

Reagensglasgestell seinen Platz findet. Nach Entfernung des Obertheiles gießt man den Inhalt des Bombenuntertheiles in eine reine Glasschale von etwa 70 ccm Inhalt und spült mit einem feinen aufwärts gerichteten Wasserstrahl das Innere desselben vollkommen aus. Mit den gebildeten Niederschlägen fällt auch die Kapillare mit die Schale, die darauf mit der reinen Platinspitzenpinzette erfaßt und sowohl innen als außen sorgfältig über der Abdampfschale mit Wasser abgespült wird. Im Notfalle hat man sich natürlich des Federchens zu bedienen.

Bei Halogenbestimmungen wird man den Niederschlag in der auf Seite 138, 139 beschriebenen Weise mit Hilfe des Hebers und unter Benutzung der dort beschriebenen Oberflächenspannungerscheinung zwischen alkoholischen und wässerigen Lösungen auf die Filterschicht eines Filterröhrchens bringen. Noch einfacher ist es, bei Halogenbestimmungen nach dem Ausspülen des abgesprengten Obertheiles einen Platindraht, der am besten nicht vollkommen gerade ist, in das Lumen der Kapillare einzuschieben, worauf sie daran haften bleibt und herausgezogen wird. Man spült sie dann außen und innen so ab, daß die Waschwässer in den Unterteil der Bombe fließen, und saugt den Halogensilberniederschlag aus diesem unmittelbar mit dem Heber auf das Filterröhrchen. Es empfiehlt sich, vorher den scharfen Rand der Bombe in der Flamme ablaufen zu lassen, um Verunreinigung mit Splintern zu vermeiden.

Bei Schwefelbestimmungen ist es notwendig, den Schaleninhalt nach Zusatz von etwas Salzsäure völlig abzudampfen und dies nach neuerlichem Salzsäurezusatz zu wiederholen, um die Salpetersäure völlig zu entfernen. Das Aufsammeln und die Wägung des Niederschlages erfolgt auch hier in der schon besprochenen Weise im Mikro-Neubauertiegel.

VII. Die mikroanalytische Bestimmung des Phosphors und Arsens in organischen Substanzen.

(Bearbeitet von Dr. Hans Lieb.)

a) Des Phosphors.

Die Ausarbeitung einer mikroanalytischen Methode zur Bestimmung des Phosphors in organischen Substanzen konnte insofern mit Aussicht auf Erfolg in Angriff genommen werden, als die Vorbedingungen für das Gelingen schon geschaffen waren.

Durch v. Lorenz war ein einwandfreies Verfahren der Phosphorsäurebestimmung in Düngemitteln und Ackererden ausgearbeitet worden, das auf der direkten Wägung des Ammonium-Phosphormolybdatniederschlages beruht und von ihm als „Methode der Äthertrocknung des Ammonium-Phosphormolybdates“ bezeichnet wurde¹⁾.

Bei dieser Methode sind die Verhältnisse dadurch ganz besonders günstig, daß Niederschläge zur Wägung kommen, die das dreißigfache Gewicht des darin enthaltenen Phosphorpenoxydes oder das achtundsechzigfache Gewicht des Phosphors haben. Die Wägung des Niederschlages hat daher niemals genauer als auf höchstens 0,05 mg zu erfolgen, da bei einer Einwage von 5 mg sogar eine Gewichts Differenz von 0,1 mg nur einen Unterschied von 0,04% im Phosphorgehalt bedingt. Wenn auch die Zusammensetzung des gelben Ammonium-Phosphormolybdatniederschlages nicht genau bekannt ist, erhält man doch, wie v. Lorenz experimentell nachgewiesen hat, bei Anwendung annähernd gleicher Mengen von Reagenzien und gleicher Arbeitsweise immer Niederschläge von gleicher Zusammensetzung, so daß man einen leicht zu ermittelnden empirischen Faktor, den Phosphorfaktor, in Anwendung bringen kann.

Für das Sammeln und Wägen des Niederschlages war ebenfalls schon ein sehr bequemes, ausgezeichnetes Apparaten geschaffen, das „Halogenfilterröhrchen“ von Pregl, das auch hier in Verbindung mit der automatischen Absaugvorrichtung in vollendeter Weise seinen Zweck erfüllt.

Es mußte also noch ein einfaches Verfahren zur Oxydation der organischen Substanz und Überführung des Phosphors in Phosphorsäure ausfindig gemacht werden. Von den vielen in der Literatur beschriebenen Verfahren dürften wohl fast alle mehr oder weniger gut brauchbar sein und je nach der Art der Substanz auch benutzt werden können, besonders aber die Methoden, die auf Schmelzen oder Erhitzen der Verbindung mit oxydierenden Zusätzen beruhen.

Für die mikroanalytische Bestimmung des Phosphors in den wenigen Substanzen, die für die Ausarbeitung der Methode in

¹⁾ Die landwirtschaftliche Versuchsstation (1901), S. 183—200. Referat: Zeitschrift für analytische Chemie 46 (1907), S. 192. Ausführliche Beschreibung: Zeitschrift für analytische Chemie 51 (1912), S. 161.

absolut reiner Form zur Verfügung standen, erwies es sich als vollkommen ausreichend, die Substanz im Platinschiffchen mit Soda und Salpeter zu mischen, zu überschichten und hierauf im Sauerstoffstrom zu erhitzen.

Zur Ermittlung des Phosphorsäurefaktors wählt man Salze mit genau bekanntem Phosphorsäuregehalt. Lorenz verwendete hierfür das primäre Ammoniumphosphat $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4$ und das primäre Kaliumphosphat KH_2PO_4 . „Diese beiden Salze krystallisieren wasserfrei, können durch Umkrystallisieren völlig rein erhalten und dann beliebig lang bei 110° getrocknet werden.“

Für die folgenden Versuche wurde das sekundäre Natriumammoniumphosphat $(\text{NH}_4)\text{NaHPO}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (209,31) mit 33,92% P_2O_5 genommen, das allerdings mit Krystallwasser krystallisiert, aber doch auch durch mehrmaliges Umkrystallisieren rein erhalten werden kann. Unter den später angeführten Arbeitsbedingungen wurde in einer Reihe von Analysen ein etwas höherer Phosphorsäurefaktor ermittelt als der von Lorenz mit 0,03295 angegebene.

Als Beleg sei folgende Reihe von Analysen angeführt, wobei Phosphorpentoxydmengen gewählt wurden, wie sie auch im Ernstfalle bei der Analyse organischer Substanzen in Betracht kommen.

Angewandte Menge $(\text{NH}_4)\text{NaHPO}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ in Milligrammen	Entsprechende Menge P_2O_5 in Milligrammen	Erhaltene Menge Ammoniumphosphor- molybdati.Milligrammen	Daraus berechnete Prozente P_2O_5 im gelben Niederschlage
2,595	0,8803	26,42	3,332
3,643	1,236	37,11	3,330
3,700	1,255	37,74	3,326
4,837	1,641	49,43	3,319
5,052	1,705	51,48	3,311
6,562	2,226	66,70	3,337

Das arithmetische Mittel aus den sechs Zahlen der letzten Kolonne beträgt 3,3260, eine Zahl, die den Prozentgehalt von P_2O_5 im Ammoniumphosphormolybdatniederschlag angibt. So mit muß als Phosphorsäurefaktor 0,03326 angenommen werden und entsprechend als Phosphorfaktor 0,014524; das ist jene Zahl, mit welcher das Gewicht des erhaltenen gelben Niederschlages multipliziert werden muß, um das Gewicht der in der Analysesubstanz vorhandenen Phosphormenge zu erhalten. Die Richtigkeit dieses Faktors findet noch eine Stütze in den Analysen zweier

absolut reiner phosphorhaltiger organischer Präparate, die am Schlusse als Beleganalysen angeführt werden.

Aus der Berechnung dieses Faktors ergibt sich, daß der mit Äther und im Vakuum getrocknete Phosphormolybdätniederschlag annähernd der Zusammensetzung $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 14 \text{ MoO}_3$ entspricht, daß aber ein ganz geringer Teil desselben in Lösung bleibt. Der ungewöhnliche Umstand, daß in diesem Falle ein Niederschlag zur Wägung gebracht wird, der rund 69 mal schwerer ist als das zu bestimmende Element, erfordert den Gebrauch der mikrochemischen Wage nur für die Abwägung der zu analysierenden Substanz, während für die Ermittlung des Gewichtes des gelben Niederschlages jede analytische Wage vollkommen ausreicht, die eine Genauigkeit von 0,1 mg zuläßt.

Die für die Ausführung einer Bestimmung erforderlichen Reagenzien wurden genau nach der Lorenzschen Vorschrift hergestellt, mögen aber trotzdem hier Erwähnung finden¹⁾.

1. Sulfat-Molybdänreagens: 50 g Ammoniumsulfat werden mit 500 ccm Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,36 in einem Literkolben übergossen und in Lösung gebracht. Ferner übergießt man 150 g zerkleinertes Ammoniummolybdat in einer Porzellanschale mit 400 ccm siedendheißem Wasser und rührt bis zur völligen Lösung um. Die Lösung spült man mit wenig Wasser in einen Kolben, kühlt auf Zimmertemperatur ab und gießt sie in dünnem Strahl unter Umrühren in die ammoniumsulfathaltige Salpetersäure, füllt zum Liter auf, läßt die Lösung zwei Tage stehen, filtriert und bringt das fertige Reagens in eine Flasche aus braunem Glas, welche wohlverschlossen an einem dunklen und kühlen Ort aufbewahrt wird.

2. Schwefelsäurehaltige Salpetersäure: Man gießt 30 ccm Schwefelsäure vom spez. Gewicht 1,84 zu einem Liter Salpetersäure vom spez. Gewicht 1,19—1,21. Diese erhält man durch Vermischen von 357 ccm Salpetersäure vom spez. Gewicht 1,40 mit 500 ccm Wasser.

3. Zweiprozentige wässrige Lösung von reinem Ammoniumnitrat. Wenn die Lösung nicht schon schwach sauer reagiert, ist sie mit einigen Tropfen Salpetersäure pro Liter anzusäuern.

¹⁾ Ausführliche Beschreibung: Zeitschrift für analytische Chemie 51 (1912), S. 168.

4. Alkohol von 90—95 Vol.-Prozenten: Er soll beim Verdunsten keinen Rückstand hinterlassen und nicht alkalisch reagieren.

5. Äther: Er darf beim Abdunsten keinen Rückstand hinterlassen, nicht alkalisch reagieren, weder alkohol- noch zu wasserhaltig sein. Es sollen vielmehr 150 ccm Äther imstande sein, einen Kubikzentimeter Wasser bei Zimmertemperatur noch vollständig und klar zu lösen.

6. Acetonum purissimum des Handels. Es muß neutral reagieren, keine über 60° siedenden Anteile enthalten und frei von Aldehyd sein. Es ist in braunen Glasflaschen aufzubewahren.

7. Reinste fein gepulverte kalzinierte Soda und reinstes fein gepulvertes Kaliumnitrat im Mischungsverhältnis 1 : 1.

Das Erhitzen im Sauerstoffstrom erfolgt in einem etwa 15 cm langen Jenaer Verbrennungsrohr, von dem das eine Ende zu einer weiten Kapillare ausgezogen und rechtwinkelig nach aufwärts gebogen ist. Für eine Bestimmung wägt man in der Regel 2—5 mg der zu analysierenden Substanz in ein Platinschiffchen, wie es für die Mikro-Kohlenstoff-Wasserstoffbestimmung in Verwendung steht, gibt einen Überschuß des feingepulverten Soda-Salpetergemisches dazu, mischt mit einem kurzen Platindraht mit Öse, den man schließlich ins Schiffchen legt, vorsichtig durch und überdeckt das Ganze mit dem Oxydationsgemisch. Nachdem man das Schiffchen ins Verbrennungsrohr eingeführt und einen langsamen Sauerstoffstrom eingeschaltet hat, beginnt man vorsichtig zu erhitzen, indem man den Brenner von vorne nach rückwärts entgegen der Richtung des Gasstromes verschiebt.

Sobald die Hauptreaktion vorüber ist, erhitzt man mit der vollen, rauschenden Bunsenflamme einige Minuten die Stelle des Rohres, an der sich das Schiffchen befindet, und läßt dann im Sauerstoffstrom erkalten. Das Schiffchen wird in einer kleinen Eprouvette mit verdünnter Salpetersäure ausgekocht und die Lösung durch ein Filter in das zuvor mit Schwefelchromsäure sorgfältig gereinigte Fällungsgefäß filtriert, eine dickwandige weite Epourvette, wie sie bei der Mikro-Halogenbestimmung verwendet wird. Falls Teilchen der Schmelze beim Erhitzen im Verbrennungsrohr verspritzt sind, wird auch dieses mit heißer verdünnter Salpetersäure ausgespült. Aus diesem Grunde ist der

verjüngte Teil des Verbrennungsrohres rechtwinkelig abgebogen; denn bei schiefer Haltung desselben gelingt es leicht, die verspritzten Anteile in Lösung zu bringen und die erhaltene Lösung hernach durch die Kapillare austropfen zu lassen. Das klare Filtrat wird nun mit 2 ccm schwefelsäurehaltiger Salpetersäure versetzt, wenn nötig durch Zusatz von Wasser auf etwa 15 ccm ergänzt und im siedenden Wasserbade erhitzt. Die heiße Lösung schwenkt man kräftig um, gießt in ihre Mitte 15 ccm Sulfat-Molybdänreagens, stellt das Gefäß auf drei Minuten ruhig hin und schwenkt nun wieder eine halbe Minute lang um. Dann läßt man mindestens eine Stunde lang den Niederschlag sich absetzen und schreitet erst jetzt ans Absaugen. Hierfür hat man schon früher das Filterröhrchen gereinigt und getrocknet, indem man zuerst etwa auf dem Filter befindlichen Ammoniumphosphormolybdatniederschlag durch Ammoniak in Lösung bringt, mit Wasser, heißer verdünnter Salpetersäure und wieder mit Wasser nachwäscht, schließlich das Wasser durch Alkohol und Äther oder durch Aceton verdrängt. Das Filterröhrchen stellt man nach dem Abwischen mit feuchtem Flanell und trockenem Rehleder auf mindestens eine halbe Stunde in einen Exsiccator ohne Trocknungsmittel, der soweit evakuiert wird, wie man es mit einer gewöhnlichen Wasserstrahlpumpe erreicht; jedenfalls soll der Barometerstand weniger als 150 mm betragen. Das Verschwinden des Äther-, bzw. Acetongeruches gibt einen Anhalt dafür, daß das aus dem Vakuum genommene Röhrchen für die Wägung bereit ist¹⁾.

Unmittelbar vor dem Absaugen wird das Filterröhrchen aus dem Exsiccator genommen, sofort auf die Wage gelegt und nun die Zeit genau notiert, die zwischen der Entnahme aus dem Exsiccator und der endgültigen Wägung verstreicht, was zweckmäßig in fünf Minuten geschehen kann. Diese Bedingungen müssen natürlich bei der Wägung des Niederschlages auch genau eingehalten werden. Dadurch kürzt man die Arbeitszeit bedeutend ab, da man sonst bis zur Gewichtskonstanz des Filterröhrchens wegen der Hygroskopizität der Asbestschicht 30 Minuten warten müßte. Auch wegen der geringen Hygroskopizität des gelben Niederschlages ist ein rasches Arbeiten vorteilhaft.

¹⁾ Nach Neuba uer und Lüc ker, Zeitschrift für analytische Chemie 51 (1912), S. 164 ist Aceton zur Verdrängung der letzten Wasseranteile dem Äther vorzuziehen.

Das Absaugen des Niederschlages in das Filterröhrchen erfolgt mit der automatischen Vorrichtung, wie sie zum Absaugen des Halogensilberniederschlages in Gebrauch ist. Man wäscht, nachdem man zuerst die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit abgesaugt hat, den Niederschlag mit der 2proz. Ammoniumnitratlösung in der Epruvette und bringt ihn erst dann auf das Filter, benutzt zur Entfernung der letzten Anteile des Niederschlages von den Wänden des Fällungsgefäßes abwechselnd 95proz. Alkohol und Ammoniumnitratlösung, füllt schließlich das Röhrchen einmal mit Alkohol und zur Verdrängung des Alkohols zweimal mit Äther oder Aceton. Hierauf wird das Filterröhrchen mit einem feuchten Flanellstück und einem trockenen Rehllederläppchen abgewischt und in den Exsiccator gebracht, der, wie schon erwähnt, keine Trocknungsmittel enthalten darf. Nach halbstündigem Trocknen im luftverdünnten Raum wird wieder unter denselben Bedingungen gewogen wie bei der Anfangswägung. Es sei hier nochmals erwähnt, daß diese Wägungen des Niederschlages auf einer gewöhnlichen analytischen Wage, die eine Genauigkeit von einem Zehntel Milligramm zuläßt, ohne Beeinträchtigung der Richtigkeit des Resultates vorgenommen werden können, weil hier der ungewöhnliche Fall vorliegt, daß für die mikroanalytische Bestimmung des Phosphors schon die in der Makroanalyse erforderliche Genauigkeit für die Wägung des Molybdatniederschlages vollkommen ausreicht.

Diese Methode der Phosphorbestimmung ist an Einfachheit, Genauigkeit und Schnelligkeit in der Ausführung wohl allen anderen überlegen. Eine Bestimmung erfordert kaum mehr als 45 Minuten Arbeitszeit und die Analysenresultate stimmen bei genauer Einhaltung der Arbeitsbedingungen innerhalb eines Zehntel Prozentes überein. Die einzige Schwierigkeit für die Ausarbeitung lag nicht auf experimentellem Gebiete, sondern vielmehr darin, daß es nicht leicht war, einwandfrei reine Körper zum Gegenstand der Untersuchung zu machen.

Von den zur Untersuchung herangezogenen Verbindungen mögen mehrere Analysen zweier absolut reiner Präparate angeführt werden, von welchen das eine Se. Exz. Herr Geheimrat Emil Fischer in liebenswürdiger Weise zur Verfügung gestellt hatte, wofür ihm auch an dieser Stelle Dank gesagt sei.

a) Diphtaloylphosphorsäureester:

1. 5,952 mg : 36,08 mg Ammoniumphosphormolybdat.

2. 5,165 mg : 31,60 mg „

3. 1,408 mg : 8,55 mg „

 $C_{20}H_{13}PO_4$ (348,1) Ber.: P = 8,91%.

Gef.: P = 8,81%; 8,89%; 8,82%.

b) Theophyllinglukosidphosphorsäure:

1. 5,645 mg : 27,17 mg Ammoniumphosphormolybdat.

2. 5,525 mg : 26,16 mg „

 $C_{13}H_{16}O_7N_4PO_2H + 2 H_2O$ (440,21) Ber.: P 7,04%.

Gef.: P = 6,99%; 6,88%.

b) Die mikroanalytische Bestimmung des Arsens¹⁾.

Arsen läßt sich durch Oxydation der organischen Substanz mit Salpetersäure im geschlossenen Rohr quantitativ in Arsensäure überführen. Diese wird mit Magnesiamixtur als Magnesiumammoniumarseniat gefällt, in den Mikro-Neubauer-Tiegel filtriert und nach dem Glühen als Magnesiumpyroarseniat gewogen.

5—10 mg der zu analysierenden Substanz werden in eine auf 0,002 mg genau gewogene 30—40 mm lange 1—2 mm weite, beiderseits offene Kapillare in der Weise eingefüllt, daß man diese in die auf einem Uhrglas befindliche fein zerriebene Substanz hineindrückt und allenfalls noch mit einem Glasfaden nachstopft. Hat man genügend Substanz hineingepreßt, so klopft und wischt man die Kapillare gut ab und wägt sie neuerdings auf Tausendstel Milligramm genau. Nun läßt man die derart beschickte und gewogene Kapillare, indem man sie mit einer Pinzette erfaßt, ziemlich senkrecht in die schon vorher vorbereitete Bombenröhre hineinfallen.

Diese erzeugt man aus sorgfältig gereinigtem und gewaschenem Weich- oder Hartglas von 19 mm äußerem Durchmesser und 1 bis 1,5 mm Wandstärke in der Länge von 150—100 mm, indem man das eine Ende zu einer runden gleichmäßigen Kuppe zuschmilzt. Nach dem Einbringen der mit Substanz gefüllten Kapillare in die Bombenröhre läßt man bei schief gehaltener Röhre unter Drehen etwa 0,5—1 cm konzentrierte Salpetersäure zufließen, um allenfalls im oberen Teile der Röhrenwand haftende Substanzteilchen

¹⁾ Aus Abderhaldens Handbuch der biochemischen Arbeitsmethoden 1919, S. 727.

hinunterzuspülen, schmilzt die Bombe vor der Gebläseflamme unter Bildung einer langen, gleichmäßig dicken Kapillare zu und läßt in der rußenden Flamme erkalten.

Die geschlossene Bombe wird nun je nach der leichteren oder schwereren Oxydierbarkeit der Verbindung in einem kleinen, möglichst schiefgestellten Schießofen, wie solche in sorgfältiger Ausführung der Universitätsmechaniker Anton Orthofer, Graz, liefert, mehrere Stunden auf 250—300° erhitzt. Nach dem Auskühlen öffnet man die Bombe am besten durch Abschneiden ihrer Spitze mit dem Glasmesser und sprengt nachher das obere Drittel der Röhre vorsichtig ab, indem man wohl darauf achtet, daß nicht etwa Glassplitter in die Röhre fallen.

Den Röhreninhalt spült man quantitativ in eine Glasschale von 30—40 cm Inhalt, spült auch die Kapillare und den abgesprengten Teil der Bombe sorgfältig ab und dampft auf dem Wasserbade zur Trockene ein. Der Rückstand wird unter Erwärmen auf dem Wasserbade in 3—4 ccm Ammoniak gelöst, in der Hitze mit 1 ccm Magnesiamixtur (5,5 g krystallisiertes Magnesiumchlorid, 10,5 g Ammoniumchlorid in 100 ccm Wasser) versetzt und dadurch die Arsensäure als Magnesiumammoniumarseniat gefällt. Da sich dieses anfangs amorph ausscheidet, muß man mindestens 6, manchmal sogar 12 Stunden bei Zimmertemperatur stehen lassen, bis der Niederschlag krystallisiert geworden ist. Ist der Niederschlag nämlich amorph, so macht das Filtrieren große Schwierigkeiten.

Der Niederschlag wird nun in der Weise, wie dies bei der Schwefelbestimmung ausführlich beschrieben ist, unter Zuhilfenahme des Federchens in den gewogenen Mikro-Neubauer-Tiegel filtriert, mit 3proz. Ammoniak nachgewaschen und die letzten Reste des Niederschlages in der schon bekannten Weise durch abwechselnde Anwendung von 3proz. Ammoniak und Alkohol in den Tiegel gebracht. Dann nimmt man den Tiegel aus der Absaugvorrichtung, versieht ihn mit Schutzkappe und Deckel, stellt ihn auf einen Platintiegeldeckel und glüht heftig. Der so erhaltene Niederschlag von Magnesiumpyroarseniat enthält noch Magnesiumsalz inkludiert und muß deshalb mehrmals mit ganz schwach ammoniakalischem Wasser gewaschen werden. Nach abermaligem scharfen Ausglühen wird der Tiegel auf einen Kupferblock gestellt und kann nach 10 Minuten gewogen werden.

Nochmaliges Waschen bewirkt meist nur mehr eine Gewichtsabnahme von 0,01 mg.

Nach dem angegebenen Verfahren erhält man bei Einhaltung mäßiger Vorsicht Zahlen, welche von den theoretisch berechneten höchstens um 0,2% abweichen.

Berechnung der Analyse:

$$\log (\text{gef. Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7) + \log 0,4827 + (1 - \log \text{Subst.}) = \log \% \text{As.}$$

$$\frac{\text{As}}{\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7} = 0,4827 = \text{Faktor.}$$

VIII. Die Bestimmung von Metallen in Salzen.

Diese Bestimmung gehört wohl zu den allereinfachsten mikroanalytischen Bestimmungen, sobald es sich um Gold-, Silber- oder Platin-, ferner Kupfer- und Eisensalze handelt. Man wird diese Bestimmungen wohl kaum je für sich allein ausführen, sondern stets den Schiffchenrückstand nach durchgeführter Kohlenstoff-Wasserstoffbestimmung, Halogen- oder Schwefelbestimmung durch Zurückwägen ermitteln. Was die Genauigkeit dieser Bestimmungen anlangt, so sei bemerkt, daß sie außerordentlich präzise ausfallen, sobald es sich nicht um die gleichzeitige Anwesenheit von Halogenen handelt. In letzterem Falle findet man insbesondere bei Platinsalzen etwas niedrige Platinwerte, weil die Halogenverbindungen des Platins, zu deren Bildung es intermediär kommen kann, in der Hitze flüchtig sind. Die Bestimmung von Kalium, Natrium, Magnesium, Calcium, Baryum und Kobalt wurde in meinem Innsbrucker Institut im Verein mit Herrn Privatdozenten Dr. Johann Dubsky in Zürich im Jahre 1912 an einer ganzen Reihe von derartigen Metallsalzen durchgeführt. Unser damaliges Verfahren bestand darin, daß das in einem Mikro-Platintiegel eingewogene Salz im Gewichte von einigen Milligrammen mit zwei kleinen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure befeuchtet wurde. Der Tiegel wurde hierauf auf eine größere Platinunterlage gestellt, mit dem dazugehörigen mitgewogenen Deckel bedeckt und auf dessen Mitte die entleuchtete Flamme eines Mikrobrenners gerichtet; dadurch wurde der Deckel in schwache Rotglut versetzt. Nach 10—15 Minuten wurde vorsichtig in den abgekühlten Tiegel hineingesehen, ob schon alle