

Allgemeines.

Die quantitative Analyse hat den Zweck, die Quantität der Bestandteile einer Verbindung oder eines Gemisches zu ermitteln. Die anzuwendenden Methoden richten sich nach der Qualität der zu bestimmenden Körper; es muß daher jeder quantitativen Analyse stets eine qualitative vorangehen. Wir unterscheiden bei der quantitativen Analyse zwei wesentlich verschiedene Verfahren:

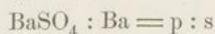
I. Die Gewichtsanalyse (Gravimetrie).

II. Die Maßanalyse (Volumetrie).

Bei der gravimetrischen Methode scheiden wir den zu bestimmenden Körper in Form einer möglichst schwerlöslichen Verbindung von bekannter chemischer Zusammensetzung ab und ermitteln deren Gewicht, woraus sich dann leicht die Menge des fraglichen Körpers berechnen läßt.

Liegt z. B. ein Baryumchlorid von unbekannter quantitativer Zusammensetzung vor, so findet man die Menge des Baryums, indem man eine gewogene Probe des Chlorids in Wasser löst, das Baryum durch Zusatz von Schwefelsäure als Baryumsulfat ausfällt und letzteres wägt.

Hat man aus a g Baryumchlorid p g Baryumsulfat erhalten, so berechnet sich der Baryumgehalt wie folgt:



$$s = \frac{\text{Ba}}{\text{BaSO}_4} \cdot p = \text{Gramm Baryum in } a \text{ g Baryumchlorid.}$$

Nun pflegt man die Resultate in Prozenten auszudrücken, wir haben daher:

$$a : \frac{\text{Ba}}{\text{BaSO}_4} \cdot p = 100 : x$$

$$x = \frac{100 \cdot \text{Ba}}{\text{BaSO}_4} \cdot \frac{p}{a} = \% \text{ Baryum.}$$

Bei der volumetrischen Methode werden die Bestandteile nicht gewogen, sondern durch Reagenzien von bekannter Stärke gemessen.

Es sei ein durch Natriumchlorid etc. verunreinigtes Ätznatron vorhanden, von welchem wir wissen wollen, wieviel Ätznatron sich in 100 *g* des Gemisches befinden. Man wägt eine Probe (*a g*) ab, löst in Wasser, fügt ein wenig Methylorange hinzu und läßt aus einem geeigneten Meßgefäße Salzsäure von bekanntem Gehalt zufließen bis eben zur Neutralisation des Alkali, die erkennbar ist an dem Umschlag der Gelbfärbung der Lösung in Rosa. Waren hierzu *t ccm* der Salzsäure nötig, wovon 1 *ccm* genau α *g* HCl enthält, so sind zur Neutralisation des in *a g* des Gemisches enthaltenen Ätznatron $\alpha \cdot t$ *g* HCl verbraucht worden und diese entsprechen:

$$\text{HCl} : \text{NaOH} = \alpha \cdot t : s$$

$$s = \frac{\text{NaOH}}{\text{HCl}} \cdot \alpha \cdot t = \text{Gramm NaOH in } a \text{ } g$$

Gemisch; in 100 *g* sind daher enthalten:

$$a : \frac{\text{NaOH}}{\text{HCl}} \cdot \alpha \cdot t = 100 : x$$

$$x = \frac{100 \cdot \text{NaOH}}{\text{HCl}} \cdot \frac{\alpha \cdot t}{a} = \% \text{ NaOH}$$

Wir besprechen zunächst

die gravimetrischen Methoden.

Diese zerfallen in:

- a) die direkten und
- b) die indirekten Analysen.

Bei der direkten Analyse wird der zu bestimmende Bestandteil in unlöslicher Form abgeschieden und gewogen.

Ein Beispiel hierzu bietet die Bestimmung des Baryums in Baryumchlorid.

Die indirekte Methode beruht darauf, daß zwei oder mehrere Körper durch die gleiche chemische Behandlung eine verschiedene Gewichtsänderung erleiden.

Beispiel: Es soll in einem Gemenge von Chlornatrium und Chlorkalium das Verhältnis beider Körper ermittelt werden. Zu diesem Zwecke wägt man eine Probe (*a g*) ab, löst sie in Wasser, fällt das Chlor als Chlorsilber und bestimmt dessen Gewicht (*p g*).

Aus diesen beiden Daten läßt sich die Menge des Chlornatriums und Chlorkaliums berechnen:

Bezeichnet man die Menge des Chlornatriums mit x , die des Chlorkaliums mit y , die aus x g Chlornatrium entstandene Menge Chlorsilber mit α und die aus y g Chlorkalium entstandene Menge Chlorsilber mit β , so hat man:

$$\begin{array}{r} \text{NaCl} \quad \text{KCl} \\ x \quad + \quad y = a \\ \text{AgCl} \quad \text{AgCl} \\ \alpha \quad + \quad \beta = p \end{array}$$

Wir haben nun zwei Gleichungen mit vier Unbekannten, können aber α und β leicht durch x und y ausdrücken:

$$\begin{array}{l} \text{NaCl} : \text{AgCl} = x : \alpha \quad \text{KCl} : \text{AgCl} = y : \beta \\ \alpha = \frac{\text{AgCl}}{\text{NaCl}} \cdot x \quad \beta = \frac{\text{AgCl}}{\text{KCl}} \cdot y \end{array}$$

$\frac{\text{AgCl}}{\text{NaCl}}$ und $\frac{\text{AgCl}}{\text{KCl}}$ sind aber bekannte Zahlen; es sind die Quotienten aus den betreffenden Molekulargewichten.

Bezeichnet man $\frac{\text{AgCl}}{\text{NaCl}}$ mit m und $\frac{\text{AgCl}}{\text{KCl}}$ mit n , so haben wir:

$$\begin{array}{l} x + y = a \\ mx + ny = p \end{array}$$

und hieraus berechnet sich:

$$x = \frac{p - n \cdot a}{m - n} \quad \text{und} \quad y = a - x$$

oder:

$$x = \frac{1}{m - n} \cdot p - \frac{n}{m - n} \cdot a$$

Nach dieser allgemeinen Gleichung lassen sich alle indirekten Analysen berechnen.

In obigem Beispiel ist:

$$m = \frac{\text{AgCl}}{\text{NaCl}} = \frac{143.38}{58.5} = 2.4509, \quad n = \frac{\text{AgCl}}{\text{KCl}} = \frac{143.38}{74.6} = 1.9220$$

und $m - n = 0.5289$

Setzen wir diese Werte in obige Gleichung ein, so erhalten wir:

$$x = 1.8907 \cdot p - 3.6340 \cdot a$$

Wir haben also, um die Menge des Chlornatriums in dem fraglichen Gemisch zu bestimmen, nur die Summen a und p zu ermitteln und die beiden gefundenen Zahlen mit den Koeffizienten 3.6340 und 1.8907 zu multiplizieren und von letzterem Produkt das erstere abzuziehen.

So einfach und verlockend diese Methode auf dem Papier erscheint, so liefert sie doch in Wirklichkeit oft ganz unbrauchbare Zahlen, und man muß daher äußerst vorsichtig sein bei ihrer Anwendung.

Die bei jeder derartigen Analyse mitunterlaufenden Fehler werden in obiger Gleichung um die Größe der Koeffizienten vervielfacht: der Wägungsfehler bei der Ermittlung der Summe a um 3.63 . . . und der Fehler bei der Bestimmung des Chlorsilbers (p) um 1.89

Es ist daher klar, daß die indirekte Analyse um so genauer ausfallen wird, je kleiner die Koeffizienten und je geringer die Fehler bei der Bestimmung von a und p sind.

In obigem Beispiel sind die Koeffizienten relativ klein, so daß man recht genaue Resultate erwarten kann, was auch in der Tat durch den Versuch bestätigt wird.

Beleg: Ein Gemisch von 0.5480 g (a) bestehend aus 0.4966 g Chlornatrium (x) und 0.0514 g Chlorkalium (y) gab 1.3161 g Chlorsilber (p), woraus sich berechnet:

$$x = 1.8907 \cdot 1.3161 - 3.6340 \cdot 0.5480$$

$$x = 0.4969 \text{ } g \text{ Chlornatrium}$$

$$y = 0.0511 \text{ } g \text{ Chlorkalium.}$$

Man fand daher von den ursprünglich vorhandenen Mengen:

$$\text{Chlornatrium} = 100.06\%$$

$$\text{Chlorkalium} = 99.42\%$$

Ogleich diese Resultate recht günstig sind, so ist zu bedenken, daß die Analyse mit chemisch reinen Substanzen ausgeführt wurde. Wäre das nicht der Fall, wie es meistens in der Praxis zutrifft, so würden die Resultate weit ungünstiger ausfallen.

Dieselbe Analyse ließe sich in noch einfacherer Weise ausführen, als oben geschildert, indem man das Gemisch der Chloride in einem Platintiegel wägt, dasselbe (durch Behandeln mit Schwefelsäure und Abrauchen des Überschusses der letzteren) in Sulfate verwandelt und wieder wägt. Hier sind die Versuchsfehler fast Null; man sollte besonders gute Resultate erwarten.

Wir haben:

$$\begin{array}{rcc} \text{NaCl} & & \text{KCl} \\ x & + & y = a \\ \text{Na}_2\text{SO}_4 & & \text{K}_2\text{SO}_4 \\ \alpha & + & \beta = p \\ \alpha = \frac{\text{Na}_2\text{SO}_4}{2 \text{ NaCl}} \cdot x & \text{ und } & \beta = \frac{\text{K}_2\text{SO}_4}{2 \text{ KCl}} \cdot y \end{array}$$

$$\frac{\text{Na}_2\text{SO}_4}{2\text{NaCl}} = 1.2150 = m \quad \text{und} \quad \frac{\text{K}_2\text{SO}_4}{2\text{KCl}} = 1.1686 = n$$

$$m - n = 0.0464$$

nun ist:

$$\begin{aligned} x + y &= a \\ mx + ny &= p \end{aligned}$$

und

$$x = \frac{1}{m - n} \cdot p - \frac{n}{m - n} \cdot a$$

Setzen wir obige Werte für m und n in die Gleichung ein, so erhalten wir:

$$x = 21.5517 \cdot p - 25.1853 \cdot a$$

Hier sind die Koeffizienten sehr groß, so daß jeder Fehler sich bei der Ausrechnung ungeheuer vervielfacht, so sehr, daß es unmöglich ist, annähernd richtige Zahlen zu erhalten, ausgenommen wenn sowohl Chlornatrium als Chlorkalium in ungefähr gleicher Menge in dem Gemisch vorhanden sind.

Belege:

Bei ungefähr gleicher Menge beider Salze wurde gefunden:

99.64% des vorhandenen Chlornatriums,
100.76% des vorhandenen Chlorkaliums.

Bei viel Chlornatrium und wenig Chlorkalium wurde gefunden:

- a) 95.0% des vorhandenen Chlornatriums,
148.0% des vorhandenen Chlorkaliums;
- b) 96.8% des vorhandenen Chlornatriums,
129.9% des vorhandenen Chlorkaliums.

Also ganz unbrauchbare Zahlen!

Bei der direkten Analyse üben die kleinen unvermeidlichen Fehler einen viel geringeren Einfluß auf das Resultat aus, so daß die direkte Bestimmung immer vorzuziehen ist.

Nur in Fällen, für welche eine direkte Methode nicht bekannt ist, nehme man seine Zuflucht zu der indirekten Analyse!

Operationen.

Die Hauptoperationen bei der gravimetrischen Analyse sind das Wägen, Filtrieren, Auswaschen, Trocknen und Verbrennen der Niederschläge.

1. Das Wägen.

Die Wage, wie sie zu analytischen Zwecken dient, ist in Fig. 1 abgebildet.

Sie stellt einen zwei- und gleicharmigen Hebel dar.

Damit eine Wage brauchbar sei, muß sie richtig und empfindlich sein.

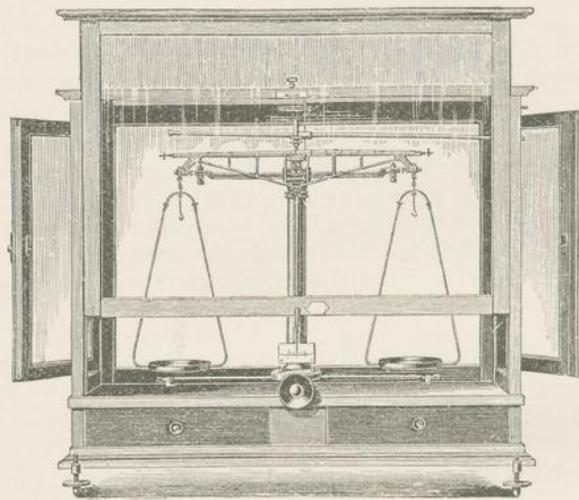


Fig. 1.

Sie erfüllt die erste Bedingung, wenn

1. die Wagebalken gleich lang sind,
2. der Unterstützungspunkt oberhalb des Schwerpunktes liegt,
3. der Unterstützungspunkt (Schneide) und die Aufhängungspunkte (Schneiden) in einer Ebene liegen und die Schneiden einander parallel sind.

Eine Wage ist um so empfindlicher, je größer der Ausschlag aus der Gleichgewichtslage ist, der durch ein Übergewicht, z. B. durch 1 mg erzeugt wird.

Die Empfindlichkeit läßt sich durch die kleine Formel ausdrücken:

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{p \cdot l}{q \cdot d}$$

in welcher p das Übergewicht, l die Länge des Wagebalkens, q das Gewicht des Balkens und d die Entfernung des Schwerpunktes vom Unterstützungspunkt bedeuten.

Die Empfindlichkeit ist also um so größer, je länger der Wagebalken, je geringer dessen Gewicht und je kleiner der Abstand des Schwerpunktes vom Unterstützungspunkt ist.

Um die Einstellung einer Wage bequem zu ermöglichen, ist am Wagebalken ein Zeiger befestigt, der, sobald Gleichgewicht hergestellt ist, auf den Nullpunkt der auf einer Elfenbeinplatte angebrachten Skala zeigt.

Bei der Wägung legt man den Gegenstand auf die linke, die Gewichte auf die rechte Wageschale, löst die Arretierung und versetzt die Wage in leichte Schwingung, indem man mit der Hand einen leisen Luftzug gegen die eine Schale erzeugt. Bei richtiger Belastung wird der Ausschlag rechts und links vom Nullpunkt gleich groß sein, vorausgesetzt, daß dies auch bei unbelasteter Wage der Fall ist, was selten vorkommt. Selbst wenn es doch zutreffen sollte, so ändert sich der Nullpunkt oft im Laufe des Tages, so daß bei Nichtberücksichtigung dieses Umstandes recht bedenkliche Wägungsfehler vorkommen können.

Die Verschiebung des Nullpunktes kommt daher, daß die erste Bedingung für die Richtigkeit der Wage nicht erfüllt bleibt, daß nämlich durch ungleichmäßige Erwärmung die Hebelarme ungleich lang werden.

Wir müssen uns bei unseren Wägungen von der Ungleicharmigkeit der Hebelarme unabhängig machen und dies kann, wie folgende Überlegung zeigt, leicht geschehen. Gleichgewicht ist beim Hebel vorhanden, wenn die statischen Momente gleich sind.

Unter statischem Moment versteht man das Produkt aus Kraft und Hebelarm und unter Hebelarm die senkrechte Entfernung vom Umdrehungspunkt auf die Richtung der Kraft.

Legt man den zu wägenden Gegenstand, dessen Gewicht Q (Fig. 2) ermittelt werden soll, auf die linke Wageschale und bringt ihn in die Gleichgewichtslage (Zeiger zeigt auf Null)

durch Auflegen von P auf die rechte Wageschale, so ist:

$$1. Ql = Pl_1$$

Legt man nun den Gegenstand Q auf die rechte Schale und bringt ihn in dieselbe Gleichgewichtslage wie vorher, durch Auflegen von Gewichten auf die linke Schale, so wird man nicht das

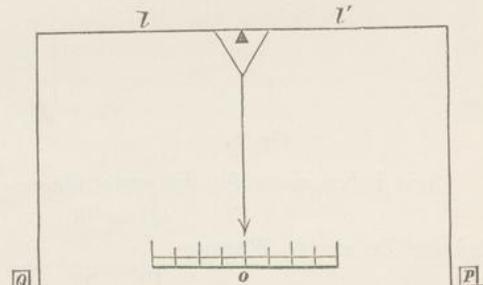


Fig. 2.

Gewicht P , sondern ein Gewicht P_1 erhalten. Da aber Gleichgewicht vorhanden ist, so haben wir:

$$2. Ql_1 = P_1l$$

Multipliziert man Gleichung 1 mit Gleichung 2, so erhält man

$$\begin{aligned} Q^2 l_1 &= P_1 P l_1 \\ Q^2 &= P_1 P \\ Q &= \sqrt{P_1 P} \end{aligned}$$

Das wahre Gewicht erhält man daher, indem man das geometrische Mittel beider Wägungen nimmt. Nun ist es für alle praktischen Fälle hinlänglich genau, wenn man das arithmetische Mittel der beiden Wägungen nimmt; es ist daher das wahre Gewicht des Gegenstandes:

$$Q = \frac{P + P_1}{2}$$

Man bezeichnet diese Methode, sich von der Ungleicharmigkeit der Hebelarme unabhängig zu machen, als die der doppelten Wägung.

Dasselbe Ziel wird erreicht durch die Methode der Substitution von Borda.

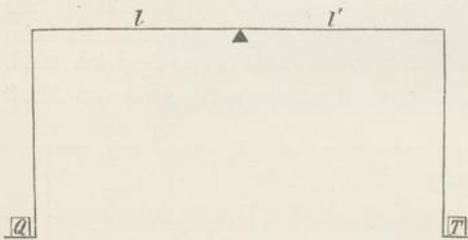


Fig. 3.

Nach dieser Methode tariert man den zu wägenden Gegenstand Q (Fig. 3) mit irgend einem Körper T (Schrot, Sand, Gewichte etc.), entfernt dann den Körper Q und stellt durch Auflegen von Gewichten P Gleichgewicht mit der Tara her.

Wir haben dann für die erste Wägung:

$$Ql = Tl_1$$

und für die zweite Wägung:

$$Pl = Tl_1$$

woraus folgt:

$$Ql = Pl$$

$$Q = P$$

Letztere Methode findet hauptsächlich bei der Wägung von größeren Gegenständen Anwendung.

Für gewöhnliche analytische Arbeiten aber führt man die Wägung nach der Schwingungsmethode aus.

Man ermittelt zunächst den Nullpunkt der Wage, indem man sie in unbelastetem Zustande in Schwingung versetzt, eine ungerade Anzahl Schwingungen (5)¹⁾ beobachtet und hieraus das Mittel nimmt. Um Zahlen mit gleichem Vorzeichen zu erhalten, numeriert man die Skala von links nach rechts mit 0—20, so daß der Nullpunkt bei gleich langen Hebelarmen bei Teilstrich 10 sein würde.

Hierauf bestimmt man die Empfindlichkeit der Wage für den zu wägenden Gegenstand. Zu diesem Zwecke bringt man den Gegenstand auf die linke Wageschale, stellt durch Auflegen von Gewichten auf die rechte Schale möglichst genau Gleichgewicht her und notiert den Einstellungspunkt. Nun legt man 1 *mg* zu den Gewichten und bestimmt von neuem den Einstellungspunkt.

Die Differenz (d) zwischen diesem und dem vorhergehenden Einstellungspunkt ergibt die Empfindlichkeit der Wage. Angenommen, der Nullpunkt sei bei 10·22, die erste Einstellung beim Wägen des Körpers, bei einer Belastung von 19·723 *g*, sei bei 9·80 und die Einstellung nach Minderbelastung um 1 *mg*, also bei der Belastung von 19·722 *g*, sei bei 12·32 gefunden worden, so ergibt sich die Empfindlichkeit der Wage zu $12·32 - 9·80 = 2·52$ Skalenteilen.

Da nun der Nullpunkt bei 10·22 und der Einstellungspunkt bei der Belastung 19·723 *g* bei 9·80 ermittelt wurde, so ergibt sich, daß der Körper zu leicht war, d. h., daß sich auf der rechten Schale zu viel Gewicht befand, und zwar um so viel zu viel, als nötig ist, um den Einstellungspunkt von 9·80 auf den Nullpunkt zu verschieben; also um $10·22 - 9·80 = 0·42$ Skalenteile. Diesen Betrag ermitteln wir aus der Empfindlichkeitsbestimmung wie folgt:

Da 2·52 Skalenteile 1 *mg* entsprechen, so entsprechen 0·42 Skalenteile demjenigen Gewichte, das wir von 19·723 *g* abzuziehen haben, um zum Nullpunkt zu gelangen, also

$$2·52 : 1 = 0·42 : x$$

$$x = \frac{0·42}{2·52} = 0·17 \text{ mg oder rund } 0·2 \text{ mg}$$

Das wahre Gewicht des Körpers in der Luft ist daher

$$19·723 - 0·0002 = 19·9228 \text{ } ^2) \text{ g}$$

Beim Wägen gewöhne man sich daran, die Beobachtungen stets in gleicher Weise zu notieren, etwa wie folgt:

¹⁾ Die zwei ersten Schwingungen sind wegen der Erschütterung, verursacht durch das Schließen der Wagetür etc., ungenau und werden daher nicht mitgezählt.

²⁾ Da die meisten analytischen Wagen kaum mehr als $\frac{1}{10}$ *mg* mit Sicherheit angeben, so gibt man die Wägungen nur bis zur 4. Dezimale an. Sollte bei der Ausrechnung die 5. Dezimale 6 oder mehr betragen, so erhöht man die 4. Stelle um 1.

Es soll ein Platintiegel gewogen werden.

	Nullpunkt		I. Einstellung bei Belastung 12·052 g		II. Einstellung bei Belastung 12·053 g	
	links	rechts	links	rechts	links	rechts
	4·2	17·6	5·8	18·7	3·5	15·8
	4·6	17·1	6·2	18·3	3·8	15·4
	5·1		6·6		4·2	
Summe =	13·9	34·7	18·6	37·0	11·5	31·2
Mittel =	4·63	17·35	6·2	18·5	3·83	15·60
		4·63		6·2		3·83
Summe beider Mittel =	21·98			24·7		19·43
Mittel =	10·99			12·35		9·71

$$\text{Empfindlichkeit} = 12·35 - 9·71 = 2·64 \text{ Skalenteile}$$

$$12·35 - 10·99 = 1·36 \text{ Skalenteile}$$

$$1·36 : 2·64 = 0·5 \text{ mg}$$

$$\text{Gewicht des Tiegels} = 12·052 + 0·5 \text{ mg} = 12·0525 \text{ g.}$$

Die Empfindlichkeit einer Wage variiert ein wenig mit der Belastung.

Am einfachsten bestimmt man ein- für allemal die Empfindlichkeit für 50 g — 20 g — 10 g — 5 g und 2 g, legt einen Zettel mit den erhaltenen Resultaten in die Wage und benützt die Zahlen nach Bedarf.

Es wurde die Empfindlichkeit einer Wage

bei einer Belastung von:	gefunden zu:
50 g	2·23 Skalenteile
20 g	2·28 "
10 g	2·64 "
5 g	2·66 "
2 g	2·66 "

Die Bestimmung des Nullpunktes muß bei jeder Wägung ausgeführt werden. Hat man mehrere Wägungen nacheinander auszuführen, so genügt es, zu Anfang und zu Ende den Nullpunkt zu ermitteln und das Mittel beider Bestimmungen zu benützen. Bei sehr starker Belastung der Wage sollte man vor und nach jeder Wägung den Nullpunkt bestimmen und den Mittelwert den Wägungen zu Grunde legen.

Reduktion der Wägungen auf den leeren Raum.

Da wir meistens unsere Wägungen in der Luft mit Messinggewichten ausführen, so begehen wir einen Fehler, bedingt durch den Auftrieb der Luft. Dieser Fehler ist so klein, daß er für gewöhnliche Analysen vernachlässigt werden kann; bei feineren Arbeiten aber, wie Atomgewichtsbestimmungen, Kalibrierungen von Meßgefäßen etc., darf er nicht außer acht gelassen werden. In diesen Fällen muß das Gewicht auf den leeren Raum wie folgt reduziert werden:

1 ccm Luft wiegt bei 15° C und 760 mm Druck 0·0012 g

Dichte des Messings ¹⁾ = 8·0 = s'

Dichte des zu wägenden Körpers = s

Der Körper werde in der Luft durch p g im Gleichgewicht gehalten.

Der Gewichtsverlust des Körpers ist $\frac{p}{s} \cdot 0\cdot0012$ g

Der Gewichtsverlust des p-Grammstückes ist $\frac{p}{s'} \cdot 0\cdot0012$ g

Der Gesamtverlust ist daher = $p \left(\frac{0\cdot0012}{s} - \frac{0\cdot0012}{s'} \right)$; mithin würde der Körper im luftleeren Raum um diesen Betrag mehr wiegen, also:

$$P_0 = p + p \cdot 0\cdot0012 \left(\frac{1}{s} - \frac{1}{s'} \right)$$

Um die Rechnung zu ersparen benützt man die folgende Reduktionstabelle von Kohlrausch.

Reduktion einer mit Messinggewichten ausgeführten Wägung auf den leeren Raum nach F. Kohlrausch.

s	k	s	k	s	k
0·7	+ 1·56	2·0	+ 0·45	8	+ 0·000
0·8	1·35	2·5	0·33	9	— 0·017
0·9	1·18	3·0	0·25	10	— 0·030
1·0	1·05	3·5	0·19	11	— 0·041
1·1	0·94	4·0	0·15	12	— 0·050
1·2	0·85	4·5	0·12	13	— 0·058
1·3	0·77	5·0	0·09	14	— 0·064
1·4	0·71	5·5	0·07	15	— 0·070
1·5	0·65	6·0	0·05	16	— 0·075
1·6	0·60	6·5	0·03	17	— 0·079
1·7	0·56	7·0	0·02	18	— 0·083
1·8	0·52	7·5	0·01	19	— 0·087
1·9	0·48	8·0	+ 0·00	20	— 0·090
2·0	+ 0·45			21	— 0·093

¹⁾ Messing hat eine Dichte von 8·4, aber Messinggewichte mit eingeschraubten Köpfen die Dichte 8·0.

$$k = 1.20 \left(\frac{1}{s} - \frac{1}{8.0} \right) mg$$

Wiegt ein Körper von der Dichtigkeit s in der Luft g Gramm, so sind gk Milligramm hinzuzufügen, um die Wägung auf den leeren Raum zu reduzieren.

Prüfung der Gewichte.

Obgleich heutzutage die Gewichte in einem hohen Grade von Vollkommenheit hergestellt werden, so darf man nie unterlassen, sie auf Genauigkeit zu prüfen.

Es kommt für die meisten analytischen Arbeiten nicht darauf an, daß das 50-Grammstück wirklich 50 g sei, als vielmehr darauf, daß die einzelnen Stücke in richtigem Verhältnis zu einander stehen.

In den meisten Gewichtssätzen kommen folgende Gewichte vor:

50 g — 20 g — 10 g — 10' g — 5 g — 2 g — 1 g — 1' g —
— 1'' g — 0.5 g — 0.2 g — 0.1 g — 0.1' g — 0.05 g — 0.02 g —
— 0.01 g — 0.01' g — Reiter = 0.01 g ; außerdem 5, 2, 1, 1, 1
Milligrammstücke.

Die Prüfung wird wie folgt vorgenommen:¹⁾

Man geht von der Voraussetzung aus, daß die großen Stücke zusammen gleich 100 g sind, und vergleicht das durch doppelte Wägung ermittelte Gewicht der einzelnen Stücke miteinander. Z. B.

50 g gegen 20 + 10 + 10' + 5 + 2 + 1 + 1' + 1'' und findet:

$$\begin{array}{l} 1. \quad \begin{array}{ccc} & \text{links} & \text{rechts} \\ 50 \text{ g} + 0.31 \text{ mg} & = & (20 + 10 + 10' + \dots) \end{array} \\ 2. \quad \begin{array}{ccc} & \text{links} & \text{rechts} \\ (20 + 10 + 10' + \dots) & = & 50 \text{ g} + 0.61 \text{ mg}, \end{array} \end{array}$$

woraus folgt:

$$50 \text{ g} + \frac{0.31 \text{ mg} + 0.61 \text{ mg}}{2} = 50 \text{ g} + 0.46 \text{ mg} =$$

$$= (20 \text{ g} + 10 + 10' + \dots)$$

oder $50 \text{ g} = (20 \text{ g} + 10 + 10' + \dots) - 0.46 \text{ mg}$

In gleicher Weise vergleicht man die übrigen Stücke und habe z. B. gefunden:

$$\begin{array}{r} 50 \text{ g} = (20 + 10 + 10' + \dots) \text{ g} + A \text{ mg} \\ 20 \text{ g} = 10 + 10' \quad \quad \quad + B \text{ mg} \\ 10' \text{ g} = 10 \text{ g} \quad \quad \quad \quad \quad + C \text{ mg}^2 \\ (5 + 2 + 1 + \dots) = 10 \text{ g} \quad \quad \quad + D \text{ mg} \end{array}$$

wo A, B, C und D positiv oder negativ sein können.

¹⁾ Kohlrausch, Leitfaden der prakt. Phys. 5. Auflage, S. 34.

²⁾ Um die gleichnamigen Gewichtsstücke voneinander zu unterscheiden, versieht man sie mittels eines Messers mit besonderen Zeichen.

Nun setzt man $(50 + 20 + 10 + 10' + \dots) = 100 g$ und drückt alle Gewichte in 10 (ohne Strich) aus, so ist:

$$10 \times 10 + A + 2B + 4C + 2D = (50 + 20 + 10 + \dots) = 100 g$$

und das 10 g-Stück (ohne Strich) ist gleich:

$$10 = 10 - \frac{A + 2B + 4C + 2D}{10}$$

Setzt man $\frac{A + 2B + 4C + 2D}{10} = S$, so erhält man:

$$\begin{aligned} 10 &= 10 g - S \\ 10' &= 10 g - S + C \\ 5 + 2 + 1 + 1' + 1'' &= 10 g - S + D \\ 20 &= 20 g - 2S + B + C \\ 50 &= 50 g - 5S + A + B + 2C + D = \\ &= 50 g + \frac{1}{2} A \end{aligned}$$

Die Summe $\frac{1}{2} A + B + 2C + D - 5S$ muß gleich Null sein. Dies ist die Probe für die Richtigkeit der Beobachtungen.

Nun vergleicht man das 5 g-Stück mit $2 + 1 + 1' + 1''$ in gleicher Weise und findet:

$$\begin{array}{r} 5 = 2 + 1 + 1' + 1'' + a \\ 2 = 1 + 1' \quad \quad \quad + b \\ 1' = 1 \quad \quad \quad \quad \quad + c \\ 1'' = 1 \quad \quad \quad \quad \quad + d \end{array}$$

Nach der obigen Bestimmung ist $5 + 2 + 1 + 1' + 1'' = 10 - S + D$; daher ist:

$$10 \times 1 + a + 2b + 4c + 2d = 10 - S + D$$

und $1 = 1 - \frac{a + 2b + 4c + 2d + S - D}{10}$.

Setzt man $\frac{a + 2b + 4c + 2d + S - D}{10} = s$, so erhält man:

$$\begin{aligned} 1 &= 1 g - s \\ 1' &= 1 g - s + c \\ 1'' &= 1 g - s + d \\ 2 &= 2 g - 2s + b + c \\ 5 &= 5 g - 5s + a + b + 2c + d \end{aligned}$$

Nun vergleicht man das 1 Grammstück mit

$$0.5 + 0.2 + 0.1 + 0.1' + \Delta^1)$$

$$0.5 + 0.2 + 0.1 + 0.1' + \Delta = 1 + \alpha = 1 - s + \alpha$$

Ferner findet man:

¹⁾ $\Delta = 0.05 + 0.02 + 0.01 + 0.01' + \text{Reiter}$.

$$\begin{array}{r} 0\cdot5 = 0\cdot2 + 0\cdot1 + 0\cdot1' + \Delta + \beta \\ 0\cdot2 = 0\cdot1 + 0\cdot1' \quad \quad \quad + \gamma \\ 0\cdot1' = 0\cdot1 \quad \quad \quad \quad \quad + \delta \\ \Delta = 0\cdot1 \quad \quad \quad \quad \quad + \sigma \end{array}$$

daher ist:

$$0\cdot5 + 0\cdot2 + 0\cdot1 + 0\cdot1' + \Delta + 10\cdot0\cdot1 + \beta + 2\gamma + 4\delta + 2\sigma = 1 - s + \alpha$$

und $0\cdot1 = 0\cdot1 - \frac{\beta + 2\gamma + 4\delta + 2\sigma + s - \alpha}{10}$

setzt man $\frac{\beta + 2\gamma + 4\delta + 2\sigma + s - \alpha}{10} = s'$,

so ist:

$$\begin{array}{r} 0\cdot1 = 0\cdot1 g - s' \\ 0\cdot1' = 0\cdot1 g - s' + \delta \\ 0\cdot2 = 0\cdot2 g - 2s' + \delta + \gamma \\ 0\cdot5 = 0\cdot5 g - 5s' + \beta + \gamma + 2\delta + \sigma \\ \Delta = 0\cdot1 g - s' + \sigma \end{array}$$

Jetzt folgen die Zentigrammstücke und der Reiter, deren Summe $\Delta = 0\cdot1 - s' + \sigma$, also:

$$0\cdot05 + 0\cdot02 + 0\cdot01 + 0\cdot01' + \text{Reiter} = 0\cdot1 - s' + \sigma$$

Nun findet man:

$$\begin{array}{r} 0\cdot05 = 0\cdot02 + 0\cdot01 + 0\cdot01' + \text{Reiter} + 1 \\ 0\cdot02 = 0\cdot01 + 0\cdot01' \quad \quad \quad + m \\ 0\cdot01' = 0\cdot01 \quad \quad \quad \quad \quad + n \\ \text{Reiter} = 0\cdot01 \quad \quad \quad \quad \quad + o \end{array}$$

daher ist:

$$0\cdot05 + 0\cdot02 + 0\cdot01 + 0\cdot01' + \text{Reiter} = 10\cdot0\cdot01 + 1 + 2m + 4n + 2o = 100 - s' + \sigma$$

und $0\cdot01 = 0\cdot01 - \frac{1 + 2m + 4n + 2o + s' - \sigma}{10}$

setzt man $\frac{1 + 2m + 4n + 2o + s' - \sigma}{10} = s''$

so ist:

$$\begin{array}{r} 0\cdot01 = 0\cdot01 g - s'' \\ 0\cdot01' = 0\cdot01 g - s'' + n \\ 0\cdot02 = 0\cdot02 g - 2s'' + m + n \\ 0\cdot05 = 0\cdot05 g - 5s'' + 1 + m + 2n + o \\ \text{Reiter} = 0\cdot01 g - s'' + o \end{array}$$

Mit den Milligrammstücken kann man in ähnlicher Weise verfahren. Bequemer und mit fast derselben Genauigkeit arbeitet man mit dem Reiter, indem man diesen auf ganze Teilstriche des

Korrektionstabelle der Gewichte.

50 = 50 g + $\frac{1}{2}$ A			
20 = 20 g - 2S + B + C			
10 = 10 g - S			
10' = 10 g - S + C			
	$5 + 2 + 1 + 1' + 1'' =$ $\frac{10}{10} \overline{S + D}$	$0.5 + 0.2 + 0.1 + 0.1' + \Delta^1) =$ $= \overline{1 g - s + \alpha}$	0.1 $\Delta = 0.1 g - s' + \sigma$
5	$5 = 5 g - 5s + a +$ $+ b + 2c + d$	$0.5 = 0.5 g - 5s' + \beta + \gamma +$ $+ 2\delta + \sigma$	$0.05 = 0.05 g - 5s'' + 1 +$ $+ m + 2n + o$
2	$2 = 2 g - 2s + b + c$	$0.2 = 0.2 g - 2s' + \gamma + \delta$	$0.02 = 0.02 g - 2s'' +$ $+ m + n$
1	$1 = 1 g - s$	$0.1 = 0.1 g - s'$	$0.01 = 0.01 g - s''$
1'	$1' = 1 g - s + c$	$0.1' = 0.1 g - s' + \delta$	$0.01' = 0.01 g - s'' + n$
1''	$1'' = 1 g - s + d$	$\Delta = 0.1 g - s' + \sigma$	Reiter = 0.01 g - s'' + o
Summe = 100 g	$10 g - S + D$	$1 g - s + \alpha$	$0.1 g - s' + \sigma$

¹⁾ $\Delta = 0.05 + 0.02 + 0.01 + 0.01' + \text{Reiter} = 0.01 g$.

Wagebalkens hängt und dadurch die ganzen Milligramme erhält; die $\frac{1}{10}$ -Milligramme aber berechne man stets aus der Empfindlichkeit.

Niemals fasse man die Gewichte mit den Fingern an, sondern mit der dazu bestimmten Pinzette, und niemals belaste oder entlaste man die Wage, ohne sie vorher arretiert zu haben.

2. Das Filtrieren und Auswaschen von Niederschlägen.

Wie groß soll das Filter sein und wie oft muß der Niederschlag mit der Waschflüssigkeit ausgewaschen werden?

Wir wollen zunächst die letztere Frage erörtern. Das Auswaschen sollte so lange fortgesetzt werden, bis der auszuwaschende lösliche Körper vollständig entfernt ist. Es ist aber klar, daß man diesen Punkt nie erreicht, weil stets ein Teil der Lösung im Filter verbleibt, und es ist auch für die Praxis gar nicht nötig. Haben wir den löslichen Körper so weit entfernt, daß der übrig bleibende Teil durch unsere Wage nicht mehr angezeigt wird, so betrachten wir den Niederschlag als ausgewaschen.

Man soll aber nicht nur den löslichen Stoff beim Auswaschen möglichst vollständig entfernen, sondern dies mit möglichst wenig Waschflüssigkeit zu erreichen suchen.

Kein Niederschlag ist vollständig unlöslich und somit ist es klar, daß jeder unnötige Überschuß an Waschflüssigkeit schädlich wirkt, indem Bruchteile des zu wägenden Niederschlages entfernt werden, und zwar um so mehr, je größer der Überschuß an Waschflüssigkeit ist.

Die Menge der zu verwendenden Waschflüssigkeit hängt wesentlich von der Natur des zu waschenden Niederschlages ab. Amorphe, gelatinöse Niederschläge erfordern stets mehr Waschflüssigkeit als kristallinische, pulverige.¹⁾ In der Regel, können wir sagen, muß das Auswaschen so lange fortgesetzt werden, bis der auszuwaschende Körper nicht mehr im letzten Filtrat qualitativ nachgewiesen werden kann. Wenn man aber das Filtrat zu weiteren Bestimmungen nötig hat, so ist es einleuchtend, daß man nicht zu früh mit der qualitativen Prüfung beginnen soll. Wann soll dies geschehen?

Nehmen wir an, der Niederschlag befinde sich auf einem Filter von 10 *ccm* Inhalt, die Lösung sei bis auf den letzten Tropfen abgeflossen und die von Niederschlag und Filter zurückgehaltene Menge derselben sei 1 *ccm* und enthalte 0.1 *g* feste Substanz gelöst, die durch Auswaschen entfernt werden soll.

¹⁾ Daß manche Niederschläge sich schwerer auswaschen lassen als andere, liegt darin, daß der Adsorptionsgrad (Ostwald, Die wissenschaftl. Grundl. der analyt. Chem. 19) bei verschiedenen Niederschlägen ein verschiedener ist.

Man füllt das Filter bis zum obersten Rand mit der Waschflüssigkeit und läßt n-mal bis zum letzten Tropfen abfließen, bis nur noch $\frac{5}{1000}$ mg des zu entfernenden Körpers, oder besser noch weniger, zurückbleibt.

Es fließen jedesmal 9 ccm ab und 1 ccm bleibt zurück; wir haben daher:

Entfernt nach dem	Es bleiben zurück nach dem
1 ^{ten} Mal $0.1 \cdot \frac{9}{10} g$	1 ^{ten} Mal $0.1 \cdot \frac{1}{10} g$
2 ^{ten} Mal $0.1 \cdot \frac{9}{10} \cdot \frac{1}{10} g$	2 ^{ten} Mal $0.1 \cdot \frac{1}{10} \cdot \frac{1}{10} g$
3 ^{ten} Mal $0.1 \cdot \frac{9}{10} \cdot (\frac{1}{10})^2 g$	3 ^{ten} Mal $0.1 \cdot \frac{1}{10} \cdot (\frac{1}{10})^2 g$
⋮	⋮
n ^{ten} Mal $0.1 \cdot \frac{9}{10} \cdot (\frac{1}{10})^{n-1} g$	n ^{ten} Mal $0.1 \cdot \frac{1}{10} \cdot (\frac{1}{10})^{n-1} g$

Wir haben also entfernt nach n-maligem Auswaschen die Summe der abnehmenden geometrischen Reihe, wovon das Anfangsglied $= 0.1 \cdot \frac{9}{10}$, der konstante Faktor $= \frac{1}{10}$ ist.

Setzen wir $n = 4$, so ist die Summe:

$$\Sigma = \frac{0.1 \cdot \frac{9}{10} [(\frac{1}{10})^4 - 1]}{\frac{1}{10} - 1} = 0.09999 g$$

Nach viermaligem Auswaschen hätten wir 0.09999 g des verunreinigenden Körpers entfernt. Da nach der Annahme ursprünglich 0.1 g vorhanden war, so bleibt im Niederschlag zurück $= 0.00001 g$, also eine unwägbare Menge.

Wir würden daher erst nach viermaligem Auswaschen damit beginnen, das nun folgende Washwasser qualitativ auf den zu entfernenden Körper zu prüfen.

Häufig wird das Auswaschen nach viermaligem Aufgießen der Waschflüssigkeit beendet sein, oft aber muß man weit häufiger, ja sogar 10—20mal, auswaschen, bis der Zweck erreicht ist. Es wird dies im nachfolgenden bei jedem einzelnen Fall angegeben werden.

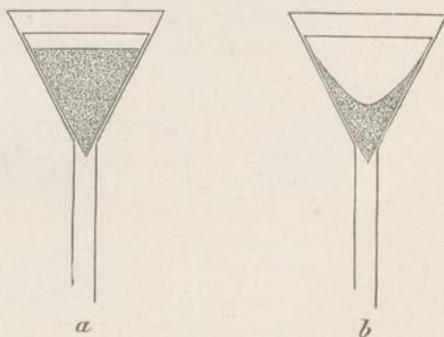


Fig. 4.

Nun zu dem zweiten Punkte. Wie bewirkt man, daß der Niederschlag mit einem Minimum der Waschflüssigkeit gewaschen werde. Da wir nach obiger Betrachtung jeden Niederschlag mindestens viermal waschen müssen und man dabei das Filter ganz anfüllen muß,

so muß mit der Größe des Filters auch die Menge der Waschflüssigkeit zunehmen.

Man wähle daher das Filter möglichst klein, einerlei ob viel Flüssigkeit vorhanden ist oder nicht. Die Größe des Filters richtet sich nach der Größe des Niederschlages und nicht nach der Menge der Flüssigkeit. Aber auch zu klein darf das Filter nicht sein. Man lasse den Niederschlag nie bis zum obersten Rande reichen; es müssen ca. 5 mm frei bleiben und auch dann darf das Filter nicht bis zur erlaubten Höhe angefüllt werden, etwa wie in Fig. 4a dargestellt, sondern so wie in Fig. 4b angedeutet, damit man Platz für genügend Waschflüssigkeit erhält.

Die Verwendung zu großer Filter gehört zu den größten analytischen Fehlern.

3. Das Trocknen und Verbrennen von Niederschlägen.

Bevor ein Niederschlag gewogen werden darf, muß er vollständig trocken sein. Bei Niederschlägen, welche ein Glühen ohne Gewichtsänderung vertragen, wird nach einer der folgenden Methoden verfahren:

a) Der Niederschlag wird trocken verbrannt.

Diese Methode, bei welcher man das vom Niederschlag befreite Filter für sich verbrennt, die Asche zu der Hauptmenge hinzufügt und dann bis zum konstanten Gewicht glüht, wird angewendet, wenn der zu glühende Körper durch die Verbrennungsprodukte des Papiers reduziert wird, wie z. B. Chlorsilber, Bleisulfat, Wismutoxyd etc.

Zur Ausführung dieser Operation muß der Niederschlag zunächst bei 100° C vollständig getrocknet sein. Zu diesem Zwecke stellt man den den Niederschlag enthaltenden Trichter, welcher mit Filtrier-

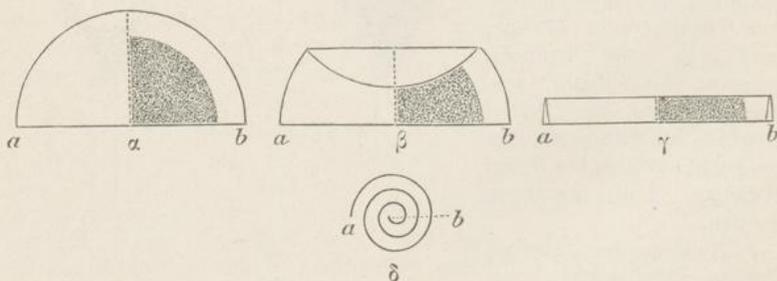


Fig. 5.

papier sorgfältig bedeckt ist, in einen Trockenschrank, am bequemsten in einen Dampftrockenschrank, und trocknet bei 100°. Nun stellt

man den zur Aufnahme bestimmten gewogenen Tiegel auf ein 400 qcm großes Stück Glanzpapier (Fig. 6 links), schüttet den trockenen Niederschlag sorgfältig in den Tiegel und so viel von dem am Filter hängenden Niederschlag, wie durch leises Reiben mit einem Platinspatel gewonnen werden kann. Etwa auf das Papier fallende Teilchen wischt man mit einer Federfahne (Fig. 6 vorn) in den Tiegel hinein. Am Filter haften immer noch kleine Anteile des Niederschlages, die gewogen werden müssen. Um diese zu gewinnen, verbrennt man das Filter, wobei die zurückbleibende Asche, aus Niederschlag und Filterasche bestehend, entweder für sich oder mit der Hauptmenge des Niederschlages gewogen wird.¹⁾

Die Veraschung des Filters, an welchem kleine Teile des Niederschlages haften, geschieht am besten (nach Bunsen) wie folgt: Man faltet das Filter so zusammen, daß der Niederschlag auf die in Fig. 5 α punktierte Hälfte zu liegen kommt, und weiter, wie β und γ zeigen, zu einem Streifen. Dann rollt man diesen, bei b be-

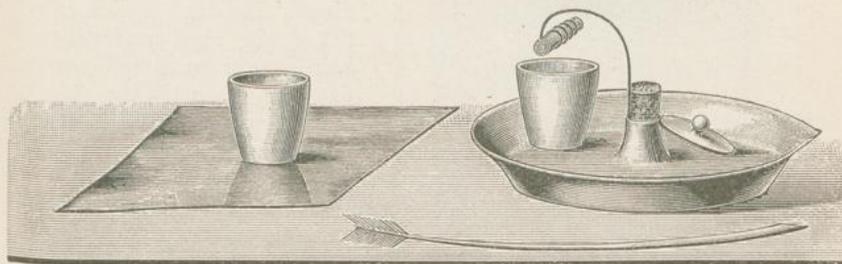


Fig. 6.

ginnend, zwischen den Fingern, so daß der niederschlagfreie Teil des Filters nach außen zu liegen kommt, wie dies Fig. 5 δ zeigt. Die Rolle wird nun mit einem dicken, ausgeglühten Platindraht umwickelt und, wie in Fig. 6, mittels eines Korkes in der Öffnung des Porzellantellers befestigt, der Tiegel darunter gestellt und das eingerollte Filter mit der Gasflamme angezündet. Man entfernt hierauf die Flamme und läßt das Papier ruhig abbrennen und ausglimmen. Sollten verkohlte Partien des Filters zurückbleiben, so berühre man sie sorgfältig mit der Flamme mehrmals hintereinander, bis kein Weiterglimmen mehr zu konstatieren ist. (Man hüte sich vor zu starkem Erhitzen.) Nun bringt man die Asche in den Tiegel (durch leises Schütteln, eventuell mit der Federfahne), setzt den Deckel auf,

¹⁾ Bei Anwendung von Schleicher und Schüllschem Filtrierpapier kann das Gewicht der Asche meistens vernachlässigt werden. Bei Papier von unbekannter Provenienz, muß der Aschengehalt in einem besonderen Versuch ermittelt und dessen Menge von dem Gewichte des Niederschlages + Asche in Abzug gebracht werden.

erhitzt zunächst über ganz kleiner Flamme und steigert ganz allmählich bis zu der jeweiligen vorgeschriebenen Temperatur. Hierauf entfernt man die Flamme, läßt den Tiegel etwas abkühlen und bringt ihn noch warm, aber nicht glühend, in einen Eksikkator (Fig. 7).

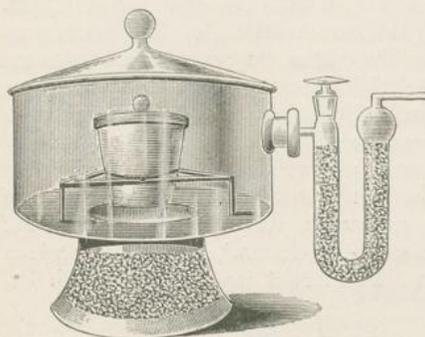


Fig. 7.

Nach dem Erkalten ($\frac{3}{4}$ Stunde mindestens für Porzellantiegel, 20 Minuten für Platintiegel) wird der Tiegel gewogen.

Viele Niederschläge erleiden bei obiger Behandlung eine Reduktion; Silberchlorid und Bleisulfat u. a. m. werden zu Metall reduziert. Da aber diese Metalle schwer flüchtig sind, so entsteht kein Verlust an Metall, nur das Anion, im Falle des

Silberchlorids das Chlor, im Falle des Bleisulfats das SO_4 , geht verloren. Dieses läßt sich aber wieder hinzufügen. Man befeuchtet daher das Metall im Tiegel mit einigen Tropfen Salpetersäure oder zu dem entstandenen Silbernitrat Chlorwasserstoffsäure oder zu dem Bleinitrat Schwefelsäure, vertreibt durch sorgfältiges Erhitzen den Überschuß an Säure und wägt. Die einzige Gefahr bei dieser Methode ist das Zuhocherhitzen beim Veraschen des Filters, wobei das reduzierte Metall schmilzt und sich mit dem Platindraht legiert. Wickelt man aber das Filter, wie oben angegeben, so befindet sich stets zwischen Platindraht und Niederschlag niederschlagfreies Papier, das beim Einäschern eine nicht wägbare, aber dennoch schützende Aschenschicht liefert, so daß das Metall nicht mit dem Platin in Berührung kommt, vorausgesetzt daß man nicht stark genug erhitzt, um das Metall zu schmelzen.

Viele Niederschläge würden bei dieser Methode der Veraschung so verändert, daß es unmöglich wäre, richtige Resultate zu erhalten, z. B. $\text{Mg}(\text{NH}_4)\text{AsO}_4$, K_2PtCl_6 etc. In solchen Fällen darf das Filter nicht verbrannt werden, sondern der Niederschlag wird auf ein vorher bei der vorgeschriebenen Temperatur getrocknetes und gewogenes Filter gesammelt, bei derselben Temperatur getrocknet und dann gewogen.

³⁾ Der in Fig. 8 abgebildete Trockenschrank ist (nach der Angabe des Verfassers) innen mit 6 herausnehmbaren Porzellanplatten ausgekleidet, wodurch jede Verunreinigung der zu trocknenden Substanz durch Herabfallen von Oxydteilchen der Metallwandung völlig ausgeschlossen ist. Die

Um das Filter zu trocknen, legt man es in einen Trockenschrank ¹⁾ (Fig. 8 a) auf ein Uhrglas und stellt daneben ein offenes, weithalsiges Wägegöläschen, bringt die Temperatur unter Anwendung eines Thermoregulators T auf die gewünschte Höhe und erhält sie $\frac{1}{2}$ —1 Stunde konstant; alsdann bringt man das Filter mit einer Zange schnell in das Wägegöläschen, stellt dieses offen in einen mit Chlorkalziumrohr versehenen Exsikkator (Fig. 7) und läßt darin erkalten. Nach genau 1 Stunde verschließt man das Wägegöläschen, nimmt es aus dem Exsikkator, läßt es 20 Minuten an der Luft neben der Wage stehen und wägt erst daun. Hierauf wiederholt man das Erhitzen und Wägen, genau wie oben geschildert, bis zwei aufeinanderfolgende Wägungen nicht mehr als 0.0002—3 g Gewichtsunterschied aufweisen.

Nun erst wird der Niederschlag auf das Filter gesammelt und nach dem Trocknen bei 100° im Trichter sorgfältig samt Filter aus letzterem entfernt, auf ein Uhrglas gebracht und genau so getrocknet wie das Filter.

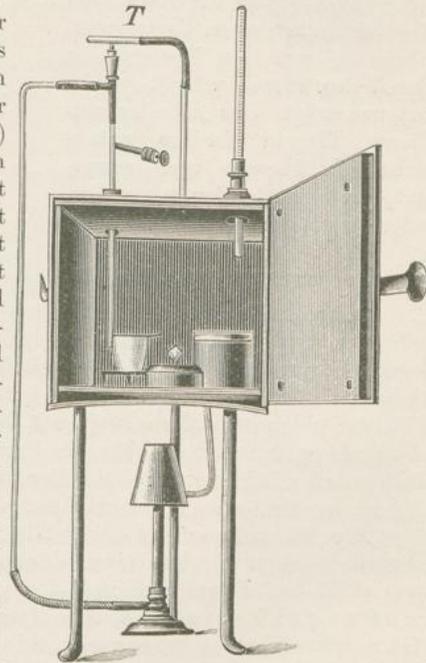


Fig. 8 a.

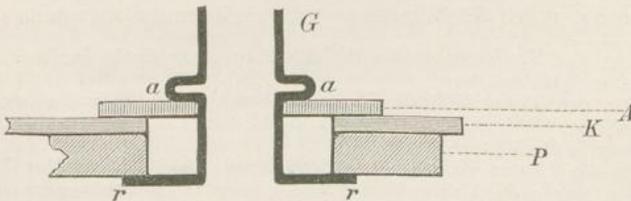


Fig. 8 b.

oberste Platte trägt 2 Bohrungen, durch welche das Thermometer und der Thermoregulator gehen. Diese oberste Platte wird an der Decke wie folgt befestigt: Durch die Öffnung der Porzellanplatte P (Fig. 8 b) schiebt man die mit breitem Rand r r und Ausbuchtung a a versehene Glasröhre G von unten und befestigt sie, indem man zwischen der Ausbuchtung a a und der oberen

Viel bequemer und genauer kommt man zum Ziele durch Anwendung der **Gooch'schen Tiegel**.

Diese sind, wie die Abbildung zeigt (Fig. 9), Tiegel mit perforiertem Boden. Man versieht den Tiegel mit einem Asbestfilter, wägt nach dem Trocknen bei der vorgeschriebenen Temperatur, filtriert hierauf den Niederschlag durch den Tiegel, wäscht, trocknet und wägt. Das Arbeiten mit diesen Tiegeln ist so außerordentlich bequem und genau, daß ich hier die Benützung derselben ausführlich schildern will.

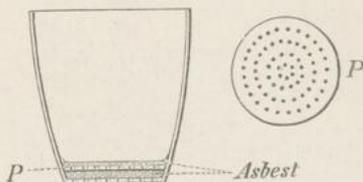


Fig. 9.

Herstellung des Asbestfilters.¹⁾

Langfaseriger, weicher Asbest wird in $\frac{1}{2}$ cm lange Stücke geschnitten und eine Stunde lang in bedeckter Porzellanschale mit konzentrierter Salzsäure im Wasserbade digeriert. Hierauf wird die Salzsäure abgegossen, der Asbest in einen mit Platinkonus versehenen Trichter gebracht und so lange mit heißem Wasser gewaschen (unter Anwendung der Pumpe), bis die Salzsäure völlig entfernt ist. (Das Filtrat darf mit Silbernitrat keine Opaleszenz geben.) Diesen gereinigten Asbest bewahrt man in einer Flasche mit eingeriebenem Stöpsel auf.

Zur Herstellung des Asbestfilters in dem Goochtiegel spannt man über einen Trichter einen dünnen Gummischlauch g (Fig. 10) und stellt den Tiegel T in die Öffnung des letzteren. Der Trichter muß so groß sein, daß der Tiegel schwebend von dem Gummischlauch getragen wird.

Auf dem Boden des Tiegels legt man eine 1—2 mm hohe Schicht Asbest und drückt diesen leicht mit einem Glasstabe zusammen. Nun bringt man einen kleinen Bausch des Asbests in ein Becherglas, rührt mit Wasser an und gießt, unter Anwendung eines

Wandung des Trockenschrankes K einen an einer Stelle durchschnittenen Asbestring A einklemmt.

Die den Boden bildende Platte ruht auf einem dicken, viereckig gebogenen Eisendraht, so daß sie nicht direkt mit dem kupfernen Boden des Schrankes in Berührung kommt.

Da die Platten sich leicht herausnehmen lassen, bietet das Reinigen derselben nur eine kleine Mühe. Der einzige sich abnützende Teil des Apparats ist der Boden und deshalb lasse ich die Schränke mit herausnehmbarem Boden herstellen, so daß dieser zu jeder Zeit erneuert werden kann, ohne den Schrank zu demontieren.

Obige Schränke werden in vorzüglicher Ausführung von der Firma Bender und Hobein in Zürich geliefert. Sie sind etwas teuer, bieten aber sehr viele Annehmlichkeiten.

¹⁾ Vgl. Paul, Zeitschr. f. anal. Ch. 31 (1892), S. 543, und F. Henz, Zeitschr. f. anorg. Ch. 37 (1903), S. 13.

sehr geringen Druckes¹⁾ von der trüben Flüssigkeit durch den Tiegel.

Nachdem eine ca. 1 mm hohe Asbestschicht entstanden ist, legt man die siebartig perforierte Porzellanplatte (Fig. 9 P) darauf, drückt sie leicht mit einem Glasstabe fest und gießt von neuem von dem in Wasser suspendierten Asbest durch, so daß die Platte eben mit Asbest bedeckt wird. Hierauf gießt man so lange Wasser durch, bis es vollkommen klar abfließt. Jetzt wird der Tiegel bei der gewünschten Temperatur getrocknet und gewogen.²⁾ Der Tiegel ist nun zur Filtration bereit.

Häufig aber kommt es vor, daß beim Aufgießen von Flüssigkeit auf die getrockneten Filter feine Fasern durch das Filter durchgehen; um diese nicht zu verlieren, gibt man nach F. Henz die ersten Anteile des trüben Filtrats in das Gefäß, in dem sich der zu filtrierende Niederschlag befindet. Das nun folgende Filtrat ist stets frei von Asbestfasern.

Man kann mit einem so verbreiteten Tiegel unzählige Bestimmungen ausführen. Wird die Menge des Niederschlages im Tiegel schließlich zu groß, so entfernt man sorgfältig den oberen Teil, ohne das Asbestfilter zu zerstören, und benützt den Tiegel weiter.

Soll ein Niederschlag im Goochschen Tiegel schwach gegläht werden, so stellt man den Tiegel, wie dies Fig. 11 zeigt, in einen

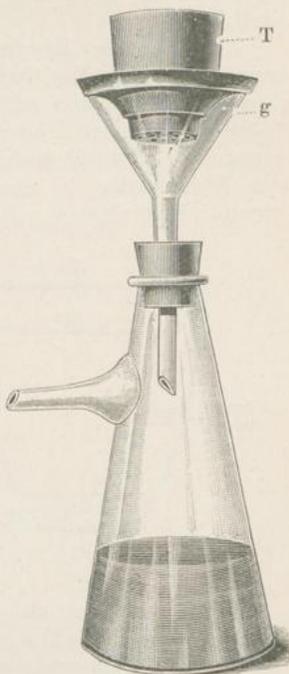


Fig. 10.

¹⁾ Man soll während der Filtration keinen zu großen Druck anwenden, weil dadurch der Niederschlag und auch der Asbest so zusammengepreßt wird, daß die Filtration sehr verzögert und das Auswaschen erschwert wird. Dadurch, daß der Schlauch den Tiegel schwebend trägt, ist die Möglichkeit der Anwendung eines zu hohen Druckes vermieden, denn sobald der Druck eine gewisse Grenze erreicht, dringt die Luft zwischen Schlauch und Tiegelwandung, und der Schlauch wirkt gewissermaßen als Sicherheitsventil.

²⁾ Diese Asbestfilter sind nach F. Henz durchaus nicht hygroskopisch, wie dies schon behauptet worden ist. (Anm. Journ. Science 14, S. 156.) Wenn sie eben aus dem Exsikkator kommen, nehmen sie zunächst auf der Wage etwas an Gewicht zu. Das ist aber bei allen Glas- und Porzellangeräten der Fall. Nach 20—30 Minuten langem Stehen in der Wage haben sie stets konstantes Gewicht angenommen. Handelt es sich um die Wägung von hygroskopischen Niederschlägen, so stellt man den Tiegel mit dem Niederschlag in ein mit eingeschliflenen Stöpsel versehenes Wägegglas, läßt 20—30 Minuten in der Wage stehen und wägt dann.

größeren Porzellantiegel und erhitzt zuerst langsam und schließlich stärker; man kann sogar vor dem Gebläse erhitzen, wenn erforderlich.

Für manche Zwecke ist es vorteilhaft, statt des Goochschen Tiegels eine Glasröhre mit Asbestfilter zu benutzen. Besonders bequem ist diese Methode, wenn der Niederschlag in einem Gasstrom erhitzt werden soll.

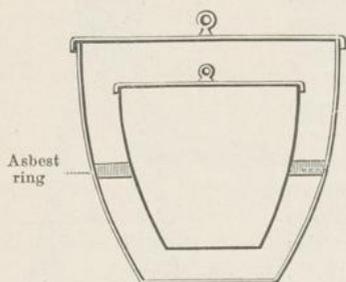


Fig. 11.

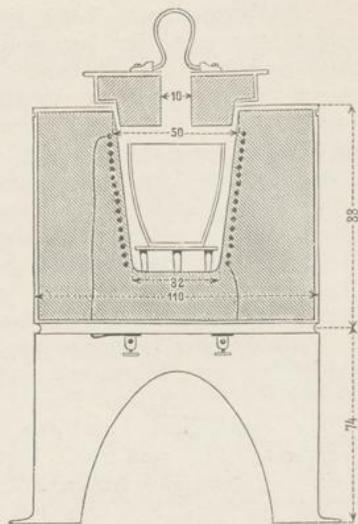


Fig. 12.

Viel bequemer als die Goochtiegel von Porzellan mit Asbestfilter, sind die Platin-Goochtiegel mit Platinfilter nach Neubauer¹⁾ wie sie von der Firma W. C. Heraeus²⁾ in Hanau a. M. in vorzüglicher Qualität geliefert werden.

Um Niederschläge in diesen Tiegeln zu glühen, stellt man sie in einen zweiten Platintiegel, oder noch besser, man glüht sie in einem Heraeusschen elektrischen Glühofen (Fig. 12),³⁾ welche durch Anschließen an die für Beleuchtungszwecke jetzt fast überall vorhandene Wechselstromleitung⁴⁾ in ca. 15 Minuten auf 1100° C erhitzt werden. Diese Öfen sind dann besonders zu empfehlen, wenn es sich darum handelt, Niederschläge, die durch die reduzierenden Gase der Gasflamme verändert werden können, wie $Mg_2P_2O_7$, $Mg_2As_2O_7$ u. a. m.

b) Der Niederschlag wird „naß“ verbrannt.

Niederschläge, welche durch die Verbrennungsprodukte des Filters keine dauernde Veränderung erleiden, werden naß verbrannt. Man

¹⁾ Z. f. anal. Ch. 1900, S. 485.

²⁾ Z. f. angew. Ch. 1900, S. 745.

³⁾ Vgl. F. Haubding, Ch. Ztg. 1906, S. 60.

⁴⁾ Spannung = 110 Volt. Heraeus konstruiert aber Öfen für jede beliebige Stromspannung.

bringt den möglichst trocken gesogenen Niederschlag noch feucht in einen Platintiegel, drückt das Papier fest an die Tiegelwandung an, stellt den Tiegel schief auf ein Dreieck (Fig. 13),¹⁾ lehnt den Deckel schief gegen den oberen Rand des Tiegels und erhitzt den Deckel, wodurch das Filter bald trocknet, dann sengt, langsam verkohlt und verbrennt. Hierauf rückt man die Flamme langsam rückwärts unter den Tiegel, der schließlich bei voller Gasflamme oder vor dem Gebläse erhitzt wird, je nachdem der Fall es erfordert.

4. Das Eindampfen von Flüssigkeiten.

Das Eindampfen von Flüssigkeiten geschieht meistens im Wasserbade. Damit von außen nichts in die Schale fällt, bedeckt man sie zweckmäßig mit Schutztrichtern, wie sie Fig. 14 zeigt.

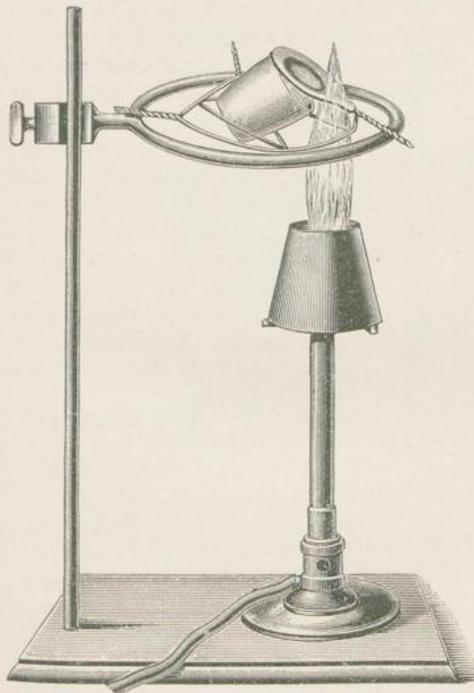


Fig. 13.

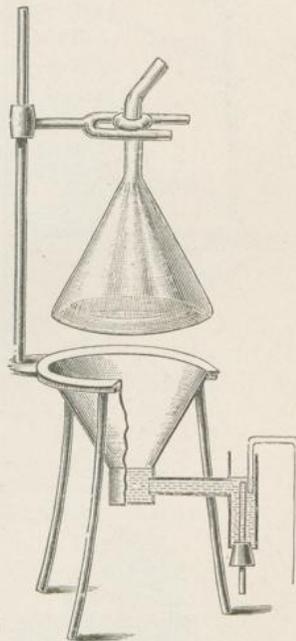


Fig. 14.

¹⁾ Wie in der Figur ersichtlich, ruht der Tiegel nicht auf dem Eisendreieck, sondern auf dem innerhalb des letzteren angebrachten Dreieck aus Platindraht. Platingefäße dürfen nicht mit glühendem Eisen in Kontakt kommen, weil sich letzteres mit dem Platin legiert und die Gefäße dadurch stark angegriffen werden.

Als Halter für den Trichter benützt man Gabeln von Porzellan, welche von dem am Wasserbad angebrachten, mit einer Hülse von Hartgummi überzogenen Eisenstabe getragen werden.

Ist man im Besitze einer gut ziehenden Kapelle mit Glasdach, so ist die Anwendung des Schutztrichters entbehrlich.

Wenn die Kapelle direkt mit dem Schornstein kommuniziert, wie das in Zürich der Fall ist, so kommt es bei starkem Winde vor, daß Staub in großer Menge in die Kapelle fällt.

Um dem vorzubeugen, habe ich seit mehreren Jahren in meinem Privatlaboratorium folgende Einrichtung getroffen, welche recht gute Dienste leistet. Die Kapelle trägt ein dicht schließendes, schiefes Glasdach *a a* (Fig. 15) und etwa 15 *cm* tiefer befindet sich eine zweite Glasplatte *b b*, welche die hintere Wand der Kapelle nicht erreicht, sondern der ganzen Länge nach ca. 3 *cm* davon absteht. Zwischen den beiden Glasplatten ragt ein Tonrohr *R*, von ca. 15 *cm* Durchmesser, etwa 5 *cm* über den hinteren Rand der unteren Glasplatte vor und führt direkt in den Kamin *K*, in welchem sich eine kleine Lockflamme befindet (in der Abbildung nicht angegeben). Etwa herunterfallen-

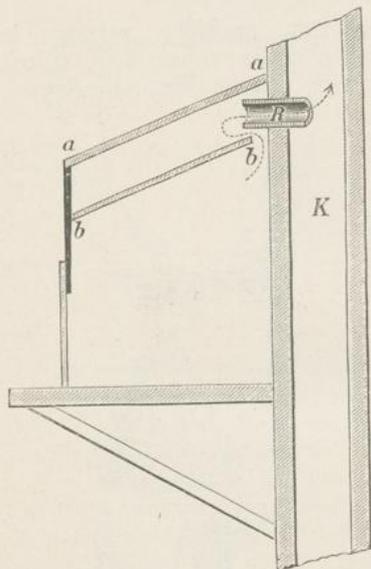


Fig. 15.

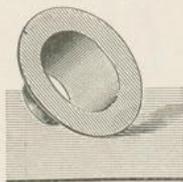


Fig. 16.

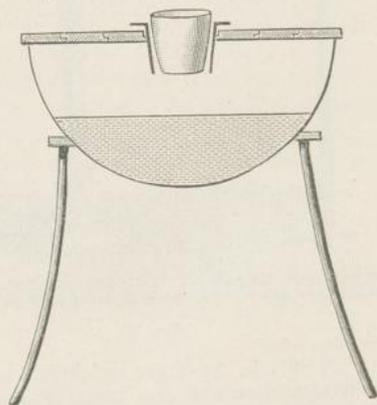


Fig. 16 a. Wasserbad mit Porzellanring, platiniertem Messingkonus und Tiegel.

der Staub, Sand etc. bleibt auf der Platte bb liegen; es fällt keine Spur davon in die Kapelle.

Bei der Verdampfung von Flüssigkeiten im Wasserbad in gewogenen Platintiegeln oder Schalen vermeide man, wo es nur angeht, die Berührung mit Kupfer- oder Glasringen. Am besten sind Porzellanringe. In Fällen, in welchen der Tiegel kleiner als der Ring ist, benützt man einen Platinkonus mit breitem Rand und abgeschnittener Spitze (Fig. 16), den man in den Ring hängt, und stellt den Tiegel in den Konus (Fig. 16 a).

Ich verwende hiezu einen dicken Messingkonus, der innen mit einem dünnen Platinblech ausgekleidet ist.

Viele Substanzen haben die Eigenschaft, beim Verdampfen über die Ränder des Tiegels oder der Schale zu „kriechen“, wobei leicht Verluste eintreten; ebenso tritt bisweilen starkes Stoßen ein, manchmal derart, daß der ganze Inhalt des Tiegels ausgeschleudert wird (vgl. die Bestimmung der Borsäure nach Gooch). Diese beiden Erscheinungen kann man leicht wie folgt verhindern:

Man stelle den auf höchstens $\frac{2}{3}$ gefüllten Tiegel in die zylindrisch gewundene Zinn- oder Messingspirale k k (Fig. 17).

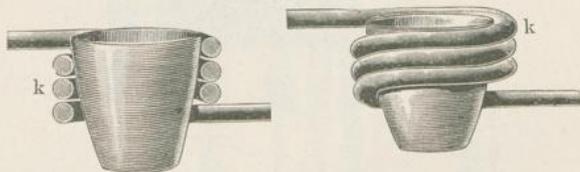


Fig. 17.

Die ersten zwei Windungen der Metallspirale legen sich dicht an die Wandungen des Tiegels oberhalb der Flüssigkeit, die übrigen Windungen berühren den Tiegel nicht. Leitet man nun bei a Wasserdampf ein, so findet die Wärmezufuhr hauptsächlich von oben nach unten statt, wodurch das Stoßen sicher vermieden wird, und dadurch, daß der oberste Rand des Tiegels während des ganzen Eindampfens heiß gehalten wird, kann ein Überkriechen der Substanz nicht stattfinden. Auf diese Weise kann man Alkohol, ohne daß er ins Sieden gerät, rasch eindampfen.

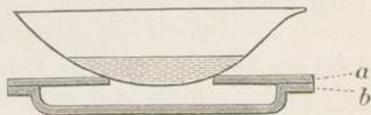


Fig. 18.

a = Asbestring.
b = Asbesteller.

Handelt es sich um die Verdampfung von hochsiedenden Flüssigkeiten, wie konzentrierte Schwefelsäure, Amylalkohol etc., so erhitzt man sie entweder sorgfältig über freier Flamme, indem man letztere fortwährend unter dem Tiegel hin und her bewegt,

oder im Luftbade, das man sich auf viele einfache Arten herstellen kann, wie es z. B. Fig. 18 veranschaulicht.

5. Trocknen der Substanzen im Gasstrom.

Das Trocknen einer Substanz im Luft- oder Kohlensäurestrom bei höherer Temperatur kann in verschiedener Weise ausgeführt werden. Soll die Substanz in einem Schiffehen getrocknet werden, so verwendet man ein Ölbad (Fig. 19), durch welches kupferne

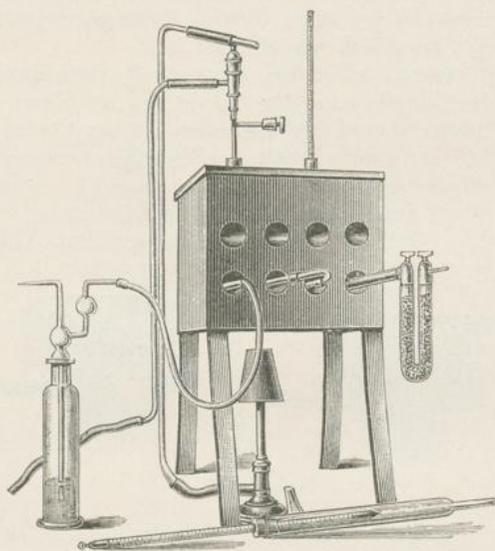


Fig. 19.

R = Rohr mit Thermometer zum Messen der Temp. des Gasstroms.

Röhren gehen. In die eine Röhre legt man die Glasröhre, welche die Substanz enthält, und leitet durch eine oder mehrere der anderen leeren Röhren das trockene Gas hindurch. Dadurch, daß das Gas durch die leeren Röhren geht, gelangt es, vorgewärmt auf die Temperatur des Ölbad, in die mit der Substanz beschickte Röhre, wodurch die Dauer der Operation wesentlich abgekürzt wird.

Um Tiegel u. dgl. im Kohlendioxydstrom zu erhitzen, kann man den sehr bequemen Paulschen Trockenschrank (Fig. 20) benützen; den Tiegel stellt man in die Glaspfeife *R*, bedeckt letztere mit einem Uhrglas, ebenso den Kupferzylinder *K*, leitet durch den Stiel der Pfeife trockenes Kohlendioxyd ein und erhitzt auf die gewünschte Temperatur.

Handelt es sich darum, eine Flüssigkeit in einem Kolben zu verdampfen und den Rückstand bei einer gegebenen Temperatur zu trocknen, so verfährt man wie folgt:

Die Lösung, welche zunächst in dem offenen Erlenmeyer K so weit wie möglich über freier Flamme verdampft wird, bringt man,

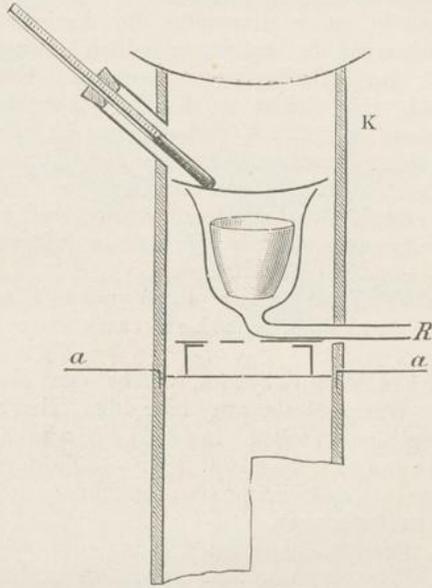


Fig. 20.

wie Fig. 21 a zeigt, in einen Metallbecher, der in einem Ölbade hängt, und saugt trockene Luft durch das im Öl sich befindende

spiralförmig gewundene Kupferrohr

k k. Fig. 21 b zeigt die einzelnen Teile des Apparats.

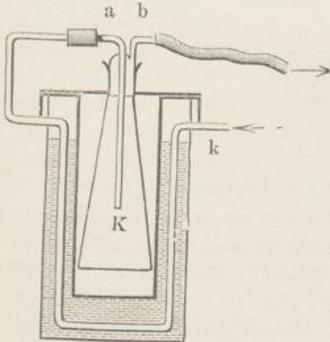


Fig. 21 a.

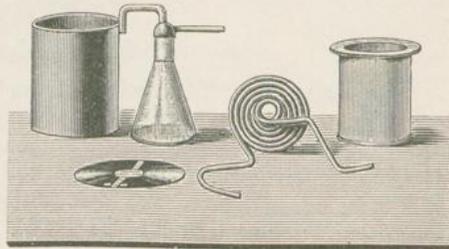


Fig. 21 b.

6. Vorbereitung der Substanz zur Analyse.

Allgemeine Regeln zur Vorbereitung einer Substanz zur Analyse lassen sich schwerlich geben, denn sie sind von Fall zu Fall verschieden. Für eine wissenschaftliche Analyse, d. h. eine solche, welche dazu dient, die atomistische Zusammensetzung einer Substanz zu ermitteln, ist es notwendig, die Analyse mit reinem Material vorzunehmen. So selbstverständlich dies erscheint, so schwer ist es oft, diese Bedingung zu erfüllen. Viele Substanzen sind hygroskopisch und ziehen an der Luft Feuchtigkeit an, die man durch Erhitzen oder durch Stehenlassen im Exsikkator über Chlorkalzium entfernt, vorausgesetzt, daß der Körper dabei keine Veränderung erfährt. Viele kristallwasserhaltigen Substanzen dürfen nicht einmal im Exsikkator getrocknet werden, weil sie dabei einen Teil ihres Kristallwassers abgeben; sie müssen lufttrocken analysiert werden.

In allen Fällen aber muß man sich vor der Analyse von der Gewichtskonstanz der Substanzen überzeugen.

Für technische Analysen, welche den Kauf- oder Verkaufspreis einer Ware bestimmen oder den Betrieb bei deren Fabrikation kontrollieren sollen, muß die Substanz, wie sie vorliegt, untersucht werden. Hier gilt die Regel, die Analyse an einer richtigen Durchschnittsprobe auszuführen, sofern es möglich ist, eine solche zu entnehmen.

Wir haben uns im folgenden nur mit der wissenschaftlichen Analyse zu beschäftigen und werden unsere ersten Übungen mit aus Wasser leicht kristallisierbaren Substanzen ausführen.

Die Handelssalze sind oft nach ihrer Fertigstellung außerordentlich rein und dürften dann ohne weiteres zur Analyse verwendet werden; wir erhalten sie jedoch meist, nachdem sie längere Zeit an der Luft gelagert und von Arbeiterhand verpackt und versandt worden sind, wödurch sie namhafte Veränderungen erleiden können. Die zu analysierende Substanz muß daher immer zuvor gereinigt werden. Dies geschieht durch

Umkristallisieren.

20—30 g der fein pulverisierten Handelsware löst man in möglichst wenig heißem Wasser (am besten in so wenig Wasser, daß eine kleine Menge der Substanz ungelöst bleibt) und gießt die Lösung, um Staub oder andere unlösliche Verunreinigungen zu entfernen, rasch durch ein Faltenfilter, das sich in einem abgeprengten Trichter befindet (Fig. 22). Das Filtrat sammelt man, unter beständigem Umrühren mit einem Glasstabe, in eine Porzellan-

schale, welche, behufs rascher Abkühlung, in einer größeren Schale auf kaltem Wasser schwimmt.

Durch die rasche Abkühlung und das beständige Umrühren erhält man das Salz als feines Kristallmehl.¹⁾ Dieses gießt man durch einen mit Platinkonus versehenen Trichter und saugt mittels der Wasserstrahlpumpe die Mutterlauge möglichst vollständig ab.



Fig. 22.

Hierauf prüft man die Substanz durch geeignete Reaktionen qualitativ auf Reinheit. Sollte sie noch nicht rein sein, so löst man sie von neuem in möglichst wenig siedend heißem Wasser, stellt die Schale in kaltes Wasser und rührt mit dem Glasstabe beständig, bis zum völligen Erkalten der Lösung, um. Das nun erhaltene Kristallmehl saugt man auf dem Trichter, wie oben angegeben, ab und wiederholt die Umkristallisierung so oft, bis die Substanz rein erhalten wird.

Die reine, aber noch feuchte Substanz breitet man auf einer mehrfachen Lage von reinem Fließpapier aus, bedeckt sie mit einem Blatte Fließpapier und läßt dieselbe 12 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Hierauf wägt man 1—2 g der Substanz auf einem tarierten Uhrglas ab, stellt dieses auf eine trockene Glasplatte, bedeckt die Substanz mit einem Uhrglase, läßt sie wiederum mehrere Stunden stehen und wägt wieder. Zeigt sich hierbei keine Gewichtsänderung mehr, so ist die Substanz zur Analyse vorbereitet. Im anderen Falle läßt man sie an der Luft bis zur Gewichtskonstanz stehen. Ein Trocknen im Exsikkator ist

¹⁾ Große Kristalle würde man erhalten, wenn man die Lösung langsam erkalten ließe, aber gerade das soll vermieden werden, weil große Kristalle stets mehr oder weniger große mit Mutterlauge angefüllte Hohlräume enthalten. In dem feinen Kristallmehl sind aber diese Hohlräume auf ein Minimum reduziert, so daß der dadurch entstandene Fehler vernachlässigt werden kann.

nur dann statthaft, wenn die Substanz kein Kristallwasser abgibt. Zerfließliche Substanzen darf man selbstverständlich nicht lange an der Luft liegen lassen. Diese werden auf einer porösen Tonplatte so rasch als möglich abgepreßt und sofort in einer gut schließenden Flasche, mit eingeriebenem Glasstöpsel aufbewahrt. Weitere Regeln, zur Vorbereitung der Substanz zur Analyse, werden später bei den einzelnen Fällen angegeben.
