

Nachträge zur « Säuregemisch-Veraschung » und zu den an diese angeknüpften Bestimmungsmethoden.

Von

Albert Neumann.

(Aus der chemischen Abteilung des physiologischen Instituts in Berlin.)

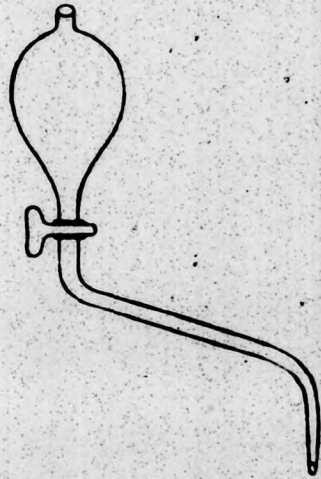
(Der Redaktion zugegangen am 19. August 1904.)

In dem XXXVII. Band dieser Zeitschrift, S. 115—142, ist von mir eine Abhandlung erschienen unter dem Titel «Einfache Veraschungsmethode (Säuregemisch-Veraschung) und Vereinfachte Bestimmungen von Eisen, Phosphorsäure, Salzsäure und anderen Aschenbestandteilen unter Benutzung dieser Säuregemisch-Veraschung». Alle diese Methoden haben bereits mehrfache Anwendung gefunden. Verschiedentliche Anfragen jedoch und die praktische Ausführung im hiesigen Laboratorium haben einige Zusätze und Verbesserungen veranlaßt, welche ich im folgenden mitteilen will.

I. Säuregemisch-Veraschung.

a) Zu dem Abschnitt «Apparatur» auf S. 116 ist über den Hahntrichter, welcher das Säuregemisch aufzunehmen hat, nachstehendes zu bemerken. Benutzt man einen gewöhnlichen Scheidetrichter von 100 ccm Inhalt mit geradem, kurzem Abflußrohr, dann befindet sich derselbe während der Veraschung direkt in den unangenehmen Nitroso- und Schwefelsäuredämpfen. Durch die Hitze öffnet sich der Hahn leicht von selbst, und dieses ist auch der Grund, weshalb das Abflußrohr des Hahntrichters mit einer Tropfenkapillare versehen sein muß, damit bei einem unvorhergesehenen Öffnen des Trichters nicht zu viel Säuregemisch plötzlich in den Kolben fließt. Auf Anregung von Herrn Dr. Flamand, welcher sich viel mit diesen Ver-

aschungen im hiesigen Laboratorium beschäftigt hat, benutze ich seit längerer Zeit einen Hahntrichter, dem man zweckmäßig die nebenstehende Form gibt. Stellt man den Trichter so auf, daß der Hahn sich ganz vorn befindet und das Ende des zweifach gebogenen und zu einer ganz kleinen Öffnung ausgezogenen Abflußrohrs weiter zurückliegt und dort in den schief liegenden Kolbenhals hineinragt, so verhindert man einerseits, daß man beim Regulieren des Trichters mit den Dämpfen in Berührung kommt, und andererseits, daß sich der Hahn durch die Hitze von selber öffnet. Außerdem kann man, wenn man das Abflußrohr ziemlich lang nimmt, bewirken, daß sich die Dämpfe hinten im Abzug entwickeln, während die Regulierung sich vorn befindet.



b) Zu dem Abschnitt «Vorbehandlung der Substanz» auf S. 117 kommt noch hinzu, daß man Milch, besonders wenn es sich um größere Mengen handelt, zweckmäßig in der Weise konzentriert, daß man dieselbe in dem Veraschkolben mit dem vierten Teil konzentrierter Salpetersäure mischt und dann auf einem Baboblech mit starker Flamme eindampft.

c) In dem Abschnitt «Ausführung der Säuregemisch-Veraschung» auf S. 118 ist noch einmal zu betonen, daß die Veraschung mit kleiner Flamme vorgenommen werden muß. Erst am Schluß ist es zweckmäßig, die Hitze zu steigern. Hat man während der Operation eine zu große Flamme, so braucht man viel mehr Säuregemisch, weil ein Teil der Salpetersäure ohne Wirkung den Kolben wieder verläßt. Da aber bei den meisten Bestimmungen zuviel Säuregemisch möglichst zu vermeiden ist (s. besonders die Phosphorsäurebestimmung), so empfiehlt es sich, die Flamme so zu regulieren, daß die Oxydation gerade ohne besondere Heftigkeit verläuft.

II. Eisenbestimmung.

a) Zu dem Abschnitt «Erforderliche Lösungen» ist unter «2. Etwa $n/250$ Thiosulfatlösung» auf S. 126 folgendes

zu bemerken. Wie auf S. 127 oben angegeben, ist die etwa $n/250$ Thiosulfatlösung nur kurze Zeit haltbar und muß bald wieder erneuert werden. Um diesem Übelstand abzuhelpfen, empfiehlt es sich, eine starke Thiosulfatlösung als Stammlösung herzustellen, und diese für den Gebrauch entsprechend zu verdünnen. Zusatz von Ammoniumkarbonat ist dann überflüssig, da sich eine starke Lösung auch so unbegrenzt hält. Der in Rede stehende Absatz erhält dann zweckmäßig folgende Form:

2. Etwa $n/250$ Thiosulfatlösung: Man löst 40 g Natriumthiosulfat (annähernd genau abgewogen) in etwa 1 l Wasser. Aufbewahrung in brauner Flasche. Diese sehr haltbare Lösung verdünnt man für den Gebrauch von etwa 1 Woche um das 40fache, z. B. 5 ccm auf 200 ccm annähernd.

b) Zu der «Titerstellung der Thiosulfatlösung» (S. 126, letzter Absatz) ist noch zu erwähnen, daß die Lösung nach der Titration mindestens 5 Minuten farblos bleiben muß. Färbt sie sich früher violett, so muß noch etwas Thiosulfatlösung zugegeben werden.

c) Bei dem Abschnitt «Ausführung der Eisenbestimmung» ist folgendes zu berücksichtigen:

1. Nach S. 127 wird die saure, mit dem Zinkreagens versetzte Aschenlösung unter Abkühlung so lange mit Ammoniak versetzt, bis der bei der Neutralisation auftretende Niederschlag von Zinkphosphat gerade wieder verschwindet. Enthält nun die Aschenlösung Erdalkaliphosphate (wie Calciumphosphat in den Faeces) in größerer Menge, so bleibt natürlich der weiße Niederschlag bestehen und der schöne Indikator, welcher durch das Zinkphosphat gegeben wird, fällt weg. In diesem Falle muß man mittels Lakmuspapier gerade schwach ammoniakalisch machen: in den meisten Fällen ist aber der flockige Zinkniederschlag von der Erdalkaliphosphatfällung leicht zu unterscheiden.

2. Es ist darauf zu achten, daß das Filter, wie angegeben, nicht mehr als etwa $3\frac{1}{2}$ cm Radius hat, weil sonst die Flüssigkeitsmengen für die Titration leicht zu groß werden.

3. Es ist wichtig, daß die zur Titration kommende Flüssigkeit nur ganz schwach sauer sein darf. Aus diesem Grunde

wird nach dem Lösen des Niederschlages in Salzsäure erst wieder mit Ammoniak neutralisiert, bis gerade der weiße Zinkphosphatniederschlag erscheint, und dieser durch Zugeben von je 10 Tropfen Salzsäure eben gelöst. Verfährt man dabei in der Kälte, so bekommt man leicht etwas zu viel Salzsäure hinein; es empfiehlt sich infolge dessen, zu erhitzen.

Die entsprechende Stelle (Mitte von S. 128) ist danach in folgender Weise zu ändern:

Da aber für die Titration die Flüssigkeit nur schwach sauer sein darf, so wird zunächst mit verdünntem Ammoniak neutralisiert, bis gerade wieder der weiße Zinkniederschlag bestehen bleibt, dann auf dem Wasserbade erhitzt und durch tropfenweises Zugeben von verdünnter Salzsäure gerade wieder völlig klar gelöst. Diese Lösung wird nach dem Abkühlen auf 50—60° genau in derselben Weise titriert, wie es für die 10 ccm Eisenchloridlösung bei der Titerstellung der Thiosulfatlösung angegeben ist.

III. Phosphorsäurebestimmung.

a) Es kann bei dieser Bestimmung nicht genug darauf hingewiesen werden, daß man die Menge des verbrauchten Säuregemisches kennen muß. Es ist zweckmäßig, so zu arbeiten, daß man nicht mehr als 40 ccm Säuregemisch anwendet; im anderen Fall muß man das auf S. 134, Anm. 2, Gesagte genau berücksichtigen. Die Menge des Ammonitrats ist zweckmäßig stets so zu berechnen, daß sich der fünfte Teil einer 50%igen Ammonitratlösung in der Flüssigkeit befindet und nicht 10% Ammonitrat, wie dort angegeben ist. In derselben Weise ist auch die Anmerkung auf S. 132 zu berichtigen.

b) Der vorletzte Satz des Abschnitts «Ausführung der Phosphorsäurebestimmung», S. 135, wird zweckmäßig, wie folgt, ergänzt:

Nach völligem Abkühlen unter der Wasserleitung und Ergänzen der Flüssigkeitsmenge auf etwa 150 ccm wird durch Hinzufügen von 6—8 Tropfen Phenolphthaleinlösung die Flüssigkeit stark gerötet usw.

IV. Salzsäurebestimmung.

Zu S. 137, Abs. 2, ist noch zu bemerken, daß das Kochen des sauren Destillats bei der Analyse von stickstoffhaltigen Substanzen, besonders Proteinstoffen, nicht, wie für alle Fälle angegeben, 5—10 Minuten, sondern etwa $\frac{1}{2}$ Stunde dauern muß, weil nicht nur die mitübergegangene salpetrige Säure zum größten Teil, sondern auch die nach Plimmer¹⁾ aus stickstoffhaltigem Material bei der Destillation mit Säuregemisch sich bildende Blausäure und zwar vollständig zu entfernen ist. Das dabei verdampfende Wasser muß während des Kochens ergänzt werden.

¹⁾ Journ. of Physiol. Bd. 31, S. 65 (1904).