

Mikromethoden erreichen kann: Zeitgewinn und Erhöhung der Genauigkeit. Man kann von verhältnismäßig kleinen Einwaagen ausgehen und die schließlich erhaltenen, oft minimalen Mengen des Reaktionsproduktes auf mikroanalytischem Wege sehr exakt bestimmen.

Bereits in einer früheren, in dieser Zeitschrift erschienen Arbeit³⁾ haben wir über die Anwendung der Mikroanalyse bei chemisch-technischen Untersuchungen berichtet; damals wurden in der Hauptsache unsere Erfahrungen mit der eigentlichen Mikroanalyse, also der Analyse kleinster Substanzmengen, und einige Anwendungsgebiete derselben beschrieben. Im folgenden sei nun einiges über die Verwendung von Mikromethoden bei der quantitativen Spurensuche an Hand einiger Beispiele aus unserer Praxis kurz mitgeteilt.

A. Ermittlung von Metallspuren.

1. Bestimmung von Kupferspuren in chemischen Stoffen.

Es bereitet keine Schwierigkeiten, in chemischen Stoffen Kupfermengen bis herab zu etwa $\frac{1}{10000}$ %, entsprechend einem Verhältnis von 1 : 1,000,000, nach der von PREGL angegebenen mikroelektroanalytischen Methode zu bestimmen. Wir haben in unserer früheren Abhandlung (loc. cit.) die Ermittlung von Kupferspuren, die z. B. in Ammonkarbonat, Harnstoff, Formaldehyd u. ä. eventuell enthalten sein können, nach diesem Verfahren kurz erwähnt. Man geht von etwa 100 g der Stoffe aus, verascht sie in passender Weise und bestimmt in der salpetersauren⁴⁾ Lösung der Asche das Kupfer mikroelektroanalytisch in der PREGL'schen Apparatur. An Stelle der Veraschung benützen wir neuerdings auch folgende Methode: Man löst 100 g der Stoffe in 500 ccm Wasser, gibt etwa 10 mg Blei als Acetat hinzu und leitet in die zum Sieden erhitzte Lösung bis zum Erkalten Schwefelwasserstoff ein und fällt auf diese Weise an dem sich abscheidenden Bleisulfid die Kupferspuren mit aus. In dem abfiltrierten Niederschlag wird dann das Kupfer, wie oben beschrieben, bestimmt.

In manchen Fällen ist die Ermittlung noch weit kleinerer Kup-

³⁾ R. LUCAS u. FR. GRASSNER, Mikrochemie, **VI**, 116 (1928).

⁴⁾ BENEDETTI-FICHLER, Ztschr. analyt. Chem., **62**, 321 (1923).

fermengen erforderlich. Will man z. B. in reinsten Phosphaten, Sulfaten usw., die für bestimmte Zwecke benützt werden sollen, deren Kupfergehalt bestimmen, so muß ein Verfahren angewandt werden, das bei 100 g Einwaage noch 0,1 Gamma Kupfer (entsprechend 1 : 1 Milliarde) wenigstens schätzungsweise zu erfassen gestattet. Zu diesem Zweck wird das Kupfer nach entsprechender Isolierung an sehr kleiner Kathodenoberfläche abgeschieden und dann durch Mikrokristallfällung als Kaliumkupferbleinitrit ermittelt.

Man fällt⁵⁾ aus 100 g des betreffenden Salzes, in 500 ccm Wasser gelöst, das Kupfer als Sulfid an Bleisulfid (s. ob.) und saugt den Niederschlag sofort durch ein Halbmikrofiltrertiegel aus Porzellan ab. Nach dem Waschen mit Schwefelwasserstoffwasser wird der Niederschlag in Salpetersäure gelöst, die Lösung durch ein Glasfiltrerröhrchen filtriert und auf etwa 1 ccm eingengt. Die Flüssigkeit wird dann in ein Mikroeagensglas überspült, so daß ihr Volumen schließlich etwa 2 ccm beträgt. In das Gläschen⁶⁾ taucht ein etwa 5 cm langes Glasröhrchen ein, das unten eine Platinspirale aus 0,1 mm starkem Platindraht trägt und als Anode dient; als Kathode wird ein 0,1 mm starkes Platindrahtstück benützt, welches

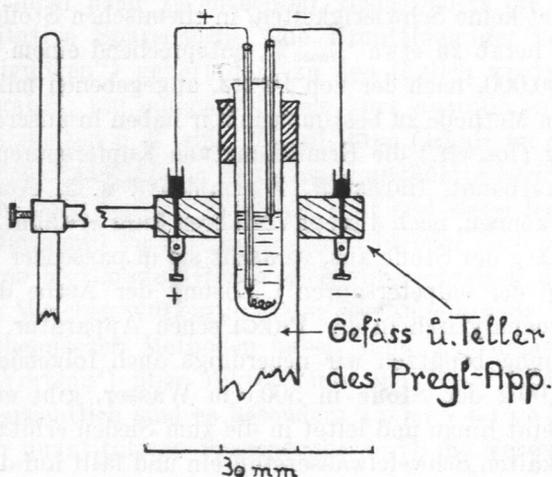


Abb. 1.

ebenfalls in ein Glasröhrchen so eingeschmolzen ist, daß etwa 1 mm des Drahtes herausragt. Die ganze Anordnung ist in die PREGL-Apparatur zur Kupferbestimmung eingebaut (s. Abb. 1).

⁵⁾ N. Versuchen v. F. BERNDT im hiesigen Laboratorium.

⁶⁾ Vgl. auch W. NEUMANN, Ztschr. f. Elektrochem., 13, 751 (1907).

Man scheidet nun das Kupfer, gegebenenfalls nach Zugabe von einem Tropfen etwa normaler Salpetersäure, bei zirka 2 Volt Spannung in etwa zwei Stunden an der Kathode ab, löst dann den Kathodenbelag in einem Tröpfchen (zirka $0,1 \text{ mm}^3$) konzentrierter Salpetersäure auf einem Objektträger und dampft die erhaltene Kupferlösung vorsichtig zur Trockene ein. Zu dem Rückstand gibt man etwa $0,1 \text{ mm}^3$ einer zirka 0,1%igen Bleiacetatlösung und dampft erneut ab. Nach Zugabe der gleichen Menge Nitritlösung (gleiche Teile gesättigter Kaliumnitritlösung und mit Ammonacetat gesättigter 50%iger Essigsäure) entstehen beim Vorhandensein von Kupfer die typischen Würfel des Tripelnitrits, deren Menge mit Vergleichspräparaten von bestimmtem Kupfergehalt geschätzt wird.

0,1 Gamma Kupfer lassen sich nach unseren Versuchen auf diese Weise noch ermitteln; selbstverständlich gehen Blindversuche parallel mit den Hauptversuchen.

Die Abb. 2 und 3 zeigen 5, bzw. 1 Gamma Kupfer, als Kaliumkupferbleinitrit isoliert, in etwa 100facher Vergrößerung.

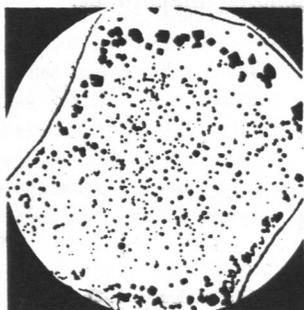


Abb. 2.

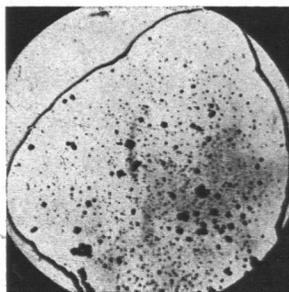


Abb. 3.

2. Die Ermittlung kleinster Mengen von Blei.

Für manche chemischen Produkte ist ein bestimmter Reinheitsgrad in der Form vorgeschrieben, daß oft eine Höchstgrenze für die betreffende Verunreinigung angegeben wird. So muß z. B. Salmiak für bestimmte Verwendungszwecke bleifrei sein oder Blei höchstens in der Größenordnung von unter $1 : 1.000.000$, entsprechend $\frac{1}{100000}\%$, enthalten. Bei 50 bis 100 g Einwaage (größere Mengen machen die Analyse unhandlich) müssen also noch 50 bis 100 Gamma Blei exakt bestimmbar sein. In unserer früheren Abhandlung in dieser Zeitschrift (loc. cit.) haben wir über eine mikroanalytische Methode der Bleibestimmung kurz berichtet; inzwischen wurde von uns die Methodik weiter ergänzt und ver-

einfacht. In Anlehnung an die Arbeiten von BERNHARDT⁷⁾ (und von SEISER, NECKE und MÜLLER) wird das Blei anodisch als Bleisuperoxyd abgeschieden und titrimetrisch (oder kolorimetrisch) ermittelt; die mit 100 bis 250 ccm Elektrolyt arbeitende Rühr-elektrolyse, wie sie die erwähnten Autoren benützen, ist bei unserem Verfahren durch eine einfache, ruhende Elektrolyse mit nur etwa 5 ccm Elektrolyt ersetzt. Als Anode dienen kleine, innen mattierte Platinschälchen von etwa 3,5 cm Durchmesser und mit einem nutzbaren Inhalt von etwa 10 ccm Flüssigkeit; die Kathode besteht aus einer verschiebbaren Platinscheibenelektrode (zirka 2 cm Durchmesser). Das Schälchen ist in passender Weise auf dem PREGL'schen Trockenblock montiert (s. Abb. 4); die Schaltung (Stromquelle, Ampere-Voltmeter und Widerstand) ist analog wie bei der makroanalytischen Bleibestimmung angeordnet.

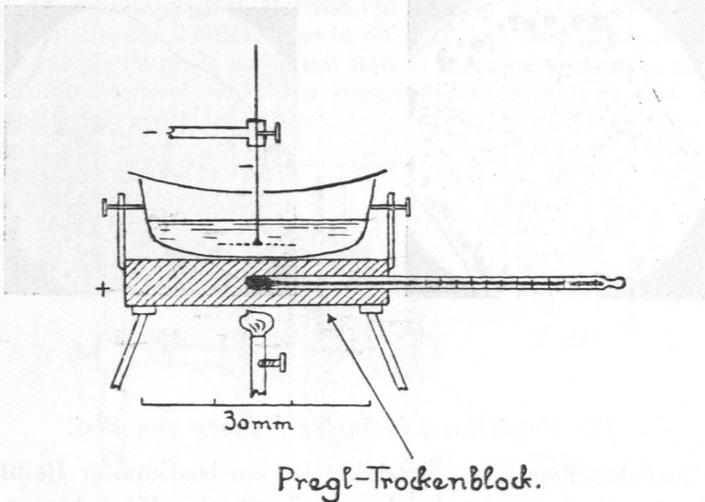


Abb. 4.

Entsprechende Vorversuche ergaben, daß auch bei ruhendem Elektrolyten eine quantitative Abscheidung kleinster Mengen Blei

⁷⁾ BERNHARDT, Ztschr. f. analyt. Chem., **67**, 97 (1925).

SEISER, NECKE u. MÜLLER, Arch. Hyg., **99**, 158 (1928); Ztschr. f. angew. Chem., **42**, 96 (1929).

Vergl. auch G. KLEIN u. R. STREBINGER, Fortschritte der Mikrochemie, Leipzig und Wien 1928. 332.

(25 bis 100 Gamma) möglich ist, sofern bestimmte Bedingungen eingehalten werden; auch bei außerordentlicher Verdünnung des Bleis (0,1 bis 0,2 Teile Blei auf 1,000.000 Teile Wasser) ist nach entsprechender Isolierung des Bleis eine quantitative Bestimmung desselben möglich. So ergibt sich folgende Arbeitsvorschrift:

100 g des Salmiaks werden im Becherglas mit 100 ccm einer 10%igen Ammonazetatlösung auf dem Wasserbad etwa 10 Minuten digeriert. Nach Zugabe von 300 bis 400 ccm Wasser und von 50 mg Kupfersulfat wird die Lösung auf etwa 80° erhitzt und nach dem Abnehmen von der Flamme Schwefelwasserstoff bis zum Erkalten eingeleitet. Der voluminöse Niederschlag wird sofort durch einen Filtertiegel aus Porzellan abgesaugt und mit Schwefelwasserstoffwasser kurz gewaschen. Dann werden die Sulfide zur Entfernung von gegebenenfalls in ihnen enthaltenem Eisen- oder Mangansulfid während einer Stunde unter Aufrühren mit frisch bereiteter, schwefelwasserstoffhaltiger Aethanol-Schwefelsäure digeriert⁸⁾. Schließlich werden die Sulfide mit Schwefelwasserstoffwasser gewaschen. Mit dem Hauptversuch geht jeweils ein Blindversuch, genau in derselben Weise, doch ohne Salmiak angesetzt, parallel. Nach dem Waschen werden die Tiegel in Bechergläschen gelegt und der Niederschlag durch Erwärmen mit zirka 5 ccm Salpetersäure (1 : 1) in Lösung gebracht. Man filtriert vom abgeschiedenen Schwefel ab und dampft das Filtrat im Elektrolysenäschchen auf dem Wasserbad fast bis zur Trockene ein. Nach Zugabe von 5 ccm zirka 2,5%iger Salpetersäure scheidet man das Blei als Bleisuperoxyd aus dem auf zirka 70° erwärmten Elektrolyten bei zirka 2,5 bis 2,8 Volt und 0,5 bis 0,8 Ampere ab; die Abscheidung ist in etwa 30 Minuten vollständig.

Man hebert dann den Elektrolyten ab, wobei man gleichzeitig die Elektroden mit Wasser spült; das Spülen wird solange fortgesetzt, bis keine Amperezahl mehr angezeigt wird. In das Elektrolysenäschchen, das bei 25 Gamma Blei einen deutlich sichtbaren, braungelben Anflug zeigt, gibt man einige Kubikzentimeter einer frisch bereiteten 10%-KJ-Lösung und einen Tropfen konzentrierte Essigsäure. Nach Zugabe einiger Kriställchen von Natriumacetat (zur Lösung des entstehenden Jodbleis) spült man den Schälcheninhalt in ein Mikro-Erlenmeyer-Kölbchen mit Glasstöpsel und titriert das Jod mit n/1000-Thiolösung (event. Rücktitrierung mit n/1000-Jodlösung). Man benutzt eine Mikrobürette von 2 ccm in $\frac{1}{100}$ ccm geteilt; 0,100 ccm der n/1000-Thiolösung zeigen 10,36 Gamma Blei an. (Die Titerlösungen sind nur kurz haltbar.)

Da nach diesem Verfahren noch mindestens 25 Gamma Blei im Salmiak einwandfrei erfaßt werden können, sind also bei 100 g Einwaage an Salmiak in diesem noch 0,000025% Blei (entsprechend 0,25 Teile Blei auf 1,000.000 Teile Salmiak) exakt bestimmbar.

⁸⁾ s. Anm. S. 202 (SEISER usw.); eine Mischung von drei Teilen konz. H₂SO₄ und 97 Teilen 50%igem Aethanol wird mit H₂S gesättigt.

3. *Quantitative Bestimmung kleinster Mengen von Eisen, Kupfer und Nickel in Ölen.*

Im Verlauf einer Versuchsarbeit waren wir vor die Aufgabe gestellt, Spuren dieser Metalle, die in der Größenordnung von $\frac{1}{100}$, meistens aber von $\frac{1}{1000}\%$ in den Ölen enthalten waren, quantitativ zu bestimmen; bei Einwaagen von 25 g mußten Nickel, Kupfer und Eisen in Mengen, deren Größenordnung meistens jeweils unter 1 mg lag, quantitativ ermittelt werden. In der mikrochemischen Literatur geben R. STREBINGER und J. POLLAK⁹⁾ eine Mikrotrennungsmethode von Nickel und Kupfer an, die auf der Ausfällung des Nickels als Nickeldimethylglyoxim und der nachfolgenden Abscheidung des Kupfers als Benzoinoximkupferverbindung (Makromethode n. FEIGL¹⁰⁾) beruht. 0,2 mg Nickel und 0,1 mg Kupfer sollen noch quantitativ erfaßt werden können. Bei der Nachprüfung der Arbeit für unsere Zwecke ergaben sich verschiedene Komplikationen. Wohl ließen sich Kupfer und Nickel in reinen Lösungen in der angegebenen Weise mikrochemisch voneinander trennen und bestimmen; dagegen wurde immer zu wenig Kupfer gefunden, wenn Nickel in der Untersuchungslösung in weit größerer Menge als Kupfer vorhanden war. Auch bereitete das vorhandene Eisen bei der Trennung Schwierigkeiten. Da in unserem Falle meistens wenig Kupfer neben mehr Nickel und Eisen mikrochemisch zu bestimmen war, wurde in der Weise vorgegangen, daß zuerst das Kupfer mikroelektroanalytisch nach PREGL, dann das Nickel über die Dimethylglyoximverbindung und schließlich im Filtrat das Eisen kolorimetrisch ermittelt wurde.

Nach vorsichtigem Veraschen von etwa 25 g des Öls in einem Porzellantiegel wird die Asche in einigen Kubikzentimetern verdünnter Salzsäure auf dem Wasserbad gelöst und die Chloride durch Abdampfen mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure in die Sulfate übergeführt. Man spült die Lösung der Sulfate in das Elektrolyisiergefäß des PREGL-Apparats über und scheidet das Kupfer bei 2 Volt in der üblichen Weise ab. Der Kupferbelag auf der Kathode wird auf der Mikrowaage gewogen oder bei nicht mehr wägbaren Mengen nach einer der kolorimetrischen Methoden (z. B. über die grüne Lösung des Kupfer-Pyridin-Rhodan-komplexes in Chloroform)¹¹⁾ bestimmt. Die entkupferte Lösung wird in ein Fäl-

⁹⁾ Mikrochemie, **II**, 125 (1924).

¹⁰⁾ Vgl. auch AZZALIN, Ann. Chim. appl., **15**, 373 (1925). C. Bl., **97**, I, 1460 (1926).

¹¹⁾ BIAZZO, Ann. Chim. appl., **16**, 96—98 (1926); C. Bl., **I**, 3511 (1926).

lungsgefäß gebracht und auf 5 ccm eingeeengt. Nach Maskierung des Eisens durch einige Kriställchen Weinsäure wird die Lösung eben ammoniakalisch gemacht und ein Überschuß einer 1%igen alkoholischen Dimethylglyoximlösung (etwa 1 ccm) zugegeben. Der Niederschlag wird durch halbstündiges Erwärmen auf dem Wasserbad bei etwa 80° leicht filtrierbar (Jenaer Mikro-Glasfiltrerröhrchen).

Das Filtrat wird im Platinschälchen eingedampft, der Rückstand geglüht und das Eisen kolorimetrisch über Rhodaneisen ermittelt.

Auf diese Weise lassen sich bei Einwaagen von 25 g Öl in diesem noch tausendstel Prozente an Eisen, Nickel und Kupfer mit ziemlich großer Genauigkeit bestimmen.

B. Bestimmung von Spuren von Gasen und Dämpfen.

4. Methoden zur Ermittlung kleinster Mengen von Wasserstoff und Kohlenoxyd im Carbonyleisen.

Das durch thermische Zersetzung von Eisenpentacarbonyl hergestellte Eisen, welches sich durch einen sehr hohen Reinheitsgrad auszeichnet, kann noch äußerst geringe Mengen von Kohlenoxyd und Wasserstoff enthalten. Die Mengen dieser Gase liegen meistens unter $\frac{1}{1000}\%$; die zu ihrer Bestimmung benutzten Analysemethoden müssen bei etwa 10 g Einwaage an Eisen die quantitative Bestimmung von etwa 30 bis 50 Gamma Wasserstoff oder Kohlenoxyd gestatten.

Verfahren zur Bestimmung des Wasserstoffes im Eisen sind in der Literatur mehrere angegeben¹²⁾. Bei den chemischen oder Lösungsmethoden wird das Eisen durch Brom usw. zersetzt, während die physikalischen, sogenannten Extraktionsverfahren in der Weise arbeiten, daß das Eisen mit einem Zuschlag geschmolzen wird; zur Bestimmung des Wasserstoffes werden dann die im Vakuum freigemachten Gase analysiert. Bei dem von uns zurzeit benützten, ohne Vakuum arbeitenden Verfahren wird der Wasserstoff durch Erhitzen freigemacht und an Kupferoxyd zu Wasser verbrannt; dieses wird ermittelt. Da gravimetrische Methoden zur Erfassung der äußerst geringen Wassermengen ausscheiden, haben

¹²⁾ OBERHOFFER u. BEUTELL, Stahl-Eisen, 1584 (1919).

VITA u. MAURER, Stahl-Eisen, 445 (1922).

OBERHOFFER u. PIWOWARSKY, Stahl-Eisen, 801 (1922).

T. E. ROONEY u. GUY BARR, Iron Coal Trades Rev., 119, 41; C. Bl., II, 1437 (1929).