

## Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie.

### I. Allgemeine analytische Methoden, analytische Operationen, Apparate und Reagenzien.

#### 1. Auf theoretische und physikalische Chemie bezügliche.

Von

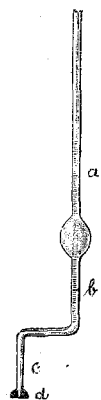
R. Fresenius und L. Fresenius.

Über neuere Apparate zur Messung der Oberflächenspannung macht J. Traube<sup>1)</sup> Mitteilungen.

Wenn man an einer sehr sauber gehaltenen kreisförmigen Fläche von 6—8 mm Durchmesser bei langsamem Ausfliessen Tropfen sich bilden lässt, so werden dieselben ausserordentlich gleichmäßig.

Da der Tropfen einer Flüssigkeit ein Maß ihrer Oberflächenspannung ist, so kann man mit Hilfe eines geeigneten Tropfapparates diese Konstante mit grosser Genauigkeit bestimmen. Die Tropfenvolumina zweier Flüssigkeiten verhalten sich direkt wie die Steighöhen im kapillaren Rohre. Wählt man als Normalflüssigkeit das Wasser, so kann man, da dessen Konstanten der Oberflächenspannung genau bekannt sind, aus dem Tropfenvolumen die Oberflächenspannung in absolutem Maße bestimmen.

Fig. 4.



Bei dem als Stalagmometer<sup>2)</sup> bezeichneten einfachen Tropfapparat bestimmt man nun nicht das Tropfenvolumen, sondern die reziproke Grösse, das heisst die Anzahl der in einem bestimmten Volumen enthaltenen Tropfen und zwar für die zu untersuchende Flüssigkeit und für Wasser. Das Verhältnis dieser Tropfenzahlen steht im umgekehrten Verhältnis zu den relativen Steighöhen im kapillaren Rohre.

Der heute im Gebrauch befindliche Apparat, Fig. 4, besteht im wesentlichen aus einer durch zwei Marken a und b abgegrenzten Kugel, einer Kapillarröhre c, welche das Abtropfen verlangsamt, sowie einer sorgfältig abgeschliffenen Abtropffläche d. Oberhalb und unterhalb der beiden Hauptmarken a und b befindet sich noch eine kleine Skala, welche Bruchteile eines Tropfens abzulesen gestattet.

Bei Benutzung des Apparates ist für Reinheit der Abtropffläche, welche man nicht mit dem Finger berühren darf, zu sorgen.<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup> Über die Verwendung der Apparate vergl. Traube, Ber. Deutsch. Chem. Ges. **20**, 2644 und **44**, 556; Biochem. Ztschrft. **24**, 341; Berl. klin. Wochenschrft. 1911 vom 6. März; Ztschrft. f. Immun. und experim. Therapie **9**, 245; Pflüger's Archiv **105**, 541, 123, 419, **132**, 511, **140**, 109, sowie M. Ascoli und Jzar, Münchn. med. Wochenschrft. 1910. — <sup>2)</sup> Vergl. hierzu diese Ztschrft. **27**, 656 (1888), J. Traube, die Anwendung des Stalagmometers zur Bestimmung des Fuselölgehaltes im Branntwein usw. — <sup>3)</sup> Reinigen mit einem heissen Gemisch von Kaliumbichromat und konzentrierter Schwefelsäure oder, bei der Untersuchung eiweisshaltiger Flüssigkeiten, mit Kalilauge und nachheriger Säurebehandlung.

Die Flüssigkeit wird angesaugt, und nach Feststellung der Temperatur die Tropfenzahl für die betreffende Flüssigkeit festgestellt, nachdem der Apparat bei derselben Temperatur mit Wasser geeicht worden ist.

Mehr als 20 Tropfen sollen sich in der Minute nicht lösen, weshalb man den Apparat aus einem Satz entsprechend auswählen muss.

Die Abtropffläche soll völlig vom Tropfen benetzt werden, und sind natürlich Erschütterungen während des Versuchs zu vermeiden.

Da ein Tropfen nur ausnahmsweise in dem Augenblick abtropfen wird, in dem die Flüssigkeit bei der oberen Marke a angelangt ist, so liest man die Anzahl Teilstriche ab, oberhalb und unterhalb von Marke a, und ebenso am Schluss des Versuches bei Marke b, stellt also in dieser Weise den ersten, beziehungsweise letzten Tropfen fest. Angenommen 20 Teilstriche entsprächen einem Tropfen, 8 Teilstriche hätten sich oberhalb und 12 unterhalb von Marke a befunden, so würde der gefundenen Tropfenzahl  $\frac{12}{20} = 0,6$  Tropfen hinzuzuaddieren sein.

Die Temperatur hat keinen grossen Einfluss auf die Tropfenzahl. Eine Steigerung der Zimmertemperatur um  $5^{\circ}$  vermehrt die Tropfenzahl von 100 Wassertropfen nur um etwa 1,2 Tropfen. Danach ist die Temperaturkorrektur leicht zu berechnen.

Die Genauigkeit kann auf 0,05 Tropfen angenommen werden.

Ist Z die Tropfenzahl für die zu untersuchende Flüssigkeit und  $Z_w$  die Tropfenzahl für Wasser, so ist der Quotient  $100 \cdot Z : Z_w$  die Tropfenzahl für die Flüssigkeit, bezogen auf ein Normalstalagmometer, welches 100 Normalwassertropfen bei  $15^{\circ}$  gibt, welche Grösse für medizinische Zwecke gewöhnlich berechnet wird.<sup>1)</sup>

Zum Zählen der Tropfen ist ein Tropfenzähler konstruiert, welcher diese Aufgabe automatisch besorgt.

Das Viskostagonometer<sup>2)</sup> dient zur Bestimmung der Konstante der Oberflächenspannung und derjenigen der inneren Reibung. Dieser Apparat ist dem Stalagmometer dann vorzuziehen, wenn nur sehr kleine Flüssigkeitsmengen zur Verfügung stehen, zum Beispiel zwei bis drei Tropfen eines Serums. Die Genauigkeit der Bestimmung ist ebenso gross wie bei dem Stalagmometer, die Ausführung erfordert nur wenige Minuten.

Das Viskostagonometer besteht aus einer geraden geteilten Skalenröhre, welche unten in eine engere Kapillarröhre ausläuft und mit der Abtropffläche wie bei dem Stalagmometer versehen ist.

Der Apparat wird mit Hilfe der Pumpe gefüllt; man beobachtet die Zahl der Skalenteile, welche einem oder mehreren Tropfen entsprechen und zwar für die betreffende Flüssigkeit und für Wasser. Zwei rechtwinkelig zu einander stehende, an einem Stativ angebrachte

<sup>1)</sup> Die eigentliche Konstante der Oberflächenspannung  $\gamma$  bei  $15^{\circ} = 7158,4 \cdot s \cdot \frac{Z_w}{Z}$ , wenn s das spezifische Gewicht der betreffenden Flüssigkeit bei  $15^{\circ}$  bedeutet. — <sup>2)</sup> Vergl. diese Ztschrft. 53, 404 (1914).

Spiegel ermöglichen, im oberen Spiegel das Bild des fallenden Tropfens zu beobachten und gleichzeitig die Skalenteile abzulesen.

Will man die Reibungskonstante feststellen, so bestimmt man für die betreffende Flüssigkeit sowie für Wasser bei der gleichen Temperatur die Ausflusszeit gleicher Volumina. Das Verhältnis der Ausflusszeiten ist dann gleich der spezifischen Zähigkeit. Da die Reibung von der Temperatur mehr beeinflusst wird, als die Oberflächenspannung, so empfiehlt es sich, für sehr genaue Messungen die Skalenröhre mit einem Kühlmantel mit Thermometer zu versehen.

Das Kapillarmeter<sup>1)</sup> besteht aus einem geraden, sehr gleichmäßigen, kapillaren Rohre, welches an einer Skala aus Milchglas befestigt ist, deren unterer halbkreisförmiger Ausschnitt in zwei Spitzen endet. Diese Spitzen entsprechen dem Nullpunkt der Skala und können mit Hilfe eines Stativs mit Mikrometerschraube so eingestellt werden, dass dieselben eben die Flüssigkeitsoberfläche berühren. Man sorgt dann für die Benetzung der Wände, indem man die Flüssigkeit dreimal über den Stand des Meniskus emporsaugt und sodann an der in  $\frac{1}{2} mm$  geteilten Skala den Stand des Meniskus mit der Lupe beobachtet. Mit dem Ablesen darf man nicht länger als 1—2 Minuten warten, da sonst eine Inkonstanz infolge mangelnder Benetzung der Röhrenwand eintreten könnte. Man wiederholt die Beobachtung, indem man vorher die Röhre reinigt und trocknet<sup>2)</sup>; die Unterschiede in den Ablesungen dürfen nicht mehr als höchstens 0,2 mm betragen. Für viele Zwecke wird es genügen, wenn man die Steighöhe der betreffenden Flüssigkeit auf Wasser bezieht, und werden die Apparate bei einer bestimmten Temperatur für Wasser geeicht geliefert<sup>3)</sup>.

Die sämtlichen beschriebenen Apparate nebst Zubehör, justiert, liefert C. Gerhardt, Bonn.

J. Traube und R. Somogyi<sup>4)</sup> haben bei der vergleichenden Anwendung der drei besprochenen Apparate festgestellt, dass Kapillarmeter, Viskostagonometer und Stalagmometer für nicht kolloidale Flüssigkeiten annähernd übereinstimmende Werte der Oberflächenspannung ergeben; für kolloidale Flüssigkeiten führen indessen die Messungen mit Hilfe des Viskostagonometers wegen der grösseren Tropfenbildungszeiten zu wesentlich niedrigeren Werten als die Messungen mit Hilfe des Stalagmometers, weil die kolloidalen Stoffe langsam in die

<sup>1)</sup> Der Apparat entspricht demjenigen, welchen Traube früher empfohlen hat, zum Beispiel zur Bestimmung des Fuselöls, vergleiche diese Ztschrft. **26**, 380 (1887). — <sup>2)</sup> Das Reinigen und Trocknen geschieht, indem man von Zeit zu Zeit konzentrierte Salpetersäure und nach jedem Versuche Wasser und dann Alkohol (nicht Äther) in die Röhre einsaugt und darauf die Röhre mit Hilfe der Pumpe und vorgelegter Schwefelsäure so trocknet, dass dieselbe staubfrei bleibt. — <sup>3)</sup> Die Oberflächenspannung, in absolutem Maße im Kapillarmeter bestimmt, ist gleich dem halben Produkt aus Röhrenradius  $\times$  Steighöhe  $\times$  spezifischem Gewicht. Für biologische Zwecke kann man im allgemeinen von der Berücksichtigung des spezifischen Gewichts absehen. — <sup>4)</sup> Internat. Ztschrft. f. physik.-chem. Biol. **1**, 485 (1914).

Oberflächen wandern. Das Viskostagonometer misst die Oberflächenspannung älterer Oberflächen, das Stalagmometer diejenigen frischer Oberflächen. Das Kapillarmeter ist für kolloidale Flüssigkeiten unbrauchbar.

Für biologische Zwecke haben Traube<sup>1)</sup> und Traube und Somogyi<sup>2)</sup> eine neue Methode der Alkalitäts- und Aziditätsbestimmung beschrieben, die nach Traube<sup>3)</sup> auch für chemische, rein wissenschaftliche und technische Zwecke Verwendung finden kann und auf der Aenderung der Oberflächenspannung unter dem Einfluss eines Alkali-, beziehungsweise Säurezusatzes beruht.

Die Alkalibestimmung ermöglicht folgende Feststellung<sup>4)</sup>: Verdünnte, wässrige Lösungen der meisten Alkaloidsalze (mit stärkeren Säuren), beispielsweise von Atropin, Kokaïn, Chinin u. s. w. haben nahezu die Oberflächenspannung des Wassers. Fügt man geringe Mengen eines Alkalis zu den Lösungen, so wird infolge der Bildung des freien Alkaloides die Oberflächenspannung vermindert, und die Grösse dieser Verminderung gestattet, die Menge des Alkalis zu bestimmen.

Die Methode ist mit dem Stalagmometer in 5, mit dem Viskostagonometer in höchstens 3 Minuten ausführbar, erfordert nur kleinste Flüssigkeitsmengen und ist für beliebig gefärbte Flüssigkeiten verwendbar.

Die Empfindlichkeit lehrt folgende Tabelle und weiter die Tatsache, dass dieselbe bei grösseren Alkaligehalten abnimmt. Die Versuche wurden mit dem Stalagmometer ausgeführt.

	Wasser		Tropfenzahl
	0,2 %ige Chinin-Chlorhydrat-Lösung		49,9
10 ccm	"	+ 0,2 ccm 0,028 n KOH	50,3
10 "	"	+ 0,2 " 0,038 "	56,2
10 "	"	+ 0,2 " 0,047 "	57,5
10 "	"	+ 0,2 " 0,057 "	59,55
10 "	"	+ 0,2 " 0,076 "	61,25
10 "	"	+ 0,2 " 0,076 "	62,5

Es bringt also ein Zusatz von 0,2 ccm 0,028 n KOH-Lösung, entsprechend 0,0003 g KOH, eine Erhöhung der Tropfenzahl um 5,9 Tropfen hervor.

Um die Azidität einer Lösung zu bestimmen, könnte man nun nach bekanntem titrimetrischem Prinzip so verfahren, dass man durch Zusatz einer bekannten Alkalimenge zu der Lösung von Chininchlorhydrat einen Tropfenausschlag herbeiführt und nun durch Zusatz der zu prüfenden Säurelösung denselben wieder rückgängig macht.

Traube und Somogyi<sup>5)</sup> haben für diesen Zweck weiter das folgende Verfahren ausgearbeitet:

Verdünnte Alkalisalzlösungen kapillaraktiver Säuren, wie höhere Fettsäuren, Salizylsäure, Benzoëssäure u. s. w. haben fast dieselbe Oberflächenspannung wie Wasser, während die freien Säuren die Oberflächenspannung des Wassers sehr stark vermindern.

<sup>1)</sup> Internat. Ztschrft. f. physik.-chem. Biol. **1**, 389 (1914). — <sup>2)</sup> Ebenda **1**, 479 (1914). — <sup>3)</sup> Ber. Deutsch. Chem. Ges. **48**, 947 (1915). — <sup>4)</sup> Biochem. Ztschrft. **42**, 470 (1912) u. Internat. Ztschrft. f. physik.-chem. Biol. **1**, 390 (1914). — <sup>5)</sup> Internat. Ztschrft. f. physik.-chem. Biol. **1**, 481 (1914).

Setzt man daher zu der Lösung eines derartigen Salzes eine nicht allzu schwache Säure, so beobachtet man bei Verwendung des Stalagmometers eine Erhöhung der Tropfenzahl und bei Verwendung des Viskostagometers, welches Traube vorzieht, eine Verringerung der einem Tropfen entsprechenden Anzahl Skalenteile.

Traube und Somogyi bedienten sich einer 2 %igen wässrigen Lösung von Natriumisovalerianat (Kahlbaum). Die folgende Tabelle zeigt die Ausschläge mittels des Viskostagometers:

						Skalenteile pro Tropfen
Wasser . . . . .						124,0
2 %ige Lösung von Natriumisovalerianat . . . . .						120,2
5 ccm	"	"	"	"	+ 0,2 ccm 0,1 n H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	115,0
5 "	"	"	"	"	+ 0,2 " 0,25 "	108,3
5 "	"	"	"	"	+ 0,2 " 0,5 "	101,3
5 "	"	"	"	"	+ 0,2 " 1 "	88,3

0,2 ccm 0,1 n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, entsprechend einer Schwefelsäuremenge von 0,001 g, gaben hiernach einen Ausschlag von 5,2 Skalenstrichen.

## 2. Auf angewandte Chemie bezügliche Methoden, Operationen, Apparate und Reagenzien.

Von

**W. Tetzlaff.**

**Säureheber** beschreibt Wilhelm Szigeti<sup>1)</sup>. Der eine der angeführten Heber ist ganz aus Blei oder Aluminium angefertigt und besteht aus einem vertikalen Füllrohr mit oben aufgesetztem Trichter und im spitzen Winkel aufwärts gebogenem unterem Teile, auf welchem der kürzere Heberschenkel angeschmolzen ist, und zwar liegt der Trichter bedeutend höher als der Scheitelpunkt des Hebers. Letzterer wird durch schnelles Eingiessen der abzuhebenden Flüssigkeit in den Füllrohrtrichter in Tätigkeit gesetzt. Da die Hebermündungen sowie die Ausflussöffnung des Füllrohrs den gleichen Querschnitt besitzen, die Summe dieser jedoch etwas kleiner ist als der Querschnitt des Füllrohrs selbst, so kann durch die Ausflussöffnung des letzteren nur ein Teil des durch das Füllrohr selbst strömenden Flüssigkeitsquantums entweichen, und es wird durch den Überschuss der Heber gefüllt. Eine innere Lichte von 20 mm für den Heber und die Ausflussöffnung des Füllrohrs und eine solche von 30 mm für letzteres selbst haben sich in der Praxis bewährt.

Um die Menge der aus der Ausflussöffnung des Füllrohrs strömenden Flüssigkeit noch mehr zu verringern, kann man in den unteren Teil des Füllrohrs eine als Ventil wirkende Glaskugel bringen. Sie wird durch die eingegossene Flüssigkeit vor die Ausflussöffnung geschoben und verschliesst diese teilweise, während sie, sobald nicht weiter nachgefüllt wird, in den unteren Teil des Füllrohrs zurückrollt und

<sup>1)</sup> Chem. Ztg. **39**, 122 (1915).