierbei wird alles Ag herausgelöst, während Au + Pt übrigbleiben. Pt wird vom Au nach erneuter Quartation mit Salpetersäure geschieden. Dieses Verfahren arbeitet jedoch unsicher, weil je nach dem Hitzegrad und der Einwirkungsdauer der H_2SO_4 diese entweder nicht alles Ag herauslöst oder aber erhebliche Mengen Pt und sogar etwas Au mit in Lösung bringt; letzteres tritt immer ein, wenn die Schwefelsäure auf ihren normalen Siedepunkt erhitzt wird (337°). Eine genaue Einhaltung der günstigeren Temperatur von 300 — 310° ist — wenigstens ohne sehr umständliche Vorkehrungen — praktisch nicht zu erzielen:

Es wurde daher angestrebt, die Lösebehandlung bei maximaler Siedetemperatur vorzunehmen, jedoch unter Zusatz von Stoffen, die das Inlösungengehen von Pt und Au verhindern. Derartige Stoffe, Reduktionsmittel also, mußten demnach ein Reduktionspotential von mittlerer Größenordnung besitzen, der gestalt, daß sie aus Silberlösungen kein Silber, wohl aber aus Gold- und Platinlösungen die Metalle ausfällten. Zahlreiche Reduktionsmittel wurden auf ihre Eignung in diesem Sinne überprüft; der geforderten Bedingung schienen in erster Linie Kohlenstoff, Schwefel, zweiwertiges Eisen und dreiwertiges Arsen zu genügen. Erstere beiden wirken durch die Entwicklung von schwefliger Säure. Beleganalysen zeigen in der Tat, daß durch Zusatz solcher Stoffe zur konz. H_2SO_4 diese auch bei intensivem Kochen praktisch kein Au oder Pt herauslöst, während die Auslaugung des Silbers höchstens etwas verlangsamt wird. Als besonders günstig erwies sich die Anwendung einer Suspension von Arsenik in Schwefelsäure.

Anschließend wird eine Anzahl von Analysenresultaten mitgeteilt und eine daraus empirisch entwickelte Analysenvorschrift gegeben. —

Prof. Dr. J. Lindner, Innsbruck: „*Mikroelementaranalyse mit maßanalytischer Bestimmung des Kohlenstoffes und Wassersstoffes.*“

Die Mikromethode stellt eine Weiterentwicklung des maßanalytischen Verfahrens dar, das 1922 in einer vorläufigen Mitteilung, 1925 in einer ausführlichen Beschreibung bekanntgegeben wurde, damals als Halbmikro-Methode^{b)}. Es wurden nach dem Mikroverfahren zahlreiche Analysen mit Substanzmengen von 1 mg und 4 mg durchgeführt. Die maßanalytische Bestimmung würde selbst den Übergang zu Mengen von weniger als 1 mg erlauben, die Schwierigkeiten der genauen Wägung legen jedoch das Arbeiten mit etwa 4-mg-Einwaagen nahe. In den C-Werten werden erfahrungsgemäß Übereinstimmungen auf 0,1%, in den H-Werten auf einen Bruchteil von 0,1% erzielt. Für die Aufstellung der Bruttoformeln ist die größere Genauigkeit der H-Werte tatsächlich erforderlich. Ein Erfolg besonderer Art wurde bei stark hygroskopischen Substanzen erzielt. Die genaue Erfassung des Wassers macht es möglich, die Proben lufttrocken zu wägen, die Trocknung vor der Verbrennung im Verbrennungsrohr vorzunehmen und das wahre Gewicht der Proben durch Abzug des auftretenden Wassers zu ermitteln. Der Vorgang weist bedeutende Vorteile vor dem üblichen Vorgang, der Trocknung vor der Wägung, auf. —

Aussprache:

Fresenius, Wiesbaden, weist auf die automatische Apparatur zur Elementaranalyse hin, die auf der ACHEMA gezeigt wird.

^{b)} Ztschr. analyt. Chem. 66, 305 [1925].