

ERFAHRUNGEN AUS DER PRAXIS DER QUANTITATIVEN ORGANISCHEN MIKROANALYSE.

Von

H. LIEB und A. SOLTYS.

Aus dem Medizinisch-chemischen Institut der Universität Graz.

(Eingelangt am 28. September 1936.)

Seit Erscheinen der dritten Auflage von PREGL's quantitativer organischer Mikroanalyse (1930) sind in den zahlreichen mikroanalytischen Kursen, die in unserem Institute abgehalten wurden, viele Beobachtungen gemacht und Erfahrungen gesammelt worden, die wir den Fachkollegen zur Kenntnis bringen, weil sie nicht nur für den Anfänger, sondern auch für den mit den Methoden bereits Vertrauten zur Erzielung guter Analysenergebnisse von Bedeutung sind.

Über die mikrochemische Waage ist gerade vor kurzem in der MIKROCHEMIE ein ausgezeichnetes Sammelreferat von G. GORBACH¹ erschienen, auf das wir an dieser Stelle aufmerksam machen. Ferner verweisen wir auf den Abschnitt „Die mikrochemische Waage“ in der Veröffentlichung von C. TIEDCKE² über die Mikro-Elementaranalyse von PREGL, sowie auf die vierte Auflage von PREGL's Quantitativer organischer Mikroanalyse, bearbeitet von H. ROTH (Verlag J. Springer, Berlin 1936), wo die mikrochemische Waage ausführlich behandelt ist.

Der Gewichtsatz.

Einer Fehlerquelle wird bei Verwendung von Mikrowaagen nach unserer Erfahrung zu wenig Beachtung geschenkt, das ist der Gewichtsatz. Darauf wird auch in den vorher erwähnten Werken

¹ Mikrochemie 20, 254 (1936).

² Mikrochemie 16, 171 (1934).

und anderen Laboratoriumsbüchern nicht genügend aufmerksam gemacht. Die Gewichte und insbesondere die Zentigrammgewichte erleiden in verhältnismäßig kurzer Zeit Veränderungen, worauf manche Fehlergebnisse bei der Mikro-Elementaranalyse zurückzuführen sind. Wir machen im mikrochemischen Unterricht immer wieder die Erfahrung, daß die Kursteilnehmer an diese Fehlerquelle gar nicht denken und sich daher auch nie veranlaßt sehen, die Gewichte auf ihre Richtigkeit zu überprüfen. In der Praxis werden gerade die Zentigrammgewichte täglich oftmals mit der Pinzette gefaßt und innerhalb des Waagengehäuses übertragen, so daß es nicht verwunderlich ist, wenn sie der hohen Anforderung, auf 0,01 mg genau zu sein, nicht dauernd entsprechen können. Selbst bei sorgfältigster Behandlung sollen diese Gewichte, wenn sie häufig benützt werden, wenigstens einmal monatlich überprüft werden. Der Anfänger an der mikrochemischen Waage wird dies wohl noch öfter tun müssen.

Für die Bedürfnisse der Praxis genügt es im allgemeinen, wenn man die Überprüfung der Zentigrammgewichte bei der mikrochemischen Waage von KUHLMANN und den nach demselben Prinzip gebauten Waagen in der Weise vornimmt, daß mit dem Reiter, der genau 5 mg schwer sein muß, das 10 mg-Gewicht gewogen wird. Mit dem 10 mg-Gewicht und dem Reiter werden die beiden 20 mg-Gewichte gewogen und mit den beiden 20 mg-Gewichten und dem Reiter schließlich das 50 mg-Gewicht. Die wirklichen Gewichte dürfen vom Sollgewichte, bezogen auf den Reiter, um nicht mehr als um 0,01 mg abweichen. Ist dies der Fall, so schaffe man am besten neue Gewichte an. Da aber auch die Möglichkeit besteht, daß der Reiter sein Gewicht verändert hat, ist dessen Gewicht mit den neuen Gewichten zu überprüfen. Die exakte Überprüfung des Gewichtssatzes mit einem Normalgewicht nimmt man nach den Angaben von W. FELGENTRÄGER³ vor.

Wägefehler können bei Benützung des üblichen Gewichtssatzes, besonders durch die 20 mg-Gewichte, entstehen. Da diese selten ganz genau übereinstimmen, voneinander aber kaum zu unterscheiden sind, besteht die Möglichkeit, daß für zwei

³ Ztschr. analyt. Chem. 83, 422 (1931); vgl. auch seine Monographie: Feinwaagen, Wägungen und Gewichte, 308 S., Berlin 1932.

zeitlich auseinanderliegende Wägungen eines und desselben Objektes einmal das eine, das andere Mal das andere 20 mg-Gewicht verwendet wird. Auch bei Substanzwägungen besonderer Art ist man oft gezwungen, das 20 mg-Gewicht als Tara zu benützen. Wird für die Gegenwägung das andere 20 mg-Gewicht verwendet, so entsteht dadurch ein Wägefehler, weil die Gewichte nur auf 0,01 mg genau sind, die Substanzwägungen jedoch mit einer Genauigkeit von 0,002 mg erfolgen müssen. Vom Standpunkte einer genauen Wägetechnik wäre daher ein Gewichtsatz mit einer anderen Aufteilung der Einzelgewichte, als bisher üblich, vorzuziehen. In dieser Hinsicht wurden schon mehrfach Vorschläge gemacht. W. FELGENTRÄGER schreibt in seiner Veröffentlichung über den Gewichtsatz der mikrochemischen Waage: „An einen Gewichtsatz stellt man nun, außer daß die Stücke aus einwandfreiem Material und von guter glatter Form sein müssen, folgende Ansprüche: 1. Daß Irrtümer und Verwechslungen ausgeschlossen sein sollen. 2. Daß seine Stücke jederzeit leicht nachgeprüft werden können . . .“ „Demnach sind in einem Satz, der mit einem Fehlerverzeichnis benutzt werden soll, Stücke gleichen Sollwertes unerwünscht. Sie werden immer einmal verwechselt, auch wenn sie durch kleine Kennzeichen (Punkte, Sterne usw.) unterschieden sind. Ferner soll der Satz (wie es ja allgemein üblich ist) aus Dekaden von gleicher Zusammensetzung bestehen; es sollen also z. B. die Zentigramme den Dezigrammen in der Stückelung entsprechen. Jede Dekade soll in sich bestimmbar sein . . .“

Von allen möglichen Anordnungen scheint ihm ein Gewichtsatz am besten zu genügen, der aus einem 10-g-Stück besteht, das behördlich beglaubigt ist (Normalgewicht) und aus drei Dekaden von weiteren Stücken, deren jede die Abstufung 4, 3, 2, 1 besitzt. Aluminium hat sich hiefür infolge seiner großen Beständigkeit bestens bewährt. Die Anzahl der Gewichte bleibt bei einer derartigen Aufteilung dieselbe wie bei der bisher üblichen Abstufung von 5, 2, 2, 1. Die vorher erwähnte Fehlermöglichkeit durch Verwechslung von Stücken gleichen Sollwertes, also insbesondere der 20 mg-Gewichte, fällt weg. Für die Unterscheidung und Handhabung der Bruchgramme hat sich nach unseren Erfahrungen die von W. KUHLMANN gewählte Form aus Aluminiumdraht am besten

bewährt. Die Zahl der Windungen des Aluminiumdrahtes läßt sofort erkennen, ob man das 10, 20 oder 50 mg-Gewicht aufgelegt hat. Für die Benutzung eines solchen Gewichtsatzes beachte man folgende Regeln:

1. Bei Beträgen über 4 ist in jeder Dekade stets das Viererstück zu benutzen (also 5 nicht durch $3 + 2$, sondern durch $4 + 1$ zusammensetzen).

2. Es sind stets möglichst wenige Gewichtstücke zu benutzen (also 7 nicht durch $4 + 2 + 1$, sondern durch $4 + 3$ zusammensetzen).

F. SARTORIUS⁴ schlägt eine Stückelung von 5, 3, 2, 1 vor. Für diese Art Stückelung, die auch wir zunächst erwogen haben, spricht der Umstand, daß man für die Darstellung der Gewichte 1 bis 9 insgesamt nur 15 Stücke und nur einmal 3 Stücke benötigt (nämlich für $9 = 5 + 3 + 1$), während man bei der Stückelung 4, 3, 2, 1 nach FELGENTRÄGER 16 Stücke und zweimal je 3 Stücke braucht. In dieser Hinsicht wäre eine Stückelung 6, 3, 2, 1 noch günstiger, weil man dann nur 14 Stücke für die Darstellung von 1 bis 9 und in keinem Fall drei Gewichte gleichzeitig aufzulegen braucht. Gegen diesen und den Vorschlag von SARTORIUS sind die Einwände FELGENTRÄGER's zu erheben, daß der Gewichtsatz aus Dekaden bestehe und insbesondere „daß jede Dekade in sich bestimmbar sein soll, d. h. es sollen zwischen den Stücken der Dekade so viele Wägungen möglich sein, daß man unter Zuhilfenahme einer „Anschlußwägung“, die zur Bestimmung von Absolutgewichten unumgänglich ist, die Fehler der Stücke einfach berechnen kann.“ Diesen Bedingungen entspricht nur die Aufteilung nach FELGENTRÄGER. Die Wägung, bei der die Summe $(1 + 2 + 3 + 4)$ g mit dem geeichten 10-g-Stück verglichen wird, heißt „Anschlußwägung“; sie vermittelt die Beziehung zum Grammsystem.

Obschon diese Bedingungen bei jedem Gewichtsatz erfüllt sein sollen, so werden die Mängel der alten Einteilung doch erst beim Gewichtsatz für die mikrochemische Waage so störend, daß die Forderungen FELGENTRÄGER's unbedingt berücksichtigt werden müssen. Der Mikroanalytiker erspart sich viel Zeit, Mühe und

⁴ Ztschr. analyt. Chem. **91**, 344 (1933).

Ärger, wenn er einen Gewichtsatz benützt, der den vorher aufgestellten Forderungen entspricht. Die Erzeuger von mikrochemischen Waagen und Gewichtsätzen werden gewiß bereit sein, über Wunsch Gewichtsätze mit der Stückelung nach FELGENTRÄGER zu liefern⁵.

Kohlenstoff-Wasserstoffbestimmung.

Das Glaswerk SCHOTT & Gen., Jena, hat uns in neuester Zeit zu Versuchszwecken Verbrennungsrohre zur Verfügung gestellt, in welche vor dem Schnabel, zur Bremsung des Gasstro-

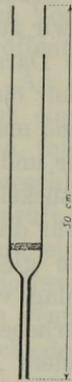


Abb. 1. $\frac{1}{2}$ nat. Größe.

mes, eine Glasfrittenplatte eingeschmolzen ist. Dadurch erspart man sich das Anbringen des sogenannten „Bremspfropfes“ aus Asbest, dessen richtige Herstellung immerhin etwas Aufmerksamkeit erfordert. Von den uns zur Verfügung gestellten Verbrennungsrohren mit Frittenplatten verschiedener Korngröße zeigte das Rohr mit der Bezeichnung „S 1“ die gewünschte Durchlässigkeit (Abb. 1).

Bei einiger Übung in der Bestimmung läßt sich die Gasstromgeschwindigkeit ohne weiteres auf 5—6 ccm pro Minute steigern,

⁵ Die Firmen W. KUHLMANN, Hamburg, STARKE u. KAMMERER A. G., Wien, SARTORIUS-WERKE, Göttingen, liefern über Wunsch Gewichtssätze mit der Unterteilung nach FELGENTRÄGER. Die SARTORIUS-WERKE bringen schon seit längerer Zeit Gewichtssätze mit der Unterteilung 5, 3, 2, 1 in den Handel.

ohne das Ergebnis zu gefährden. Vom Anfänger soll jedoch die Geschwindigkeit von 4—5 cm/Minute beibehalten werden, weil er sonst mit den Wägezeiten schwer zurecht kommt.

An Stelle des für Gasheizung gebauten Langbrenners hat sich, so wie in vielen anderen Laboratorien, ein elektrischer Langbrenner einfachster Konstruktion am besten bewährt⁶. Die Hohlgranate und insbesondere der bewegliche Brenner für das Verdampfen der Substanz wird vorteilhaft mit Gas betrieben, was ebenfalls mit den Erfahrungen anderer Laboratorien übereinstimmt. Auch W. FÜNER⁷, der einen elektrischen Ofen konstruiert hat, bei dem er die Hohlgranate durch einen massiven Metallblock mit elektrischer Heizung ersetzt hat, bedient sich eines Gasbrenners für das Verdampfen der Substanz.

Die Hohlgranate nach SCHÖBEL aus Duranglas des Glaswerkes SCHOTT & Gen., Jena, ist in unserem Laboratorium jetzt ausschließlich in Gebrauch⁸. Eine davon weist schon eine Lebensdauer von etwa fünf Jahren auf. Sie läßt sich gefahrlos rasch mit dem beweglichen Brenner anheizen, wenn sie in einem Aluminium-Block entsprechend montiert ist. Der bei der ersten Form noch angebrachte teure Normschliff am Ansatz des Steigrohres hat sich als überflüssig erwiesen, weil die Reinigung auch so möglich ist und weil der Schliff bald festsitzt⁹. Statt der von PREGL angegebenen kleinen Asbestscheibchen am Schnabel des Verbrennungsrohres verwenden wir eine große Scheibe von etwa 10 cm Durchmesser und 4 mm Stärke, um dadurch auch die Wärmestrahlung zum Chlorcalciumrohr abzuhalten.

Bezüglich der Absorptionsapparate und der Beschaffenheit ihrer Kapillaren verweisen wir auf unsere frühere Mitteilung in dieser Zeitschrift¹⁰.

Seit einer Reihe von Jahren verwenden mir mit bestem Erfolg zur Absorption des Wassers „Anhydron“, das ist wasserfreies Magnesiumperchlorat, oder das von der Firma MERCK gelieferte, gleich brauchbare Trihydrat des Magnesiumperchlor-

⁶ Zu beziehen bei P. HAACK, Wien IX.

⁷ Mikrochemie 10, 66 (1931).

⁸ Mikrochemie 14, 263 (1933).

⁹ Mikrochemie 19, 164 (1936).

¹⁰ Mikrochemie 20, 59 (1936).

rats und für die Absorption des Kohlendioxyds „Ascarite“ oder den von der Firma MERCK gelieferten Natronasbest. Die Vorteile dieser Absorptionsmittel gegenüber Calciumchlorid und Natronkalk sind überall anerkannt. Die Erfahrungen anderer Laboratorien, daß bei Verwendung von Anhydrone als Trockenmittel der Wasserwert der ersten Analyse oft zu niedrig ist, können wir bestätigen. Durch Verbrennen einiger Milligramm Substanz vor der eigentlichen Analyse läßt sich dieser Fehler vermeiden.

Stickstoffbestimmung.

a) Nach DUMAS-PREGL: Bei unsauberem Arbeiten kommt es gelegentlich vor, daß infolge Verspritzens der 50%igen Kalilauge das Kupferoxyd durch Spuren von Lauge verunreinigt wird, ohne daß am Kupferoxyd etwas davon bemerkbar wäre. Diese Verunreinigung ist dann die Ursache von Fehlbestimmungen infolge Bildung von Nitrat aus den Stickoxyden und den Spuren von beigemengtem Kaliumkarbonat. Man regeneriert das Kupferoxyd in solchen Fällen durch Behandeln mit verdünnter Essigsäure und sorgfältiges Waschen mit Wasser.

Als Schmiermittel für den Hahn am Azotometer verwenden wir jetzt mit bestem Erfolg Vaseline, das einen Zusatz von 15% kolloidalem Graphit enthält¹¹. Das Einwachsen des Hahnes wird dadurch weitgehend verhindert.

b) Nach KJELDAHL-PREGL: Bei der Destillationsvorrichtung nach PARNAS-WAGNER ist das Dampfeinleitungsrohr des Sammelgefäßes zweckmäßig mit diesem zu einem Stück verschmolzen, wodurch man sich einen Gummistopfen erspart, der infolge der Einwirkung des Wasserdampfes oft ersetzt werden mußte. Ferner hat sich gezeigt, daß das Kühlrohr statt aus Silber oder Quarz auch aus Jenaer Geräteglas hergestellt sein kann, da diese Glassorte nach unseren, sowie nach den Beobachtungen A. FRIEDRICH's (Wien) keine praktisch in Betracht kommenden Mengen Alkali an das Destillat abgibt. Diese Beobachtungen stehen nicht etwa in Widerspruch zu den Erfahrungen, die seinerzeit

¹¹ Zu beziehen bei P. HAACK (Wien IX.) unter dem Namen „Graphit-Vaseline“.

PREGL mit gläsernen Kühlrohren gemacht hat; denn damals wurde hierfür Jenaer Kaliglas verwendet, das jetzt nicht mehr erzeugt wird. Dieses gab jedoch, trotz seiner sonstigen guten Qualität, etwas Alkali ab, weshalb es für die Mikrodestillationsapparate als Kühlrohr unbrauchbar war. Das gläserne Kühlrohr ermöglicht nun auch die direkte Verbindung mit dem Destillationskölbchen durch Anschmelzen an das Dampfableitungsrohr, wodurch die empfindlichste Schlauchverbindung wegfällt, die oft zu Fehlern

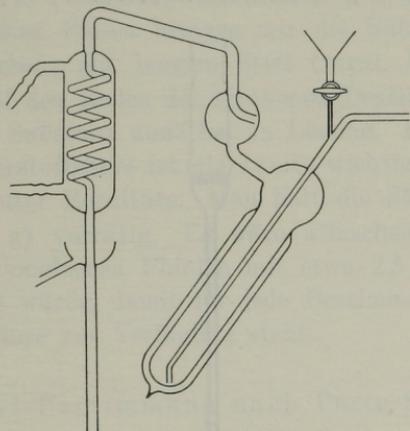


Abb. 2. $\frac{1}{6}$ nat. Größe.

Anlaß gegeben hat. Ferner kann der Einfülltrichter, mit einem Glashahn versehen, direkt an das Destillationskölbchen angeschmolzen sein. Somit bilden jetzt Destillationskölbchen, Einfülltrichter und Kühler ein Stück ohne Kautschukverbindung. Die spiralenförmige Anordnung des Kühlers macht den Apparat überdies handlicher (Abb. 2) ^{11a}.

Halogenbestimmung.

Das Filterröhrchen nach PREGL wird auf unsere Veranlassung von P. HAACK, Wien, zur Kennzeichnung mit einer innen eingätzten Nummer versehen. Die Ätzung an der Außenseite kann Wägefehler zur Folge haben. Wir verwenden ausschließ-

^{11a} Zum Musterschutz angemeldet.

lich solche mit eingeschmolzener Glasfrittenplatte mit der Bezeichnung 154 G 1, auf die zur entsprechenden Abdichtung nach den Angaben PREGL's noch etwas Asbest aufgebracht werden muß. Um aber der Asbestschichte einen gewissen Halt zu geben und um zu verhindern, daß sie bei Gebrauch gelockert und von der Frittenplatte abgehoben wird, muß das Röhrchen unmittelbar über der Glasfritte etwas gekröpft sein (Abb. 3)^{11b} und darf nicht, wie dies leider häufig der Fall ist, rein zylindrisch gebaut sein. Ihr Gewicht soll 7 g nicht überschreiten.



Abb. 3. $\frac{1}{2}$ nat. Größe.

Methoxybestimmung.

Der Apparat nach PREGL mit einer nach den Angaben von F. VIEBÖCK¹² versehenen Waschorröhrung ist bequemer zu füllen und zu handhaben. Die Substanzwägung wird nach PREGL's Angabe in einem Stanniolhütchen, das aus einem Scheibchen etwa von der Größe eines Zweigroschen- oder Zweipfennigstückes hergestellt wird, durchgeführt. Man erspart sich das Austarieren des Hütchens, wenn man zwei Scheibchen auf einmal ausschneidet und eines davon als Tara benützt. Gegen diese Art der Substanzeinwaage, bei der zum Schluß das Stanniolhütchen zu-

^{11b} Zum D.R.G.M. angemeldet.

¹² B. 63, 3208 (1930).

sammengerollt wird, sind zwar von V. BRUCKNER¹³ Einwände gemacht worden. Er führt die bei dieser Art Einwaage erhaltenen zu niedrigen Resultate darauf zurück, daß in den zusammengerollten Zinnhülsen die Substanz oft nicht vollständig in Lösung gehe. Daher verwendet er zur Einwaage kleine Glaskelche. Wir haben bisher mit den Stanniolhütchen keine ungünstigen Erfahrungen gemacht. In manchen Fällen muß allerdings die Substanz schon vor Zugabe der Jodwasserstoffsäure mittels Phenol und Essigsäureanhydrid (vergl. A. FRIEDRICH¹⁴) in Lösung gebracht werden. In solchen Fällen bringen wir die Substanz mit Hilfe eines Wägeröhrchens mit langem Stiel (vergl. LIEB und H. G. KRAINICK¹⁵) auf den Boden des trockenen Destillationskölbchens und bringen die Substanz zunächst in Lösung. Frische, nicht zu dunkle Jodwasserstoffsäure ist die zweite wichtige Bedingung für die Erzielung guter Resultate. Man hält die Säure in kleinsten Packungen (25 g) vorrätig. Es wäre wünschenswert, wenn die Säure in zugeschmolzenen Phiolen mit etwa 2,5 g Inhalt in den Handel gebracht würde, damit für jede Bestimmung einwandfreie Jodwasserstoffsäure zur Verfügung steht.

Acetyl-Bestimmung nach PREGL-SOLTYS.

Zur Verhinderung des Stoßens wird das Destillationskölbchen mit Glasperlen gefüllt. Die käuflichen Kugeln aus gewöhnlichem Glas werden sehr bald rissig und gefährden dann wegen der Unmöglichkeit des Reinigens die Analyse. Auf unseren Vorschlag fertigt PAUL HAACK (Wien) Glaskugeln aus Jenaer Geräteglas an, bei denen dieser Übelstand vermieden ist.

A. FRIEDRICH, der die Prinzipien und die Anordnung der Acetylbestimmung von PREGL und SOLTYS übernommen hat, führt an, daß fein verteiltes Phosphat aus dem U-Röhrchen in den Kühler und in die vorgelegte Lauge gelangt, „so daß man sich auf die Resultate nicht verlassen kann“¹⁶. Auf die Möglichkeit des Überspritzens von Phosphat wurde von PREGL und SOLTYS

¹³ Mikrochemie **12**, 153 (1933).

¹⁴ Ztschr. physiol. Chem. **163**, 141 (1927).

¹⁵ Mikrochemie **9**, 381 (1931).

¹⁶ Die Praxis der quant. organ. Mikroanalyse. Leipzig u. Wien, 1933, S. 162.

bereits hingewiesen und auch die Maßnahmen zur Vermeidung dieses Übelstandes angegeben. Wenn die Glaswolle im U-Röhrchen während der ganzen Zeit der Analyse trocken bleibt, wie es die Vorschrift besagt, so gelangt nur dann Phosphat durch die Glaswolle, wenn diese schlecht (in einem Bündel paralleler Fäden!) im Glasrohr sitzt. Unter den sehr vielen U-Röhrchen, die wir bis jetzt in Verwendung genommen haben, befand sich nur eines; das unrichtig mit Glaswolle beschickt war. Auf schlecht gefüllte U-Röhrchen wird man aber bei der ersten Analyse aufmerksam, weil die feinen Phosphatspritzer in dem Teile des U-Röhrchens, der an den Silberkühler unmittelbar anschließt, deutlich sichtbar sind. Es liegt daher kein Grund vor, diese bewährte Einrichtung zu verlassen.

Molekulargewichtsbestimmung nach RAST.

Es hat sich als überflüssig erwiesen, die Substanz mit dem Kampfer unter Quirlen in einem eigenen Schwefelsäurebad zusammenzuschmelzen. Man geht viel einfacher so vor, daß man nach Einwägen der Substanz und des Kampfers nach dem Zuschmelzen der Kapillare, diese mittels des Glasfadens am Thermometer befestigt, in den Schmelzpunktapparat einführt und ein Mal bis in die Nähe des Schmelzpunktes des Kampfers erhitzt. Die Mischung erfolgt dadurch so vollständig, daß die nächste Ablesung des Schmelzpunktes sogleich den richtigen Wert ergibt. Für Substanzen, die sich bei der Temperatur des schmelzenden Kampfers bereits verändern, haben sich die neuen Lösungsmittel von J. PIRSCH bewährt¹⁷.

¹⁷ B. 65, 66, 67, 68.