

DIE
QUANTITATIVE ORGANISCHE
MIKROANALYSE

VON

FRITZ PREGL

VIERTE NEUBEARBEITETE
UND ERWEITERTE AUFLAGE

VON

DR. HUBERT ROTH

ASSISTENT AM KAISER-WILHELM-INSTITUT FÜR
MEDIZINISCHE FORSCHUNG IN HEIDELBERG

MIT 72 ABBILDUNGEN



SPRINGER-VERLAG BERLIN HEIDELBERG GMBH

ALLE RECHTE, INSBESONDERE
DAS DER ÜBERSETZUNG IN FREMDE SPRACHEN, VORBEHALTEN.
COPYRIGHT 1935 BY SPRINGER-VERLAG BERLIN HEIDELBERG
URSPRÜNGLICH ERSCHIENEN BEI JULIUS SPRINGER IN BERLIN 1935

ISBN 978-3-662-01875-0 ISBN 978-3-662-02170-5 (eBook)
DOI 10.1007/978-3-662-02170-5

Vorwort zur ersten Auflage.

Den Weg der persönlichen Mitteilung an Lernbegierige habe ich schon seit Jahren im Laboratorium mit Vorliebe gepflegt; endlich schien mir auch der Zeitpunkt geeignet, das Gesamtgebiet der organischen Mikroanalyse der Öffentlichkeit in Buchform zugänglich zu machen. Dem Drängen verschiedener Fachgenossen und Freunde, die gemachten Erfahrungen außer in Form von Vorträgen auch durch den Druck zu veröffentlichen, wollte ich lange nicht nachgeben, weil von den beiden dazu offenstehenden Wegen mir der eine für die Sache weniger förderlich und für mich persönlich noch weniger befriedigend erschien. Ich meine den Weg einer Reihe von Einzelveröffentlichungen, entsprechend dem Stande der jeweils erreichten Einsicht. Und da das Bessere stets der Feind des Guten gewesen ist und bleiben wird, schien es mir sowohl sachlich vorteilhafter als persönlich befriedigender, meine Mitteilungen in monographischer Form erst dann zu veröffentlichen, nachdem die ausgearbeiteten Methoden nicht nur in bezug auf alle ihre elementaren Bedingungen geprüft und durchschaut, sondern nachdem sie sich auch bereits in mehrjähriger Praxis bewährt haben.

Dabei konnte ich mich einer gewissen breiten Ausführlichkeit nicht enthalten, weil ich auch die Gedanken und Überlegungen, die bei der Ausarbeitung der Verfahren richtung- und maßgebend gewesen sind, mitteilen zu müssen glaubte, einer Ausführlichkeit, die auf manchen Leser vielleicht abschreckend wirken könnte; zu seiner Beruhigung sei aber gleich erwähnt, daß die scheinbaren Schwierigkeiten doch so gering sind, daß die organische Mikroanalyse noch von jedem erlernt worden ist.

Die Herausgabe dieses Buches wurde mir in mehrfacher Weise erleichtert: Herr Dr. LIEB unterstützte mich insbesondere beim Lesen der Korrekturen, Herr HERMANN SEIDL fertigte mir die Mehrzahl der vorhandenen Abbildungen an, und der Verleger bewies mir in jeder Beziehung größtes Entgegenkommen. All den genannten Herren sei dafür auch an dieser Stelle der verbindlichste Dank ausgesprochen.

Graz, im November 1916.

FRITZ PREGL.

Vorwort zur vierten Auflage.

Am 13. Dezember 1930 ist F. PREGL, der Gründer und Vater der organischen Mikroanalyse, aus seinem segensreichen Leben plötzlich abberufen worden. Es lag in F. PREGLs Wesen, nicht eher mit seinen bahnbrechenden Arbeiten, die G. GOLDSCHMIEDT und E. SPÄTH als den größten Fortschritt auf dem Gebiete der organischen Elementaranalyse seit J. v. LIEBIGs Zeiten bezeichnen, vor die Öffentlichkeit zu treten, bis nicht jede Methode möglichst einfach, verläßlich und auch von anderer Hand mit großer Genauigkeit auszuüben war. Zwei Experimentalvorträge (Berlin und Wien) erregten in Fachkreisen großes Aufsehen und seine Schaffensstätte wurde von nun an von vielen Fachgenossen und Schülern aufgesucht. Dabei scheute F. PREGL nicht, diese persönlich mit seiner Methodik vertraut zu machen. Durch das allgemein wachsende Interesse für seine Arbeiten entschloß er sich, im Jahre 1917 mit der ersten Auflage dieses Buches eine Monographie herauszugeben, der noch eine zweite und dritte Auflage folgten. Da hier nicht der Ort ist, F. PREGLs wissenschaftliche Leistungen auch auf medizinischem Gebiet entsprechend zu würdigen und die zahlreichen höchsten akademischen Ehren aufzuzählen, die ihm zuteil wurden, wird auf die Nachrufe in der chemischen und medizinischen Literatur des Jahres 1931 verwiesen.

Aus den ursprünglich persönlichen Unterweisungen entwickelten sich regelmäßig abgehaltene Kurse am Medizinisch-Chemischen Institut der Universität in Graz, die Hunderte von Schülern aus allen Erdteilen anzogen. Die in diesen Kursen von F. PREGL und uns, seinen Mitarbeitern, gesammelten Erfahrungen und Beobachtungen, sowie die von seinen Schülern in anderen wissenschaftlichen Instituten und Industrie-Laboratorien angewandte Arbeitsweise von F. PREGL führte zur Ausgestaltung neuer Methoden, die in den Neuauflagen angeführt sind.

Als mich der Verlag Julius Springer bat, die vierte Auflage des Buches meines hochverehrten Lehrers herauszugeben, mußten die neu hinzugekommenen Arbeiten, die auf den PREGLschen Grundlagen in den letzten Jahren ausgearbeitet wurden, in seine Monographie aufgenommen werden.

Um diese von F. PREGLS eigenen Arbeiten zu unterscheiden, wird jedes empfohlene Verfahren unter dem Namen seines Autors angeführt. Im Sinne F. PREGLS konnten nur jene Arbeiten berücksichtigt werden, die sich in der Praxis schon längere Zeit gut bewährt haben. Sie wurden von meiner Mitarbeiterin, Fräulein L. LINGE, der ich an dieser Stelle meinen aufrichtigen Dank ausspreche, und mir sorgfältig überprüft. Ich habe es mir weiter zur Aufgabe gemacht, auch im gegebenen Falle darauf aufmerksam zu machen, wo die eine oder andere Methode einer Vervollständigung bedarf und wo man mitunter bei der Auswertung der Analyseergebnisse, besonders bei der Bestimmung genereller Gruppen von Naturprodukten mit Unsicherheiten zu rechnen hat.

Das Buch soll durch den ausführlich beschriebenen praktischen Teil es jedermann ermöglichen, die Mikroanalyse zu erlernen, und den Geübten in die Lage versetzen, dies oder jenes im Laboratorium rasch nachzuschlagen.

Neben zahlreichen Verbesserungen, die sich aus der Praxis von Fachgenossen und mir ergaben und die bei jedem Verfahren weitgehend Berücksichtigung gefunden haben, seien hier die in die vierte Auflage neu aufgenommenen Bestimmungsmethoden erwähnt:

Die alkalimetrische Bestimmung von Chlor und Brom; die Titration des Jods als Jodat; die maßanalytische Bestimmung des Schwefels in Gegenwart von Stickstoff und Halogen; die Bestimmung von Barium und Phosphor sowie von Stickstoff und Quecksilber mit je einer Einwaage; die direkte Äquivalent-Gewichtsbestimmung; die Bestimmung des „aktiven Wasserstoffs“; die Titration von Aminosäuren; die maßanalytische Bestimmung von Alkoxy-, Alkylimid- und S-Methylgruppen; eine vereinfachte Bestimmung von Acetyl- (Benzoyl-) Gruppen und die Bestimmung „C-ständiger Methylgruppen“ als Essigsäure; die Bestimmung an Sauerstoff und Kohlenstoff gebundener Isopropylidengruppen als Aceton; die katalytische Mikrohydrierung; die lichtelektrische Messung der Absorptionsspektren; die Mikro-Molekularrefraktion; die Molekulargewichtsbestimmung durch isotherme Destillation; die Schmelzpunktsbestimmung unter dem Mikroskop und die Siedepunktsbestimmung mit kleinsten Substanzmengen.

Die Erweiterung des Umfanges durch die neu hinzugekommenen Methoden zwang dazu, die in der dritten Auflage enthaltenen Notizen über das Reinigen kleiner Substanzmengen fortzulassen und auch die Schilderung der historischen Entwicklung zu kürzen.

Zu besonderem Dank bin ich Herrn Dr. E. WIEDEMANN, Chemische Fabrik vorm. Sandoz in Basel, verpflichtet, der sich in freundlicher Weise der Mühe des Überlesens des Manuskripts unterzog. Herrn Dr. J. UNTERZAUCHER, Leiter des Mikroanalytischen Laboratoriums der Technischen Hochschule München, danke ich für Beiträge aus seiner reichen Praxis. Herrn Dr. F. BAER spreche ich für die Abfassung des Kapitels „Die Bestimmung des Absorptionsspektrums“, Herrn Dr. E. F. MÖLLER für die Beschreibung der „Bestimmung der Doppelbindungszahl durch katalytische Mikrohydrierung“ meinen Dank aus.

Und nicht zuletzt sei meinen Freunden, den Herren Dr. A. SOLTYS und Dr. A. VERDINO am Medizinisch-Chemischen Institut der Universität Graz, für ihr förderndes Entgegenkommen während meiner Tätigkeit am F. PREGLSchen Institut an dieser Stelle gedankt.

Der Kaiser-Wilhelm-Gesellschaft danke ich für die weitgehende Unterstützung meiner Arbeiten.

Heidelberg, im Oktober 1935.

HUBERT ROTH.

Inhaltsverzeichnis.

| | Seite |
|--|-----------|
| Mikrochemische Waagen | 1 |
| Historischer Teil | 1 |
| a) Bau und Prinzip der mikrochemischen Waagen | 1 |
| 1. Die mikrochemische Waage von W. KUHLMANN | 1 |
| 2. Die mikrochemische Waage von P. BUNGE | 4 |
| 3. Die aperiodische Schnellwaage von P. BUNGE | 6 |
| 4. Die aperiodische, mikrochemische Waage von W. KUHLMANN | 7 |
| 5. Die ultra-mikrochemischen Waagen | 8 |
| b) Das Wägen mit der mikrochemischen Waage | 9 |
| 1. Das Aufstellen der Waage | 10 |
| 2. Das Reinigen der Waage | 14 |
| 3. Trieren | 16 |
| A. Die Bestimmung der Elemente | 18 |
| I. Die Kohlenstoff-Wasserstoff-Bestimmung. Methode von F. PREGL | 18 |
| 1. Geschichtliches und Grundlagen der Methode | 18 |
| 2. Sauerstoff und Luft (Reinigung der Gase) | 20 |
| 3. Druckregler mit Präzisions-Quetschhahn und Dreiwegehahn | 23 |
| 4. Das U-Rohr mit Blasenähler | 26 |
| 5. Verbrennungsrohr, Verbrennungsöfen | 26 |
| 6. Die Absorptionsschläuche | 30 |
| 7. Die Heizgranate | 32 |
| 8. Die Absorptionsapparate | 34 |
| 9. Die MARIOTTESche Flasche | 38 |
| a) Reagenzien | 40 |
| b) Das Aufstellen einer neuen Apparatur | 46 |
| 1. Füllen des U-Rohres | 47 |
| 2. Füllen des Verbrennungsrohres | 47 |
| 3. Füllen der Absorptionsapparate | 50 |
| c) Das Reinigen und Wischen der Absorptionsapparate | 52 |
| d) Die Druckverhältnisse in der Apparatur und die Verwendung der MARIOTTESchen Flasche | 55 |
| 1. Die Anwendung der MARIOTTESchen Flasche | 55 |
| 2. Das Eichen des Rohres mit dem Blasenähler | 57 |
| e) Die Ausführung der Bestimmung | 59 |
| 1. Die Einwaage | 59 |
| 2. Das quantitative Trocknen nichthygroskopischer Substanzen | 64 |
| 3. Das quantitative Trocknen hygroskopischer Substanzen | 66 |

| | Seite |
|--|-------|
| 4. Das Vorbereiten der Verbrennung | 70 |
| 5. Die Analyse | 71 |
| 6. Das Verbrennen | 72 |
| f) Das Anstellen von Blindversuchen | 75 |
| g) Verbrennung organischer Metallverbindungen. | 79 |
| 1. Bei gleichzeitiger Rückstandbestimmung | 79 |
| 2. Unter Verzicht auf eine Rückwägung. | 80 |
| h) Neue Ausführungsformen der Kohlenstoff-Wasserstoff-Bestimmung | 81 |
| 1. Maßanalytische Bestimmung des Kohlenstoffes und Wasserstoffes nach J. LINDNER | 82 |
| 2. Bestimmung des Kohlenstoffes auf nassem Wege | 83 |
| II. Die gasvolumetrische Bestimmung des Stickstoffes (Mikro-DUMAS). Methode von F. PREGL | 84 |
| a) Geschichtliches und Grundlagen | 84 |
| b) Der KIPPSche Apparat. | 88 |
| c) Reagenzien | 92 |
| d) Die Füllung und Herrichtung des Verbrennungsrohres | 93 |
| e) Das Präzisions-Mikroazotometer. | 94 |
| f) Die Ausführung der Bestimmung | 96 |
| 1. Das Beschießen des Verbrennungsrohres | 98 |
| 2. Die Ausführung der Verbrennung | 99 |
| 3. Das Ablesen des Stickstoffvolumens | 102 |
| 4. Berechnung der Bestimmung. | 103 |
| 5. Bemerkungen. | 103 |
| III. Die maßanalytische Bestimmung des Stickstoffes (Mikro-KJELDAHL). Methode von F. PREGL | 105 |
| a) Geschichtliches und Grundlagen | 105 |
| b) Die Apparatur nach I. K. PARNAS und R. WAGNER. | 106 |
| c) Das Aufschlußgestell. | 108 |
| d) Die Reagenzien | 108 |
| e) Die Ausführung der Bestimmung | 109 |
| 1. Die Einwaage der Substanz | 109 |
| 2. Die Veraschung nach A. FRIEDRICH | 110 |
| 3. Bemerkungen. | 113 |
| IV. Die Bestimmung der Halogene | 114 |
| a) Geschichtliches und Grundlagen der Methoden | 114 |
| b) Die Chlor- und Brombestimmung nach F. PREGL. | 115 |
| 1. Das Spiral- oder Perlenrohr | 115 |
| 2. Die Platinkontaktsterne | 116 |
| 3. Das Filterröhrchen | 117 |
| 4. Die Absaugvorrichtung | 118 |
| 5. Das Präparieren des Filterröhrchens | 119 |
| 6. Der Trockenblock (Regenerierungsblock) | 119 |
| c) Die Reagenzien | 120 |
| d) Die Ausführung der Bestimmung | 122 |
| e) Bestimmung von Chlor und Brom nach dem Prinzip von CARIUS | 127 |

| | Seite |
|---|-------|
| 1. Das Mikrobombenrohr | 128 |
| 2. Der Bombenofen | 128 |
| 3. Die Ausführung der Bestimmung | 129 |
| 4. Das Öffnen der Mikro-CARIUS-Bomben nach J. UNTERZAUCHER | 131 |
| f) Die alkalimetrische Bestimmung von Chlor und Brom nach | |
| M. K. ZACHERL und H. G. KRAINICK | 133 |
| 1. Die Apparatur | 134 |
| 2. Die Reagenzien | 135 |
| 3. Die Ausführung der Bestimmung | 136 |
| 4. Die Berechnung | 137 |
| g) Die Bestimmung von Chlor und Brom nebeneinander nach | |
| L. MOSER und R. MIKSCH | 138 |
| h) Die Bestimmung von Jod nach TH. LEIPERT | 139 |
| 1. Die Reagenzien | 139 |
| 2. Die Ausführung der Bestimmung | 140 |
| 3. Die Berechnung | 142 |
| V. Die Schwefelbestimmung | 142 |
| a) Allgemeines | 142 |
| b) Die Perlenrohrmethode von F. PREGL | 144 |
| 1. Der Mikro-NEUBAUER-Tiegel | 144 |
| 2. Das Federchen | 145 |
| 3. Die Filtriervorrichtungen | 145 |
| 4. Die automatische Filtriervorrichtung nach O. WINTERSTEINER | 146 |
| c) Die Ausführung | 147 |
| 1. Die Verbrennung und die Fällung des Bariumsulfats | 147 |
| 2. Das Wägen des Tiegels | 149 |
| 3. Das Filtrieren | 149 |
| 4. Berechnung | 151 |
| d) Die Bestimmung des Schwefels nach dem Prinzip von CARIUS | 151 |
| e) Die maßanalytische Bestimmung des Schwefels | 152 |
| 1. Für stickstoff- und halogenfreie Substanzen nach F. PREGL . | 152 |
| 2. Für Substanzen, die gleichzeitig Stickstoff-, Chlor und Brom | |
| enthalten nach A. FRIEDRICH und O. WATZLAWECK | 153 |
| f) Gleichzeitige Bestimmung von Halogen und Schwefel nach | |
| A. FRIEDRICH | 155 |
| VI. Die Phosphorbestimmung nach H. LIEB | 156 |
| a) Prinzip der Methode | 156 |
| b) Die Reagenzien | 156 |
| c) Die gravimetrische Bestimmung | 157 |
| 1. Aufschluß in der Soda-Salpeter-Schmelze | 157 |
| 2. Aufschluß mit Schwefel- und Salpetersäure | 158 |
| 3. Berechnung | 160 |
| d) Die maßanalytische Bestimmung | 160 |
| e) Gleichzeitige Bestimmung von Barium und Phosphor | 162 |
| VII. Die Arsenbestimmung | 163 |
| a) Gravimetrische Methode von H. LIEB | 163 |
| 1. Ausführung der Bestimmung | 163 |
| 2. Berechnung | 164 |

| | Seite |
|---|------------|
| b) Maßanalytische Methode von O. WINTERSTEINER | 165 |
| 1. Reagenzien | 165 |
| 2. Ausführung der Bestimmung | 166 |
| 3. Blindwertbestimmung | 167 |
| 4. Berechnung | 167 |
| VIII. Die Bestimmung der Metalle in organischen Verbindungen. | |
| Methoden von F. PREGL | 167 |
| a) Die Bestimmung im Tiegel | 168 |
| b) Das Abrauchen im Schiffehen | 170 |
| 1. Die Ausführung der Bestimmung | 171 |
| 2. Berechnung | 171 |
| c) Weitere Bestimmungsformen der Metalle | 172 |
| IX. Die Mikroelektrolyse. Methode von F. PREGL | 173 |
| a) Allgemeines | 173 |
| b) Der Mikroelektrolysenapparat | 173 |
| c) Ausführung der elektrolytischen Kupferbestimmung | 175 |
| d) Ausführung der elektrolytischen Quecksilberbestimmung nach A. VERDINO | 178 |
| X. Die Bestimmung des Quecksilbers. Methode von A. MEIXNER und F. KRÖCKER | 179 |
| a) Die gleichzeitige Bestimmung von Stickstoff und Quecksilber nach F. HERNLER | 180 |
| Die Ausführung der Bestimmung | 181 |
| B. Die Bestimmung genereller Gruppen | 183 |
| I. Mikroäquivalent- (Carboxyl-) Bestimmung. Methode von F. PREGL | 183 |
| a) Geschichtliches, Grundlagen und Erfahrungen | 183 |
| b) Die Mikrobürette | 184 |
| c) Die Titrierlösungen | 186 |
| d) Die Ausführung der Bestimmung | 187 |
| Berechnung der Bestimmung | 190 |
| II. Die Titration von Aminosäuren. Methode von W. GRASS- MANN und W. HEYDE | 190 |
| a) Grundlagen der Methode | 190 |
| b) Die Ausführung der Bestimmung | 191 |
| III. Die Bestimmung des aktiven Wasserstoffes. Methode von H. ROTH | 192 |
| a) Historisches, Grundlagen und Allgemeines der Methode | 192 |
| b) Die Apparatur | 195 |
| c) Die Reagenzien | 197 |
| 1. Reinigung und Trocknung des Stickstoffes | 197 |
| 2. Reinigung der Reagenzien | 198 |
| 3. Darstellung des GRIGNARDSchen Reagens | 199 |
| 4. Die Vorbereitung zur Bestimmung | 200 |
| d) Die Ausführung der Bestimmung | 201 |
| Berechnung der Analyse | 203 |

| | Seite |
|--|-------|
| IV. Bestimmung primärer Aminogruppen. Methode von | |
| D. D. VAN SLYKE | 204 |
| a) Grundlagen der Methode | 204 |
| b) Reagenzien | 205 |
| c) Die Apparatur | 205 |
| Die Einwaage | 207 |
| d) Die Ausführung der Bestimmung | 208 |
| Berechnung | 210 |
| V. Die Bestimmung von Methoxyl- und Äthoxylgruppen. | |
| Methode von F. PREGL | 210 |
| a) Die gravimetrische Methode (Mikro-ZEISEL) | 210 |
| 1. Die Apparatur | 211 |
| 2. Die Reagenzien | 213 |
| 3. Die Ausführung der Bestimmung | 215 |
| Berechnung | 219 |
| b) Die maÑanalytische Bestimmung nach dem Prinzip von A. KIRPAL und TH. BÜHN von H. LIEB | 219 |
| c) Die maÑanalytische Bestimmung nach F. VIEBÖCK und C. BRECHER | 220 |
| 1. Prinzip | 220 |
| 2. Reagenzien | 220 |
| 3. Die Ausführung der Bestimmung | 221 |
| 4. Berechnung | 221 |
| d) Die Bestimmung von Methoxyl- neben Äthoxylgruppen | 222 |
| e) Die Trennung von Methoxyl- und Äthoxylgruppen nach W. KÜSTER und W. MAAG | 223 |
| 1. Grundlagen der Methode | 223 |
| 2. Die Apparatur | 223 |
| 3. Die Ausführung der Bestimmung | 224 |
| VI. Die Bestimmung von Methyl- und Äthylimidgruppen. | |
| Methoden von F. PREGL und H. LIEB | 226 |
| a) Geschichtliches, Grundlagen und Erfahrungen | 226 |
| b) Die Apparatur von F. PREGL und H. LIEB | 229 |
| c) Die Apparatur von A. FRIEDRICH | 230 |
| d) Reagenzien | 231 |
| e) Die Ausführung der gravimetrischen Alkylimidbestimmung | 231 |
| 1. Im Apparat von F. PREGL und H. LIEB | 231 |
| 2. Im Apparat von A. FRIEDRICH | 233 |
| f) Die maÑanalytische Bestimmung von Alkylimid- und S-Alkyl- gruppen nach F. VIEBÖCK und C. BRECHER | 234 |
| Berechnung | 235 |
| VII. Die Bestimmung von Acetyl- (Benzoyl-) Gruppen. Methode von R. KUHN und H. ROTH | 235 |
| a) Geschichtliches und Grundlagen der Methode | 235 |
| b) Die Apparatur | 238 |
| c) Die Reagenzien | 239 |
| d) Die Wahl der Verseifungsart | 240 |

| | Seite |
|---|-------|
| e) Die Ausführung der Bestimmung | 241 |
| 1. Die Einwaage der Substanz | 241 |
| 2. Das Zusammensetzen der Apparatur und die Verseifung | 242 |
| 3. Die Destillation und Titration | 242 |
| 4. Berechnung der Analysen | 245 |
| VIII. Die Bestimmung von C-Methylgruppen. Methode von R. KUHN und H. ROTH | 246 |
| a) Geschichtliches und Prinzip der Methode | 246 |
| b) Die Ausführung der Bestimmung | 247 |
| Berechnung der Analyse | 248 |
| IX. Die Bestimmung von Isopropylidengruppen. Methode von R. KUHN und H. ROTH | 249 |
| a) Grundlagen und Theoretisches der Methode | 249 |
| b) Die Apparatur | 253 |
| c) Die Reagenzien | 254 |
| Die Faktorbestimmung der Lösungen | 255 |
| d) Die Ausführung der Bestimmung | 256 |
| Berechnung | 258 |
| X. Die Bestimmung der Doppelbindungszahl durch katalytische Mikrohydrierung. Methode von R. KUHN und E. F. MÖLLER | 259 |
| a) Allgemeines und Grundlagen der Methode | 259 |
| b) Die Apparatur | 260 |
| c) Eichung der Apparatur | 262 |
| d) Reagenzien | 262 |
| e) Ausführung der Messungen | 264 |
| Berechnung der Doppelbindungszahl | 267 |
| C. Die Bestimmung physikalischer Konstanten | 270 |
| I. Die Bestimmung des Schmelzpunktes unter dem Mikroskop mit dem Schmelzpunktapparat von L. KOFLER und H. HILBCK | 270 |
| Der Schmelzpunktapparat | 271 |
| II. Die Bestimmung des Siedepunktes an kleinen Substanz- mengen nach dem Prinzip von A. SCHLEIERMACHER | 273 |
| a) Prinzip | 273 |
| b) Die Apparatur | 274 |
| c) Die Ausführung der Bestimmung | 275 |
| III. Die Bestimmung des Molekulargewichtes. | 277 |
| a) Molekulargewichtsbestimmung aus der Siedepunkterhöhung (Ebullioskopische Methode) | 277 |
| 1. Methode von F. PREGL | 277 |
| 2. Methode von A. RIECHE | 285 |
| b) Die Molekulargewichtsbestimmung aus der Schmelzpunktsernie- drigung (kryoskopische Methode) nach K. RAST | 287 |
| 1. Grundlagen der Methode | 287 |
| 2. Erfordernisse | 288 |

| | Seite |
|---|------------|
| 3. Die Lösungsmittel | 289 |
| 4. Die Ermittlung des Schmelzpunktes und der molaren Schmelzpunktserniedrigung ($K = \text{Konstante}$) der Lösungsmittel | 290 |
| 5. Die Ausführung der Bestimmung | 291 |
| 6. Ablesung des Schmelzpunktes | 294 |
| 7. Berechnung | 295 |
| c) Die Bestimmung des Molekulargewichtes nach der osmotischen Methode von G. BARGER | 296 |
| 1. Grundlagen der Methode | 296 |
| 2. Apparative Behelfe und Ausführung | 297 |
| 3. Berechnung | 301 |
| IV. Die Bestimmung des Drehungsvermögens. Methode von E. FISCHER | 301 |
| a) Die apparativen Behelfe | 302 |
| b) Die Ausführung der Bestimmung | 303 |
| 1. Die Dichtebestimmung | 303 |
| 2. Das Füllen der Polarisationsrohre | 304 |
| 3. Berechnung | 305 |
| V. Die Bestimmung der Molekularrefraktion | 306 |
| 1. Brechungsindex | 306 |
| 2. Dichte | 307 |
| 3. Berechnung | 308 |
| VI. Die Bestimmung des Absorptionsspektrums. Methode von R. W. POHL | 308 |
| a) Die Grundlagen der lichtelektrischen Absorptionsphotometrie (die Photozelle, das LAMBERT-BEERSche Gesetz) | 308 |
| b) Beschreibung der Apparatur (das lichtelektrische Spektralphotometer nach R. W. POHL) | 310 |
| c) Ausführung der Messung | 312 |
| d) Beispiel und Ausrechnung | 316 |
| e) Allgemeines, Konstitutionsbestimmung | 318 |
| Die Berechnung der Mikroanalysen | 319 |
| a) Gravimetrische Faktoren | 321 |
| b) Tabelle über die Bestimmungsformen der organischen Metallsalze | 321 |
| c) Maßanalytische Faktoren | 322 |
| Bezugsquellen, die im Text angeführt sind | 324 |
| Literaturverzeichnis | 325 |
| Sachverzeichnis | 326 |

Mikrochemische Waagen.

Historischer Teil.

Schon im Jahre 1906 baute W. KUHLMANN in der Werkstätte des erblindeten P. BUNGE eine „Probierwaage für Edelmetalle“, die bei einer Maximalbelastung von 20 g die Wägung von $\frac{1}{100}$ mg mit großer Sicherheit erlaubte. F. EMICH erwähnte sie in einem Vortrag über Mikroanalyse im Jahre 1910 und nannte sie in späteren Veröffentlichungen „Kleine Analysenwaage von KUHLMANN“. F. PREGLS erste Mikroanalysen, die im ABDERHALDENSCHEN Handbuch (1912) veröffentlicht wurden, sind mit dieser Waage durchgeführt und wie F. PREGL selbst sagt, mit einer Genauigkeit von „nur“ $\frac{1}{100}$ mg belegt.

In gemeinsamer Arbeit und nach persönlichen Unterredungen mit F. PREGL entwickelte KUHLMANN aus der Probierwaage, an der er die Schneiden besonders sorgfältig schliff, die erste mikrochemische Waage, die er an F. PREGL mit den Worten sandte: „Diese Waage stellt das Beste dar, was ich zu leisten vermag, und ich hoffe, wenn sie wohlbehalten in Ihre Hände gelangt, wird sie Ihren Prüfungen standhalten.“ Ohne Änderung der wesentlichen Teile hatte die Probierwaage durch die verfeinerten Schneidenschliffe eine Empfindlichkeitssteigerung um eine Zehnerpotenz erfahren.

Es ist ein bleibendes Verdienst W. KUHLMANNS, die erste mikrochemische Waage gebaut zu haben, mit der F. PREGL den großen Schritt vom Zentigramm-Verfahren zum Milligramm-Verfahren mit Sicherheit tun konnte. Die Waage erhielt die Bezeichnung „Mikrochemische Waage“, da der Ausdruck „Mikrowaage“ schon für jenen Waagentypus vergeben war, den W. NERNST zuerst angegeben hatte.

a) Bau und Prinzip der mikrochemischen Waagen.

1. Die mikrochemische Waage von W. KUHLMANN.

(Abb. 1.)

Bei einer Balkenlänge von nur 70 mm und einer zulässigen Maximalbelastung von 20 g zeigt die mikrochemische Waage im belasteten wie im unbelasteten Zustande gleichbleibende Empfindlichkeit. Diese ungewöhnliche Leistung verdankt sie einerseits dem Umstande, daß die drei vollkommen geradlinigen Schneiden nicht nur in einer Ebene liegen, sondern auch untereinander parallel sind, und andererseits der Starrheit der Balkenkonstruktion, die auch bei der Maximalbelastung keine nachweisbare Durchbiegung gestattet. Sie wird stets mit einer an der Reiterverschiebung mitfahrenden

Lupe, einem äquilibrierten Vorderschieber des Gehäuses, einer Aufhängevorrichtung für die Absorptionsapparate und endlich mit einem Rädchen zur Nullpunktseinstellung ausgestattet.

Infolge der Verfeinerung des Schneidenschliffes durch W. KUHLMANN sowie der Ermittlung aller bei der Benutzung erforderlichen Vorsichtsmaßregeln durch F. PREGL scheinen wir in der Lage zu sein, mit diesem Instrument ein Gewicht von 20 g mit einer Genauigkeit von $\pm 0,001$ mg ($= 10^{-7}$ g = 1γ) mühelos festzustellen. Diese Genauig-

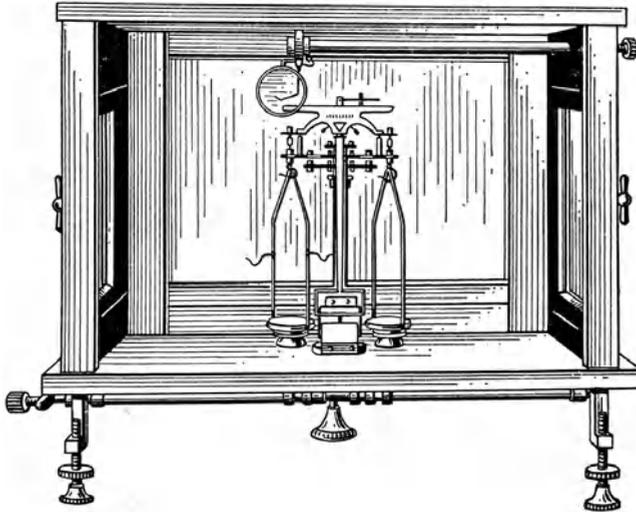


Abb. 1. Mikrochemische Waage von W. KUHLMANN (Modell 19 b).

keit wird allerdings durch eine Reihe von unvermeidlichen Einflüssen bei der absoluten Gewichtsbestimmung von Körpern mit 20 g kaum erreicht werden. Da wir es aber in der Mikroanalyse fast durchweg mit weit leichteren Objekten zu tun haben, und vor allem an diesen nur durch Differenzwägung Gewichtsänderungen von wenigen Milligrammen feststellen, so ergibt sich für alles Folgende die angeführte Genauigkeitsgrenze von $\pm 1 \gamma$. Es ist vielleicht nicht zuviel gesagt, daß mit dieser Waage ein Höhepunkt im Bau von Präzisionswaagen erreicht sein dürfte.

Ihre Empfindlichkeit behält die mikrochemische Waage bei sachgemäßer, schonender Behandlung jahrelang bei; erst bei langer, starker Inanspruchnahme stellen sich Alterserscheinungen ein, die sich in einer rascheren „Ermüdbarkeit“ und damit in einer (höchstens bis auf die Hälfte) herabgesetzten Empfindlichkeit äußern;

daß unsachgemäße Behandlung viel rascher zu diesem Ziele und noch weiter führt, ist wohl selbstverständlich.

Die mikrochemische Waage übertrifft in ihrem Anwendungsgebiet heute alle anderen Waagen, mit denen wir noch Gewichtsunterschiede von 0,001—0,002 mg zu bestimmen in der Lage sind; denn sie gestattet, jeden wie immer gestalteten Gegenstand, sobald wir ihn nur stellen, legen oder aufhängen können, bis zu einem Gewichte von 20 g zu wägen.

Das Reiterlineal ist mit 100 auf einer Teilmaschine hergestellten Kerben ausgestattet, die genau gleichartig und so geschnitten sind, daß der Reiter, namentlich wenn man ihn beim Einsetzen durch einen leichten seitlichen Stoß in schwingende Bewegung versetzt, gezwungen wird, sich bis zum tiefsten Punkt der Kerbe „einzureiten“. Das Gewicht des Reiters beträgt 5 mg. Die Waage ist so gebaut, daß sie sich im unbelasteten Zustande nur dann im Gleichgewicht befindet, wenn der 5 mg-Reiter in der ersten Kerbe links über dem linken Gehänge sitzt. Eine Versetzung des Reiters in die 100. Kerbe, die sich über der rechten Gehängeschneide befindet, bewirkt eine Belastung der Waage auf der rechten Seite mit 10 mg. Eine Reiterverschiebung von 10 Kerben entspricht daher nur einer Belastungsänderung von 1 mg, und dementsprechend bedeuten die am Reiterlineal eingestanzten Ziffern unter jeder 10. Kerbe ganze Milligramme, wobei die Zählung von der mit 0 bezeichneten ersten Kerbe über der linken Gehängeschneide nach rechts fortlaufend erfolgt. Eine Reiterverschiebung um einen Zahn nach rechts bedeutet infolgedessen einen Belastungszuwachs von 0,1 mg auf der rechten Seite der Waage. Gleichzeitig ergeben bei schwingender Waage die Ausschläge des Zeigers eine nach der linken Seite hin gelegene Differenz von 10 Teilstrichen an der durch die Spiegelablesung vergrößerten Skala. Eine Ausschlagsdifferenz von einem Skalenteilstrich entspricht also 0,01 mg. Da man nach kurzer Übung mit Sicherheit die Ausschläge der schwingenden Waage auf Zehntel eines Teilstriches schätzen lernt, so ergibt sich, wenn alle anderen Bedingungen eingehalten werden, eine Sicherheit der Wägung von $\pm 0,001 \text{ mg} = \pm 1 \gamma$. Ableseschwierigkeiten ergeben sich wohl nur für Personen, die mit starken Refraktionsanomalien behaftet sind, namentlich Astigmatiker, aber auch für höhergradige Myopen, insbesondere wenn ihre Fehlsichtigkeit nicht hinreichend korrigiert ist. Dabei ist auch zu berücksichtigen, daß diese Personen infolge zu starker Annäherung des Kopfes an die Waage die Regelmäßigkeit

der Schwingungen durch Atmung und Körperwärme stören. In solchen Fällen schafft die Anwendung einer Fernrohrlupe (C. Zeiss, Jena) einige Abhilfe.

2. Die mikrochemische Waage von P. BUNGE.

(Abb. 2.)

Diese ist gleich der KUHLMANN-Waage aus der ersten Probiervwaage hervorgegangen und nach gleichem Prinzip gebaut. Deshalb sollen nur die Unterschiede und vorteilhaften Neuerungen dieser

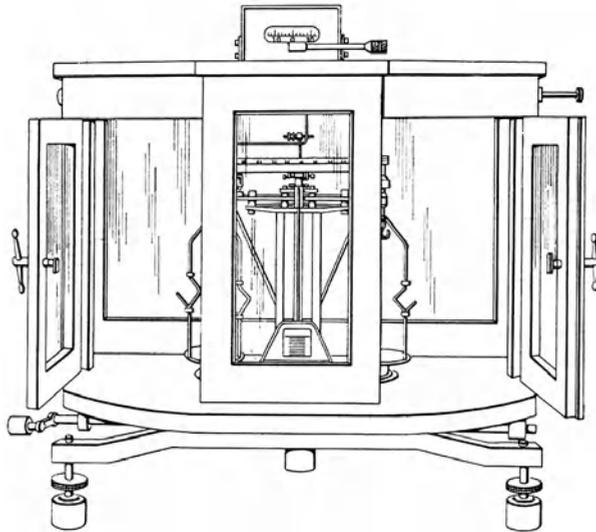


Abb. 2. Mikrochemische Waage von P. BUNGE, in ein Sechseckgehäuse eingebaut.

Waage erwähnt werden. Es waren mir drei verschiedene Modelle zur Beobachtung verfügbar, an denen in den letzten Jahren über 30 000 Wägungen ausgeführt wurden. Die Waagen haben Prüfungen auf Empfindlichkeit im unbelasteten Zustand und bei Belastung bis zu 25 g mit der erforderlichen Genauigkeit (0,001 mg) vom Tage des Aufstellens bis heute glänzend bestanden. Ebenso konnten bis jetzt bei zwei Modellen, die seit 5 Jahren täglich benutzt werden, Ermüdungserscheinungen noch nicht beobachtet werden, d. h. die Empfindlichkeit ist nach wie vor 100. Die Maximalbelastung beträgt 30 g; der Waagebalken hat eine Länge von 140 mm. Das damit zusammenhängende langsamere Einschwingen ist bedeutungslos, denn die Wägungen werden doch erst bei eingetretener Gewichtskonstanz des zu wägenden Objektes gemacht; ausgenommen sind „Zeit“-Wägungen, die darum einige Sekunden früher zu beginnen

sind. Der Abstand der einzelnen Kerben ist doppelt so groß wie bei der KUHLMANN-Waage. Dadurch wird einerseits eine Lupe für die Reiterverstellung nicht mehr benötigt und andererseits ergeben sich nach den Untersuchungen von E. SCHWARZ-BERGMAMPF¹ bei ungenauem Sitz des Reiters in der Kerbe geringere „Horizontal“-Fehler. Der lotrechte Sitz des Reiters wird durch die Form des Reiters (Abb. 3) und durch den tieferen Kerbeneinschnitt begünstigt. Schon C. WEYGAND² hebt hervor, daß der geübtere Experimentator dem mitunter auftretenden Fehler unrichtigen „Einreitens“ weniger ausgesetzt ist, doch ist es ein Fortschritt, wenn dieser Fehler überhaupt vermieden werden kann.

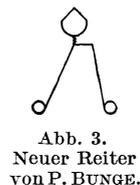


Abb. 3.
Neuer Reiter
von P. BUNGE.

Der in Abb. 4 abgebildete Gehänge- und Balkenschutz ist sehr empfehlenswert an Waagen, die für Lernende bestimmt sind. Er verhindert, daß der Balken aus seinem Stützpunkt rutscht, sowie ein Herabfallen der Gehänge, wie es mitunter beim Anstoßen mit Absorptionsapparaten zu sehen ist.

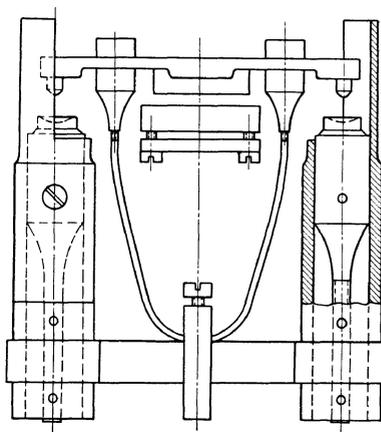


Abb. 4. Gehänge- und Balkenschutz.

In letzter Zeit hat P. BUNGE die Waagen in ein sehr praktisches Sechseckgehäuse (Abb. 2) eingebaut. Die beiden großen, schräg gestellten Türen zwingen den Wägenden entsprechend der PREGLSchen Wägevorschrift, die rechte Waagschale mit der rechten und die linke mit der linken Hand zu bedienen. Durch die vordere Glaswand (unbeweglich) sind das Reiterlineal und die Gehänge gut zu übersehen. In Augenhöhe (in der Mitte über der Vorderwand des Gehäuses) ist eine Projektionsablesung angebracht. Auf einer Milchglasscheibe, die mit einem Indexstrich (verstellbar) versehen ist, gelangt die am Zeiger der Waage angebrachte durchsichtige Skala mittels einer besonderen Lichtquelle³ zur Projektion. Da man

¹ SCHWARZ-BERGMAMPF, E.: Z. anal. Chem. **69**, 321 (1926).

² WEYGAND, C.: Quantitative analytische Mikromethoden der organischen Chemie. Leipzig: Akademische Verlags-Gesellschaft m. b. H. 1931.

³ Das Licht wird jeweils nur zur Ablesung eingeschaltet; mit einem 4 Volt-Akkumulator reicht man 2—3 Monate aus.

aus einer Entfernung von 50—60 cm vor der Waage 0,001 mg gut schätzen und außerdem aus gleicher Entfernung durch Reflexion an zwei Spiegeln die Makroskala am Fuße der Säule beobachten kann (Rohwägung mit dem Reiter), ist nach dem Auflegen von Tara und Gewichten ein Annähern unter Experimentierabstand (Lösen der Arretierung) nicht mehr nötig und eine Temperaturbeeinflussung durch die Körperwärme praktisch ausgeschlossen.

Von den verschiedenen im Handel befindlichen mikrochemischen Waagen habe ich noch mit derjenigen von STARKE und KAMMERER (Welharticky & Pachner) sehr gute Erfahrungen gemacht¹. Sie ist mit zwei gegeneinander auswechselbaren Empfindlichkeiten ausgerüstet, wodurch die Auffindung des Reiterstandes erleichtert wird, und nicht zuletzt trägt das geringere Ausschlagen des Balkens bei der Rohwägung zur Schonung der Schneiden bei. Die Ablesung erfolgt durch eine im Gehäuse vor der Skala angebrachte Rohrlupe, was namentlich hochgradig Ametropen mehr zusagt als die Ablesung im Hohlspiegel².

3. Die aperiodische Schnellwaage von P. BUNGE.

Das Ausschlagen wird durch Luftdämpfung mittels zweier konzentrischer Zylinder gebremst und der Ausschlag an einer seitlich angebrachten Mikroskala, ähnlich wie bei der mikrochemischen Waage von KUHLMANN, mit Hilfe eines Kollimationsfernrohres abgelesen. Das Abschätzen der 0,001 mg ist an der stillstehenden Skala mit großer Genauigkeit möglich. Sehr wichtig ist, daß die Waage immer gut ausgelotet ist, da sonst durch gegenseitiges Berühren der Zylinder allzu leicht Bremsung auftritt, die die Ablesungen sehr beeinträchtigt. Zum thermischen und elektrostatischen Ausgleich sind der Boden, die Rückwand und auch die Seitenwände des Gehäuses aus Aluminiumplatten hergestellt, die nach meinen Erfahrungen nur dann einen Fortschritt gegenüber den üblichen Waagegehäusen bedeuten, wenn die Waage nochmals von einem Schutzkasten umgeben wird; denn in dem Maße wie die Metallwände Temperaturunterschiede im Innern der Waage ausgleichen, unterliegen sie auch Temperaturänderungen des Wägeraumes.

¹ Vgl. auch L. FUCHS: *Mikrochem.* **10**, 456 (1932).

² Heute sind Waagen mit Fernrohr- oder Lupenablesung von sämtlichen Firmen erhältlich.

4. Die aperiodische, mikrochemische Waage von W. KUHLMANN.

Sie behält die Form der unter 1. beschriebenen mikrochemischen Waage bei. Das Gleichgewicht wird zuerst mit Gewichten, dann mit dem 5 mg-Reiter bis auf 0,1 mg auf dem Reiterlineal hergestellt. Die Ablesung der 0,01 und 0,001 mg geschieht jetzt direkt an der linken und rechten, in je 100 Teile geteilten Skala im Fernrohr, und zwar ist 1 Teilstrich = 0,001 mg, 10 Teilstriche also 0,01 mg. Der wesentliche Unterschied gegenüber der unter 1. beschriebenen Waage liegt bei diesem Instrument darin, daß hier nicht der Umkehrpunkt des schwingenden Balkens, sondern seine jeweilige Ruhelage bestimmt wird. Durch eine sehr leicht ein- und auszuschaltende Bremsvorrichtung gelingt es, auch an der stark schwingenden Waage die Bewegung so zu hemmen, daß in der Gleichgewichtslage in kürzester Zeit Stillstand erfolgt. Das Wesentliche dieser Bremsvorrichtung besteht in einem kleinen, kurzen Waagebalken, der ein Übergewicht von 1 mg besitzt. Mit diesem wird ein plangeschliffenes Achatplättchen gegen einen hochpolierten Rotationskörper ange-drückt, der am Balken so angebracht ist, daß seine Achse in die Richtung der Mittelschneide fällt.

Das Fernrohr ist in sehr bequemer Lage für den Beobachter oben in der Mitte des Waagengehäuses angebracht, und zwar ist es geteilt, so daß es den Gebrauch des Vorderschiebers in keiner Weise behindert. Durch Einschaltung zweier Prismen ist der Lichtweg außerordentlich verlängert und dadurch eine starke Vergrößerung des Zeigerausschlages erzielt worden. Deshalb können hier sehr kleine Ausschlagswinkel abgelesen werden, was allerdings eine besonders erschütterungsfreie Aufstellung der Waage erforderlich macht.

Die Wägung selbst vollzieht sich sehr einfach: zuerst stellt man durch Auflegen von Gewichten und Verschieben des 5 mg-Reiters in der gewohnten Weise das Gleichgewicht der Waage bis auf eine Genauigkeit von 0,1 mg her, wobei das Spiel der Zeigerspitze vor einer Millimeterskala beobachtet wird. Dabei entspricht 1 mm = 0,1 mg. Hierauf arretiert man die Waage, läßt den Bremshebel durch Freihängenlassen des Seitengewichtes wirken und löst dann die Arretierung wieder. Im Fernrohr sieht man nun die Marke sich in Bewegung setzen und bald in einer neuen Ruhelage oder aber in deren Nähe zum Stillstand kommen. Wenn man dann das Seitengewicht hebt und dadurch die Bremsung ausschaltet, beginnt die Marke

neuerlich wenige Striche zu wandern, um nach wiederholtem Ein- und Ausschalten der Bremse bald vollständig zur Ruhe zu kommen.

Aus dem Dargelegten geht hervor, daß das Arbeiten mit dieser Waage vom Üblichen wesentlich abweicht und einige Übung erfordert. Dann aber ist diese Waage für gewisse Wägungen besonders bequem, z. B. für das Einwägen der Substanz ins Schiffchen, für das Wägen von Absorptionsapparaten, Halogenfilterröhrchen usw., weil man an dem Gang der Lichtlinie im Fernrohr mühelos erkennt, wann der Temperatenausgleich zwischen dem Objekt und der Luft im Waagennern erfolgt ist. Vielfältige solche Versuche haben gezeigt, daß die schon in der ersten Auflage dieses Buches angeführten Wartezeiten immer wieder ihre Bestätigung finden. Die ursprüngliche Hoffnung, mit dieser Waage die Genauigkeit der Wägung um eine Zehnerpotenz gegenüber der früher beschriebenen zu übertreffen, ist leider nicht in Erfüllung gegangen. Trotz ihres großen Vorzuges, der für manchen darin besteht, daß er nur die Lage einer ruhenden Lichtlinie und nicht die Umkehrpunkte einer rasch schwingenden Waage abzulesen hat, wird das an erster Stelle beschriebene Modell nach wie vor das Instrument der Wahl bleiben.

5. Die ultra-mikrochemischen Waagen.

Für die PREGLSche Mikromethodik besteht keine Notwendigkeit, die Wägungen mit größerer Genauigkeit als $\pm 1 \gamma$ durchzuführen, solange die Differenzen zwischen den zu wägenden Objekten (Absorptionsapparate der CH-Bestimmung) und Einwaage noch verhältnismäßig groß sind. Bei höchster Verfeinerung (Einwaagen von 1 mg) besteht aber, z. B. bei Wägungen von leichten Apparaten (Rückstandbestimmungen, Elektrolysen), das berechtigte Verlangen nach einem um eine Zehnerpotenz genaueren Instrument, an dem also die Tausendstel Milligramme nicht geschätzt, sondern (wie früher die Hundertstel) abgelesen und erst $0,1 \gamma$ geschätzt werden.

Die von E. SCHWARZ-BERGMAMPF¹ an einem Horizontalmikroskop gemessenen Abstanddifferenzen zwischen den einzelnen Kerben einer KUHLMANN-Waage betragen bis zu 0,006 mm. Dies bedingt bei einem Kerbenabstand von 0,7 mm im schlechtesten Falle einen Wägefehler von 1%. Während bei den gewöhnlichen mikrochemischen Waagen diese Abweichung innerhalb der Schätzgenauigkeit

¹ SCHWARZ-BERGMAMPF, E.: Z. anal. Chem. **69**, 321 (1926).

liegt, würde sie das Wägeergebnis einer Ultra-Mikrowaage mit einer Unsicherheit von 10% behaften.

Ganz anders wird es, wenn man bei gleichbleibendem Kerbenabstand (1 mm) an Stelle des 5 mg-Reiters einen 0,5 mg-Reiter verwendet. Der Sitzfehler beträgt zwar wieder 1%, aber auf den 0,5 mg-Reiter bezogen, sind dies nur noch $0,0001 \text{ mg} = 0,1 \gamma$.

Nach diesem Prinzip hat W. KUHLMANN eine ultra-mikrochemische Waage mit zwei Reiterlinealen in den Handel gebracht. Unter Einhalten verschiedener Vorsichtsmaßnahmen gelang es C. WEYGAND¹, mit dieser Waage Rückstandbestimmungen an Substanzen mit weniger als 1 mg Einwaage mit einer Genauigkeit von $\frac{1}{4} \gamma$ auszuführen.

Neben den üblichen gleicharmigen Waagen gibt es noch bedeutend empfindlichere Instrumente, für die aber zufolge ihrer geringen Belastungsmöglichkeit bei den nachfolgend beschriebenen Methoden kaum ein Bedürfnis vorliegt, solange die zu wägenden Objekte noch relativ schwer im Vergleich zur angewandten Substanzmenge sind. Äußerst feine Waagen, die bei einer Maximalbelastung bis zu 0,3 g Gewichtsunterschiede von $0,0001 \text{ mg} = 0,1 \gamma$ anzeigen, hat F. EMICH² ausführlich beschrieben.

In den letzten Jahren konnte E. WIESENBERGER³ im Laboratorium von F. EMICH die elektrometrische Kompensationswaage von KNUT ANGSTRÖM in hohem Maße verfeinern und in kleinen Platinschälchen Rückstandbestimmungen und Elektrolysen nach dem Gammaverfahren mit großer Genauigkeit ausführen.

b) Das Wägen mit der mikrochemischen Waage.

Es empfiehlt sich, die Ausschläge (den Mittelstrich der Skala als Nullpunkt gerechnet) so zu zählen, daß man den 10. Teil eines Skalenteilstriches als Einheit betrachtet und demzufolge einen Ausschlag des Zeigers nach rechts um 2,7 Teilstriche mit „27 rechts“ und einen darauffolgenden Ausschlag um 3,4 Teilstriche nach links mit „34 links“ bezeichnet. Die Ausschlagsdifferenz beträgt in diesem Falle „7 links“, d. h. von dem Gewicht, welches sich auf der rechten Waagschale befindet, vermehrt um das Gewicht der Reiterbelastung,

¹ WEYGAND, C.: Quantitative analytische Mikromethoden der organischen Chemie. Leipzig: Akademische Verlags-Gesellschaft m. b. H. 1931.

² EMICH, F.: ABDERHALDEN, Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, Abt. I, Teil 3, S. 183.

³ WIESENBERGER, E.: Mikrochem. 10, 10 (1932).

sind 0,007 mg abzuziehen. Wären die beobachteten Ausschläge „39 rechts“ und „30 links“, so würde die Ausschlagsdifferenz „9 rechts“ betragen, d. h. zu dem auf der rechten Waagschale befindlichen und dem durch die Reiterstellung bedingten Gewicht wären 0,009 mg zuzuzählen.

Nicht immer beträgt die Empfindlichkeit der Waage genau 100; auch wirkt sich die Ermüdung der Waage bei größeren Ausschlägen mehr aus als bei kleineren. Man mache es sich daher zur Regel, den Zeiger nicht über 6 Teilstriche schwingen zu lassen und niemals größere Differenzen als 50 Einheiten abzulesen. Bei größeren Ausschlagsdifferenzen ist der Reiter in die nächste Kerbe zu versetzen. Schwingt die Waage zu weit aus, so ist sie beim Durchschwingen des Zeigers durch die Nullage vorsichtig zu arretieren und durch langsames Lösen der Arretierung erneut in Schwingung zu bringen.

Es ist weiter empfehlenswert, die Differenz zweier aufeinanderfolgender Schwingungen nicht im Kopfe auszurechnen, sondern die Ausschläge selbst zu notieren. Durch das Mitrechnen wird mancher von der Beobachtung der Schwingungen abgelenkt, mancher neigt auch beim Abschätzen aufeinanderfolgender Schwingungen zu sehr dazu, subjektiv dieselben Differenzen zu finden. Da die Differenzen der einzelnen ganzen Schwingungen nur sehr geringe und regelmäßige Abnahmen des Ausschlages aufweisen, ist ein Vergleich mit den zu Papier gebrachten Schwingungsdifferenzen objektiver als die Kopfrechnung.

Die angegebene Art der Schwingungsbeobachtung ermöglicht es jederzeit, ein Wägungsergebnis auf seine Richtigkeit zu prüfen; denn eine Ausschlagsdifferenz nach rechts ist zum Gewicht zu addieren, eine Differenz nach links zu subtrahieren. Verrücken wir demnach den Reiter, wenn die Ausschlagsdifferenz positiv war, um einen Zahn nach rechts, so wird sich hernach eine negative (linksseitige) Differenz ergeben. Diese muß, zur früher beobachteten (positiven) Ausschlagsdifferenz addiert, den Wert von 100 ergeben, wenn die Waage die Empfindlichkeit 100 besitzt. Dies ist auch der Weg, wie man sich von der richtig eingestellten Empfindlichkeit der unbelasteten und maximal belasteten Waage mit Leichtigkeit überzeugen kann.

1. Das Aufstellen der Waage.

Von ganz besonderer Wichtigkeit ist die zweckmäßige Aufstellung der Waage. Gut haben sich Marmorplatten (3—4 cm dick) bewährt, die auf Eisenträgern ruhen, welche in die Wand einmontiert sind.

Zwischen Marmorplatte und Eisenträgern wird Bleiblech eingelegt. Die Füße der Waage befinden sich außerdem noch in Stoßdämpfern mit Gummischeiben, die zur Waage mitgeliefert werden.

Namentlich bei Betonbauten pflanzen sich Erschütterungen durch Maschinen oder Zentrifugen im ganzen Mauerwerk fort, von wo sie durch Eisenträger auf die Waagen übertragen werden. Vollständig vermieden werden solche Störungen durch einen von der Mauer abstehenden Wägetisch, dessen Beine aus zwei schweren Betonplatten (mit gemauerten Sockeln) von 25 cm Breite und der Tiefe der Tischplatte (60 cm) bestehen. Zwischen dem Fußboden und dem Sockel, wie auch zwischen Marmorplatte und Trägern befinden sich mehrere 1,5—2 mm starke Bleibleche. Durch diesen Bau des Wägetisches sind die Waagen vor Erschütterungen jeder Art ganz ausgezeichnet geschützt. Vielfach werden von Isolierungsfirmen statt der Bleibleche Kork- oder Gummieinlagen empfohlen. Davon ist entschieden abzuraten, denn an Stelle einer erschütterungsträgen, auf Druck unempfindlichen Tischplatte hätten wir dann eine solche, die auf jeden Druck reagiert (Experimentieren) und z. B. bei einseitiger Belastung (durch Exsiccatoren) Nullpunktsänderungen an der Waage hervorriefe.

Oft wichtiger als die erschütterungsfreie Aufstellung ist die richtige Wahl des Ortes, an dem die Waage aufgestellt werden soll; sie muß mit besonderer Rücksicht auf Beleuchtung und Beheizung des betreffenden Raumes getroffen werden. Während die mikrochemische Waage durch vorüberfahrende Wagen der Straßenbahn meist gar nicht oder kaum beeinflußt wird, ist sie gegen Luftströmungen, die in ihrem Gehäuse ausgelöst werden, sehr empfindlich. Es ist daher zweckwidrig, die Waage vor einer Wand aufzustellen, in der Heizrohre verlaufen. Man darf sie auch nicht neben einem Ofen (Heizkörper) aufstellen. Am besten ist die dem Heizkörper gegenüberliegende Wand. Die Waage soll nie von einem Sonnenstrahl getroffen werden, und man beachte auch, daß sich die Lichtquelle zu ihrer Beleuchtung nicht seitlich in unmittelbarer Nähe befindet. Alle genannten Einflüsse bedingen Nullpunktsverschiebungen, die, wenn sie geringfügig sind und zu einem bleibenden Werte führen, wie z. B. der Übergang von Tageslicht zu künstlicher Beleuchtung, die Genauigkeit der Wägungen nicht beeinträchtigen, weil man sie kennt. Zur künstlichen Beleuchtung der Waagen eignen sich am besten matte Glühlampen, die 85 cm über der Tischplatte mitten über der Waage angebracht sind. Hat man

keinen so günstigen Ort für die Aufstellung der Waage ausfindig gemacht, um von Nullpunktverschiebungen vollständig unabhängig zu sein, so muß namentlich beim Trocknen von Substanzen, das sich auf Stunden und Tage erstrecken kann, darauf Rücksicht genommen werden.

Auch in Wägeräumen, die allen vorher erwähnten Anforderungen Rechnung tragen, ist eine größere oder kleinere Änderung des Nullpunktes im Laufe eines Arbeitstages zu beobachten. Alle mikrochemischen Waagen sind in ihrer Nullpunktlage von der Temperatur abhängig. Da es nur in den seltensten Fällen möglich sein wird, die Temperatur des Wägeraumes auf $\pm 0,5^{\circ}$ konstant zu halten, muß allen Wägungen, die sich über längere Zeit als 1 Stunde erstrecken, eine Bestimmung des Nullpunktes folgen:

1. Die Nullpunktverschiebung ist die Anzahl Tausendstel Milligramm, um die die unbelastete Waage bei der zweiten Prüfung anders einspielt als bei der ersten. Sie ist positiv, wenn die Wanderung von links nach rechts erfolgt ist, im entgegengesetzten Falle negativ.

2. Man findet das wahre Gewicht, indem man die Nullpunktverschiebung mit entgegengesetztem Vorzeichen zuzählt; d. h. eine positive Nullpunktverschiebung muß vom ermittelten Gewicht des Objektes abgezogen, eine negative hingegen zugezählt werden.

Von dem Einfluß der Luftströmungen im Innern des Waagengehäuses kann man sich mit Leichtigkeit durch zwei Experimente überzeugen: 1. Legt man in die Nähe der linken Waagschale einen nur um wenige Grade höher oder tiefer temperierten Körper, etwa einen Kupferblock, so wird man im ersten Falle eine Nullpunktverschiebung nach links, im andern Falle eine Nullpunktverschiebung nach rechts in kurzer Zeit wahrnehmen können. Die Rückwanderung des Nullpunktes erfolgt nach Entfernung der Kupfermasse bis zur Erreichung der ursprünglichen Lage. 2. Das Berühren der Seitentüren der geschlossenen Waage mit der flachen Hand hat eine Nullpunktverschiebung zur Hand zur Folge. Anschließendes Öffnen des Schiebers und der beiden Seitentüren führt wieder die ursprüngliche Nullpunktlage herbei. Daraus folgt, daß man während der Wägung außer dem zu wägenden Körper in das Waageninnere keinen bis zu diesem Zeitpunkt außerhalb des Waagengehäuses aufbewahrten Gegenstand (Gewichtspinzette, Kupferblock u. a.) hineinbringen und darin liegenlassen soll; andererseits aber, daß man Objekte, welche beim Wägen stets notwendig gebraucht werden

(Gewichte, Taragewichte, Tarafläschchen sowie den zu ihrer Füllung notwendigen Schrotvorrat), dauernd im Waagengehäuse verwahren soll, wo sie überdies am besten vor Staub geschützt sind.

Seit der allgemeinen Einführung der Tarawägung im Jahre 1912 werden von den der mikrochemischen Waage beigegebenen Gewichten nur wenige benützt, nämlich das 1 g-, 0,5 g-, 50 mg-, die zwei 20- und das 10 mg-Gewicht. Diese müssen zeitweise auf ihre Richtigkeit geprüft werden, denn merkwürdigerweise werden sie nach jahrelangem Gebrauch etwas schwerer. Abpinseln, Abwaschen mit Wasser und Alkohol und endlich vorsichtiges Polieren auf Tuch oder im äußersten Falle auf rauhem Papier bringen sie wieder auf die erforderliche genaue Gewichtsübereinstimmung mit dem Reiter. Auch der Reiter, der früher aus dünnem Platindraht hergestellt wurde, wird im Laufe der Zeit schwerer und verfärbt sich stark; dann findet man die kleinen Gewichte scheinbar leichter. Solche Reiter können durch vorsichtiges Baden in verdünnter Cyankaliumlösung und sanftes Abreiben zwischen den Fingerbeeren wieder in Übereinstimmung mit dem 10 mg-Gewicht gebracht werden. In neuerer Zeit stellt W. KUHLMANN die 5 mg-Reiter aus Aluminiumdraht her. Diese haben ein größeres Volumen, verfärben sich etwas weniger leicht und bleiben im allgemeinen gut in Übereinstimmung mit den übrigen Gewichten. Besonders aber Goldreiter, wie sie den BUNGE-Waagen beigegeben sind, halten ihr Gewicht durch Jahre konstant. Die später auftretenden geringen Gewichtszunahmen werden leicht durch Waschen wie oben und, wenn nötig, durch Polieren auf Papier entfernt. Nur selten beobachtet man eine Verminderung des Gewichtes. In solchen Fällen bestellt man einen neuen Reiter, der heute sehr billig zu erhalten ist, und prüft ihn genauestens gegen den Gewichtssatz.

Dazu wird zuerst das Einschwingen (Nullpunkt) der Waage mit dem Reiter in Kerbe 0 bestimmt. Zur Prüfung gegen das 10 mg-Gewicht bringt man dieses auf die linke Waagschale und den Reiter in Kerbe 100. Indem man den Reiter in der gleichen Kerbe läßt und das 10 mg-Gewicht auf die rechte Waagschale legt, kontrolliert man die auf die linke Schale gebrachten 20 mg-Gewichte nacheinander. Dann legt man auf die linke Waagschale das 50 mg-Gewicht und prüft es gegen die beiden 20 mg-Gewichte auf der rechten Waagschale und den Reiter in Kerbe 100.

Die Gewichte werden am besten in einem flachen, niedrigen Schälchen, dessen Boden mit schwarzem Samt bedeckt ist, in der

Waage aufbewahrt. Aus dem früher genannten Grund verweile man mit der Hand nicht länger an der Waage, als man unbedingt zum Lösen oder Schließen ihrer Arretierung braucht, und mache es sich zum Grundsatz, vor Beginn jeder Reihe von Wägungen die Waage geöffnet stehen zu lassen, damit ein völliger Ausgleich etwa vorhandener Temperatur- und Feuchtigkeitsdifferenzen zwischen ihrem Innern und dem Wägezimmer eintritt. Man bezeichnet das schon lange als „Klimaausgleich“.

Im Jahre 1926 hat E. SCHWARZ-BERGMAMPF¹ bei F. EMICH Versuche über die Vorsichtsmaßregeln bei Wägungen angestellt und hat dabei wertvolle zahlenmäßige Feststellungen über die Fehler machen können, die entstehen, wenn die Temperatur der zu wägenden Körper von der des Wägeraumes differiert, oder wenn zwei zeitlich auseinanderliegende Wägungen bei verschiedener Temperatur des Wägeraumes ausgeführt werden, oder wenn der Reiter um bestimmte Winkelgrade von der Vertikalen abweicht. Nach seinen Beobachtungen gibt eine möglichst konstante Temperatur des Wägezimmers, dessen Tagesschwankungen unter 1° C liegen, die Gewähr für die Konstanz des Nullpunktes. Diese Feststellungen bestätigen die Wägungsnormen, die schon vor 20 Jahren erkannt und in der ersten Auflage dieses Buches als unerlässlich hingestellt wurden.

Von größter Wichtigkeit für die Leistungen jeder Waage ist es, die ihr beiliegende Anleitung zur Aufstellung aufs genaueste zu befolgen, denn gerade beim Auspacken und Neuaufstellen fügt ihr der stürmische Anfänger am leichtesten schwere Schäden zu.

2. Das Reinigen der Waage.

Von Zeit zu Zeit ist es erforderlich, die Waage einer gründlichen Reinigung zu unterziehen; insbesondere dann, wenn die Arretierkontakte kleben und der Zeiger (Balken) bei Lösung der Arretierung nach einer Seite hin „mitgenommen“ wird. Unsauberes Arbeiten beim Aufstellen einer neuangekommenen Waage kann die Ursache dieser Erscheinung auf lange Zeit hinaus bilden.

Man öffnet die Türen, entfernt den Schieber und nimmt 1. die Schalen, 2. die Gehänge und 3. den Balken ab. Man legt diese Teile zweckmäßig auf den abgenommenen Schieber in richtiger Reihenfolge hin und reinigt zuerst die Grundplatte mit feuchter Gaze, dann die Schalen und Gehänge mit fett- und säurefrei

¹ SCHWARZ-BERGMAMPF, E.: Z. anal. Chem. **69**, 321 (1926).

gewaschenem und gut getrocknetem Rehleder. Man pinselt das gezähnte Reiterlineal am Balken sorgfältig aus (Marderhaarpinsel) und reibt sämtliche Arretierungskontakte (am Balken, an den Gehängen, an der Arretierungsvorrichtung der Säule) mit trockenem Rehleder gründlich ab.

In einem Falle fast unbehebbar scheinenden „Klebens“ konnte F. PREGL sich schließlich damit helfen, daß er sowohl die Pfannen wie die halbkugeligen Kontakte mit einem Brei von geglühtem Federweiß und Alkohol bestrich und nach dem Trocknen das angetrocknete Federweiß mit Rehleder wegwischte.

Zum Schlusse reinigt man mit dem trockenen Rehleder die Schneiden des Balkens und die entsprechenden Auflagen, am besten unter Kontrolle mit einer Uhrmacherlupe, die sich überhaupt für das Montieren der Waage und für andere Arbeiten als unentbehrliches Instrument stets in der Tasche jedes Mikroanalytikers befinden sollte. Dann wird die Waage wieder zusammengesetzt und geprüft, ob sich ihr Nullpunkt verschoben hat. Dies ist immer der Fall, wenn man die Fahne berührt hat. Ist die Nullpunktverschiebung groß, so wird sie mittels des Rädchens an der Fahne annähernd korrigiert. Das Anfassen des Rädchens mit den Fingern hat eine neuerliche, länger nachwirkende Nullpunktverschiebung zur Folge. Es ist daher für die Korrektur kleinerer Abweichungen besonders zu empfehlen, das Rädchen mit einer Pinzette anzufassen, um eine Erwärmung der Fahne völlig zu vermeiden¹. Die letzte Feineinstellung des Nullpunktes, wobei es sich um die Korrektur von nur 0,01—0,02 mg handelt, erfolgt am besten mit den beiden Stell-schrauben des Gehäuses.

Feinste Härchen (Fäserchen) unter der Mittelschneide oder unter einer Gehängeschneide und an der Zeigerspitze können durch Bremsung der schwingenden Waage sehr lästig werden. Die Auf-findung und Beseitigung solcher Übelstände gelingt dem Un-erfahrenen kaum, wenn er nicht besonders darauf achtet.

Während die Nullpunktslage der Waage beim Auseinander-nehmen und Reinigen in der Regel eine Änderung erfährt, weil es kaum zu vermeiden ist, die Fahne des Laufgewichtes zu berühren, wird durch die genannten Hantierungen, wenn sie nur halbwegs

¹ Seit einer Reihe von Jahren bringt W. KUHLMANN statt des erwähnten schweren Rädchens ein kleines Fähnchen mit leichten Flügeln an, das sich ohne Schwierigkeit mit der offenen Pinzette drehen läßt, so daß die Nullpunktseinstellung mit größter Leichtigkeit ohne Erwärmung durchgeführt werden kann. P. BUNGE rüstet die Waagen mit einer Vorrichtung aus, die es gestattet, die Flügelschraube mittels einer gegabelten Verschiebungsstange von außen zu verstellen.

sorgfältig vorgenommen werden, die Empfindlichkeit niemals geändert. Die beiden vertikal beweglichen Gegenschrauben, die als Laufgewichte zur Einstellung der richtigen Empfindlichkeit dienen, sind so fest angezogen, daß ihre Lage bei einiger Sorgfalt überhaupt nicht geändert werden kann, seit F. PREGL die Anregung gegeben hat, die Fahne für die Nullpunktseinstellung nicht mehr zwischen diesen beiden Gegenschrauben einzuklemmen, sondern unabhängig davon am Balken anzubringen. Von wirklichen Empfindlichkeitsänderungen, wie sie nur durch schwere Insulte herbeigeführt werden können, sind aber solche wohl zu unterscheiden, die durch längere Erwärmung der Vertikalschrauben mit den Fingern bedingt sind.

3. Trieren.

Für die Wägung von Objekten, die immer wieder zur Verwendung kommen (Schiffchen bei der Kohlenstoffbestimmung, Platintiegel,

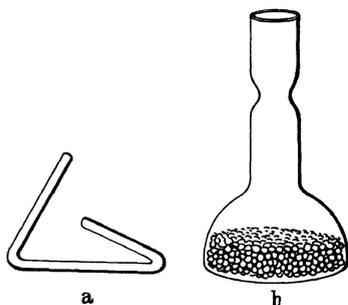


Abb. 5. a Aluminiumtara für Schiffchen. b Tarafläschchen mit Schrot. (Natürliche Größe.)

Neubauertiegel, Filterröhrchen, Absorptionsapparate), empfiehlt es sich, passende Taren anzufertigen. Solche sind in technischen Laboratorien schon lange in Gebrauch. Für das Platinschiffchen bereitet man sich eine Tara aus 2 mm dickem Aluminiumdraht (Abb. 5a), der zweimal so abgebogen wird, daß seine drei Teile drei Kanten eines Tetraeders entsprechen. Diese Tara wird so zugefeilt, daß bei aufgelegtem Schiffchen und aufgelegter Tara der

Reiter in die Umgebung des ersten Milligramms zu sitzen kommt. Dadurch wird die Substanzwägung ohne Zuhilfenahme von Gewichten, also nur mit Hilfe des Reiters, ermöglicht.

Um nicht vor den Wägungen die passende Tara lange suchen zu müssen, stanzt man in die Tara die Nummer des Handexsiccators ein, in dem das Schiffchen immer aufbewahrt wird.

Sehr bequem sind kleine Taren aus feinem Aluminiumdraht von etwa 5 mg Gewicht, weil sie es, wenn der Reiter über die Kerbe 50 zu sitzen kommt, rasch ermöglichen, nach Erhöhen der Tara um das Gewicht des Aluminiumdrahtes, den Reiter innerhalb der ersten Milligramme des Reiterlineals zu versetzen.

Für schwerere Objekte (Absorptionsapparate und Filterröhrchen) verwendet man vorteilhaft dünnwandige Glasfläschchen

(Abb. 5b), die von W. KUHLMANN und P. HAACK, mit fortlaufenden Ziffern numeriert, bezogen werden können. Für jeden der genannten Apparate wird ein besonderes Tarafläschchen durch Füllung mit der entsprechenden Menge kleinen Bleischrotes (sog. Vogel-dunst-Schrot Nr. 15) hergestellt.

Es empfiehlt sich, bei der Herstellung einer solchen Tara das Fläschchen auf der rechten Waagschale zuerst mit gröberem Schrot zu beschicken und daneben ein 50- oder 100 mg-Gewicht zu legen. Sobald die Waage nach links ausschlägt, ersetzt man die Gewichte durch feinere Schrotkörner, bis die Waage wieder nach links ausschlägt; man entfernt dann ein Schrotkorn von der Waagschale und prüft, ob der Reiter über die Zahl 5 hinausgebracht werden muß. Ist das der Fall, so legt man ein kleineres Schrotkorn auf die rechte Waagschale; ist der Ausschlag noch positiv, so bringt man das Schrotkorn in das Fläschchen. Auf diese Weise kommt man am raschesten zum Ziele, und die kleine Arbeit, die die Bereitung einer entsprechenden Tara verursacht, lohnt sich reichlich bei allen späteren Wägungen.

In der letzten Zeit ist man allgemein dazu übergegangen, statt der Stickstoff-Wägeröhrchen mit Aluminiumgriff solche mit kurzem oder langem Glasstiel für sämtliche Einwaagen zu verwenden; ausgenommen davon sind Wägungen in Schiffchen und Kapillaren. Die Glas-Wägeröhrchen (Abb. 24a, b) werden so hergestellt, daß ihr Gewicht nur einige Zehntel Milligramme über 0,5 g oder 1 g beträgt. Zur Wägung wird dann ausschließlich der Reiter benötigt und Raum in der Waage gespart, da als Tara die Gewichte von 500 mg und 1 g des Gewichtsatzes benützt werden.

A. Die Bestimmung der Elemente.

I. Die Kohlenstoff-Wasserstoff-Bestimmung. Methode von F. PREGL.

1. Geschichtliches und Grundlagen der Methode.

Diese von F. PREGL 1910 in Angriff genommene wichtigste Mikromethode hat durch ihren Begründer bis zum Jahre 1916 mannigfache Änderungen und entscheidende Wendungen erfahren. Ursprünglich wurden die aus den Absorptionsapparaten austretenden Gase in einem Quecksilbergasometer gesammelt und noch einmal durch die glühende Rohrfüllung geschickt. Diese Umständlichkeit konnte später durch längere Rohre und besonders durch eine wirksamere Oxydationsschicht vermieden werden.

Die Erfahrungen, die beim Arbeiten mit dem Quecksilbergasometer gesammelt wurden, gaben Aufschluß über die Wichtigkeit der Druck- und Geschwindigkeitsverhältnisse in der ganzen Apparatur und besonders im Bereiche der Absorptionsapparate für das Endergebnis. Die richtigen dafür erforderlichen Bedingungen mit Sicherheit einzuhalten, wurde durch das Zusammenwirken von Druckregler, Bremspfropf und MARIOTTEScher Flasche in ganz ausgezeichnete Weise ermöglicht. Aus zahlreichen mühevollen Verbrennungen von halogen-, stickstoff-, schwefel- und arsenhaltigen Substanzen entwickelte F. PREGL die sog. „Universalfüllung“, die aus Kupferoxyd-Bleichromat, Bleisuperoxyd und metallischem Silber besteht; diese Füllung gestattet uns heute, jede beliebige Substanz korrekt zu verbrennen. Es hat sich nämlich gezeigt, daß das Bleisuperoxyd trotz mancher unangenehmen Eigenschaften ein absolut verläßliches Mittel für die Zerlegung höherer Oxyde des Stickstoffs darstellt. Halogene und Schwefel werden schon vorher von metallischem Silber und Bleichromat zurückgehalten.

Die einzigartige Leistung, die in der Durchbildung dieser Methode zur Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs in kleinsten Mengen organischer Substanzen besteht, konnte nur dadurch zustande kommen, daß jede einzelne Bedingung, jede in den Kreis der

Betrachtungen gezeigte Abänderung immer wieder durch eine große Zahl blinder Versuche und durch Analysen bekannter Substanzen geprüft wurde, so daß schließlich ein Verfahren zustande kam, das an Genauigkeit und Sicherheit noch heute unübertroffen ist: eine Analysenmethode, ohne die man sich die gewaltigen Fortschritte namentlich der physiologischen Chemie in den beiden letzten Jahrzehnten gar nicht vorstellen könnte.

Seit dem Bekanntwerden der F. PREGLSchen Methode (1912) ist bereits eine große Zahl von Arbeiten seiner Schüler und anderer Autoren erschienen, die vorübergehend auftretende Störungen oder auch solche, die sich auf längere Zeit erstrecken („Pestperioden“), ausführlich behandeln. Besonders eingehende und sorgfältige Studien über Fehlerquellen, mit denen entweder unter Umständen dauernd oder nur zeitweise zu rechnen ist, sind seit dem Erscheinen der 3. Auflage dieses Buches, vor allem von J. LINDNER¹, M. BOETIUS², A. FRIEDRICH³ und B. FLASCHENTRÄGER⁴ angestellt worden. Diese Autoren haben für fast alle derartige Vorgänge und Erscheinungen zahlenmäßige Angaben gesammelt, auf Grund deren man ihren Einfluß auf das Gesamtergebnis berechnen und daraus ersehen kann, ob eine Fehlerquelle zu berücksichtigen oder zu vernachlässigen ist.

Wer die im folgenden zu beschreibenden Grundsätze und Hinweise genauestens beachtet, wird alle drei Gruppen von Fehlerquellen, die M. BOETIUS aufgestellt hat:

1. Fehler der Apparatur,
2. ungenügende Reinheit der Reagenzien und Unzulänglichkeit der Hilfsstoffe,
3. unrichtige Handhabung der Apparatur

auf jeden Fall bei einiger Übung und Erfahrung auf ein Mindestmaß, das innerhalb der Analysengenauigkeit von $\pm 0,3\%$ C und $\pm 0,3\%$ H liegt, herabdrücken können und mit B. FLASCHENTRÄGER zu der Überzeugung kommen, daß die Mikroanalyse nicht immer wieder neu erfunden zu werden braucht.

¹ LINDNER, J.: Ber. dtsh. chem. Ges. **59**, 2561, 2806 (1926); **63**, 949, 1123, 1396, 1672 (1930).

² BOETIUS, M.: Über die Fehlerquellen bei der mikroanalytischen Bestimmung des Kohlen- und Wasserstoffes nach der Methode von F. PREGL.

³ FRIEDRICH, A.: Z. angew. Chem. **36**, 481 (1923).

⁴ FLASCHENTRÄGER, B.: Z. angew. Chem. **39**, 717 (1926).

Im Kaiser-Wilhelm-Institut Heidelberg lag bis heute noch keine Veranlassung vor, die PREGLSche Methode im Prinzip in irgendeiner Richtung abzuändern oder sie durch eine andere zu ersetzen. Sie hat auch nach tage- und wochenlangen Unterbrechungen niemals nennenswerte Störungen gezeigt, so daß man je Sicherheit und Vertrauen hätte verlieren können. Es ist mir ein Bedürfnis, hier mitzuteilen, daß ich etwa bei einem halben Zehntausend verschiedenster Substanzen noch keine antraf, die nicht mit der verlangten Genauigkeit von $\pm 0,2\%$ im Kohlenstoff und Wasserstoff zu analysieren war.

In diesem Zusammenhange sei noch erwähnt, daß das F. PREGLSche Prinzip sich nach Mitteilung von Herrn O. LESCHHORN auch in der Halbmikromethode (Stickstoff 5–10 mg, Kohlenstoff und Wasserstoff 15–20 mg Einwaage) im Institut von Herrn Geheimrat Prof. Dr. H. FISCHER, München, so ausgezeichnet bewährt hat, daß es dort in den Unterrichtsbetrieb eingeführt wurde. Daraus ergibt sich auch der Vorteil, daß für den mit dem Prinzip der PREGLSchen Methodik Vertrauten der Schritt vom Halbmikro- zum Mikroverfahren im gegebenen Falle keine Mühe bereiten wird.

2. Sauerstoff und Luft (Reinigung der Gase).

Heute benutzt man fast allgemein reinen, aus flüssiger Luft hergestellten Sauerstoff, den man entweder aus Stahlflaschen (Bomben) direkt oder nach Abfüllen aus Gasometern (Flaschen) entnimmt. Gasometer, welche die Gase unter stets gleichbleibendem Druck abgeben, sind von H. O. HOHL¹ und J. LINDNER² angegeben worden.

Die Luft, von der für eine Analyse etwa 80 ccm durch die Apparatur und die Absorptionsapparate geschickt werden, muß unbedingt frei von Kohlensäure und organischen Anteilen sein. Für die Befreiung von Kohlensäure genügt im allgemeinen das Durchleiten durch das U-Rohr mit Blasenähler. Den in der Laboratoriumsluft mehr oder weniger enthaltenen organischen Dämpfen entgeht man, wenn man die Gasometer im Freien füllt oder reine Luft von außen einsaugt. Stehen jedoch Gasometer längere Zeit im Laboratorium, so können organische Lösungsmitteldämpfe von der Absperrflüssigkeit teilweise absorbiert werden und gelangen mit dieser in die Gasometer und schließlich in die Apparatur.

¹ HOHL, H. O.: Mikrochem. **13**, 189 (1933).

² LINDNER, J.: Mikrochem. **13**, 313 (1933).

Diese freilich nur geringe Fehlerquelle kann man vermeiden, wenn Sauerstoff und Luft direkt aus den Bomben mittels eines Reduzier- (Nadel-) Ventils¹ den Druckreglern zugeführt werden. Die Luft soll nicht aus flüssiger Luft gewonnen sein, sondern aus reiner Atmosphärenluft durch Kompression auf 160–180 atm.

Die direkte Entnahme der Gase aus Stahlflaschen hat sich am Kaiser-Wilhelm-Institut seit Jahren bewährt.² Mit einer 3 l-Bombe kommt man bei täglicher Verwendung über 1 Jahr aus; außerdem hat man stets genau gleiche Gase zur Verfügung und die Anschaffungskosten sind geringer als für Gasometer von konstantem Druck.

Neue Bombengase müssen in einem Blindversuch (S. 75) auf ihre Eignung geprüft werden. Die Gase sind einwandfrei, wenn im Blindversuch das Chlorcalciumrohr eine Gewichtszunahme von weniger als 0,05 mg und das Natronkalkrohr von nicht mehr als 0,02 mg zeigt.

Sollte man nicht in den Besitz von einwandfreien Gasen (auch in Stahlflaschen) gelangen können, z. B. wenn die Luftgasometer in Fabrikhöfen gefüllt werden müssen, so können im Blindversuch Gewichtszunahmen der Absorptionsapparate auftreten. In solchen Fällen müssen die Gase, bevor sie in das Verbrennungsrohr gelangen, von kohlenstoff-wasserstoffhaltigen Dämpfen befreit werden, wozu das „Katalysator-Röhrchen“ (Abb. 6) von F. BÖCK und K. BEAUCOURT³ zwischen den Dreiweghahn und den Blasenähler einzuschalten ist. Dieses besteht aus einem mit Platinasbest gefüllten Glasrohr, das auf 600° elektrisch erhitzt wird. An den Heizkörper ist eine Kühlvorrichtung angeschmolzen, die die Gase, bevor sie zur nächsten Gummiverbindung gelangen, auf Raumtemperatur abkühlt.

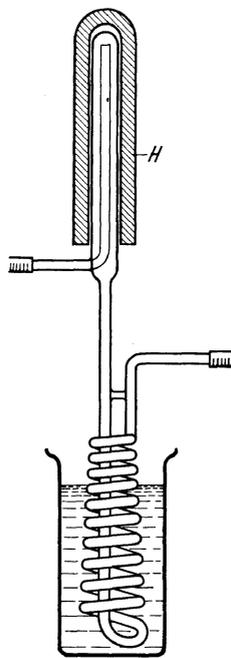


Abb. 6. Katalysatorröhrchen von F. BÖCK und K. BEAUCOURT. H Elektrischer Heizkörper.

¹ Zu beziehen von A. HOFER, Mülheim (Ruhr).

² Nach privater Mitteilung durch Herrn Dr. E. WIEDEMANN hat sich diese Art der Gasentnahme im Mikrolaboratorium der Chemischen Fabrik, vorm. Sandoz, Basel, gut bewährt.

³ BÖCK, F. und K. BEAUCOURT: Mikrochem. 6, 133 (1928).

Das dabei gebildete Wasser und die Kohlensäure werden im darauffolgenden U-Rohr zurückgehalten.

Das Katalysator-Röhrchen soll nur dann Anwendung finden, wenn man im Blindversuch die Gase als Ursache für Gewichtszunahmen erkannt hat; es soll nicht lediglich als Vorsichtsmaßnahme angeschlossen werden, da dadurch die Apparatur nur komplizierter wird und die Verbindungsstellen zu einem neuen Fehler Veranlassung geben können.

Die Verbindungsschläuche, die zur Verbindung aller Teile der Apparatur von den Stahlflaschen (Gasometern) bis zum Verbrennungsrohr benützt werden, sind von F. PREGL und später von F. BÖCK und K. BEAUCOURT¹, A. FRIEDRICH², J. LINDNER³ und M. BOETIUS⁴ eingehend untersucht worden. Als Fehlerquelle kommen sie heute bei sachgemäßer Vorbehandlung kaum in Frage. Fehlerhafte Gewichtszunahmen in Leerversuchen sind von F. PREGL nur bei nicht genügend „abgelagerten“, d. h. fabrikneuen Schläuchen, die noch organische Lösungsmittel abgeben und bei solchen, die zuvor von organischen Dämpfen (Leuchtgas) durchströmt wurden, festgestellt worden⁵. Die Schläuche wurden daher einer künstlichen Alterung unterzogen, indem im Trockenschrank (100—110^o) 1 Stunde lang Luft mit der Wasserstrahlpumpe durchgesaugt wurde. Diese Art der Vorbehandlung konnte nach Untersuchungen von A. FRIEDRICH⁶ nicht bei allen Gummiqualitäten mit Sicherheit angewandt werden; deshalb hat F. PREGL schon in der 3. Auflage dieses Buches die folgende „künstliche Alterung“ nach A. FRIEDRICH empfohlen:

Die neuen Kautschukschläuche von 3,5—4 mm Lumen und 1 bis 1,2 mm Wandstärke werden 2 Stunden in 40—50%iger Kalilauge im Wasserbad auf etwa 60^o erwärmt, sodann gründlich mit Wasser gespült und hierauf 2 Stunden mit Wasserdampf durchgeblasen. Hervorragende Schläuche (künstlich gealtert) können von der Firma P. H a a c k bezogen werden. Es ist zweckmäßig, die Schläuche der Apparatur wenigstens zweimal im Jahr auszudämpfen. Für

¹ BÖCK, F. und K. BEAUCOURT: Mikrochem. **6**, 133 (1928).

² FRIEDRICH, A.: Z. angew. Chem. **36**, 481 (1923).

³ LINDNER, J.: Ber. dtsch. chem. Ges. **60**, 124 (1927).

⁴ BOETIUS, M.: Die Fehlerquellen bei der mikroanalytischen Bestimmung von C und H nach der Methode von F. PREGL. Berlin: Verlag Chemie 1931.

⁵ Vgl. S. 20. Aufnahme organischer Dämpfe aus der Gasometersperrflüssigkeit.

⁶ FRIEDRICH, A.: Z. angew. Chem. **36**, 481 (1923).

alle etwa erforderlichen längeren Zuleitungen empfiehlt es sich, gut gereinigte Glas- (Blei-) Rohre zu verwenden.

3. Druckregler mit Präzisions-Quetschhahn und Dreiwegehahn.

Zur Regulierung von Gasströmen bediente man sich bisher fast ausschließlich entsprechend eingestellter Schrauben-Quetschhähne an den Schlauchleitungen. Mit zunehmender Verfeinerung der Methode war es aber dringend geboten, Sicherungsvorkehrungen zu finden, die auch bei unvorsichtiger Handhabung des Quetschhahnes unvorhergesehene Druck- und infolgedessen auch Geschwindigkeitssteigerungen unmöglich machen. Die schon frühzeitig (1912) gewonnene Erkenntnis, daß für das Gelingen einer Analyse eine minimale Berührungsdauer der zu verbrennenden Dämpfe mit den einzelnen Teilen der Rohrfüllung unerlässlich ist, bedingte eine Vorrichtung, die in gleichen Zeiten immer gleiche Mengen der zu verbrennenden Dämpfe den Querschnitt des glühenden Rohres passieren läßt.

In vollkommener Weise erfüllen dies die (auf einem Brett montierten) Druckregler *DR* (Abb. 7), welche im wesentlichen aus zwei Glockengasometern bestehen, von denen der eine für die Zufuhr der Luft, der andere für die Zufuhr von Sauerstoff bestimmt ist. Jeder besteht aus einer auf dem Brett befestigten 240 mm hohen und etwa 60 mm im äußeren Durchmesser messenden Glasflasche, die etwa bis $\frac{2}{3}$ der Höhe mit 5%iger Natronlauge gefüllt wird und deren Mündung mit einer übergestülpten Holzkappe versehen ist. Durch die zentrale Bohrung der Holzkappe läßt sich die eigentliche Gasometerglocke der Höhe nach verschieben, wobei sie von drei Metallfedern gehalten wird. Diese Gasometerglocke besteht aus einer breiten (20 mm Durchmesser), 200 mm langen, oben zugeschmolzenen Glasröhre, in der konzentrisch eine dünne Glasröhre (3—4 mm lichte Weite) oben eingeschmolzen ist, deren unteres Ende 6—7 mm über das offene Ende der weiten Röhre reicht. Die axiale, für die Zuleitung des Gases bestimmte Glasröhre ist oben zweimal rechtwinklig umgebogen und wird durch einen gealterten Kautschukschlauch, der bei Verwendung von Gasometern durch einen Präzisions-Quetschhahn *Q* (Abb. 7 und 8) läuft, mit dem Gasbehälter verbunden. Die Ableitung des Gases erfolgt durch ein am oberen Ende des Glockenrohres seitlich angesetztes Glasrohr, das durch einen gealterten Schlauch mit dem entsprechenden Schenkel des Dreiwegehahnes *Dr* verbunden wird. Durch Drehen des Hahnes sind wir imstande, nach

der Verbrennung der Substanz den Sauerstoff auszuschalten und Luft in die Apparatur zu leiten, oder auch die Gaszufuhr abzustellen.

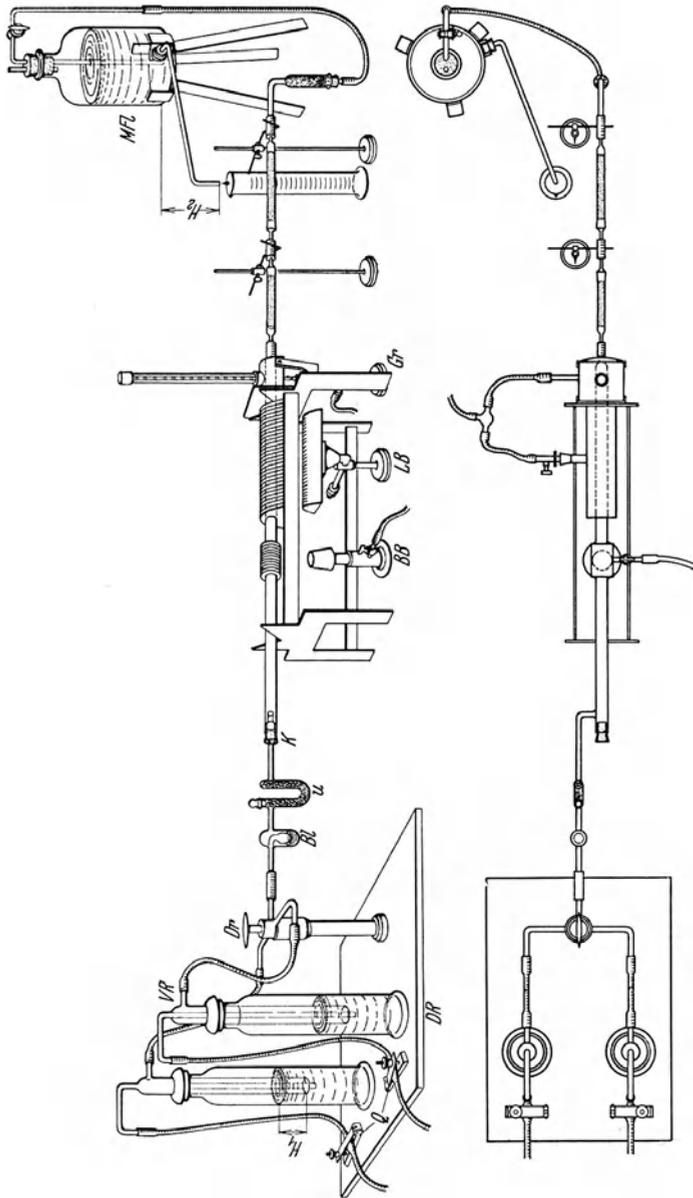


Abb. 7. Gesamtansicht der C-H-Apparatur in Ansicht und Grundriß. ($\frac{1}{12}$ natürliche Größe.)
DR Druckregler; *VR* verschiebbare Röhre (Glockengasometer); *H*, der vom Glockengasometer erzeugte Druck; *Q* Präzisions-
 Quetschhahn; *Dr* Dreivegehahn; *U* U-Rohr mit *Bl* Blasenähler; *K* Korkstopfen; *BB* beweglicher Brenner; *LB* Lang-
 brenner; *Gr* Granate; *MFL* Martortresche Flasche; *H*, die durch sie erzeugte Saugwirkung.

Beim Einströmen von Luft oder Sauerstoff in die Druckregler sinkt das Flüssigkeitsniveau, zunächst im Einleitungsrohr und dann

in den Glocken bis zu den unteren Mündungen, und das im Überschuß einströmende Gas entweicht daraus in kleinen Blasen. Ist das Einleitungsrohr entgegen den gemachten Angaben gleich lang wie der umschließende Zylinder, so bilden sich große Blasen, die zeitweise unter Glucksen aufsteigen. Durch die Differenz der Flüssigkeitshöhen H_1 (Abb. 7) im äußeren und im inneren Gefäß wird der Druck des ausströmenden Gases bestimmt. Da die Differenz H_1 höchstens kleiner, niemals aber größer werden kann, so bietet die Einrichtung Gewähr dafür, daß der einmal eingestellte Gasdruck niemals überschritten wird. Da die Gasgeschwindigkeit in dem Verbrennungsrohr unter den dort einmal gegebenen Verhältnissen nur vom Druck abhängig ist, so haben wir im Höherziehen und Tieferschieben der beweglichen Glocken ein Mittel in der Hand, die Geschwindigkeit der Gase willkürlich auf ein bestimmtes Maß einzustellen; je tiefer die verschiebbare Glocke in die Sperrflüssigkeit eintaucht, desto größer ist der Gasdruck und damit die Strömungsgeschwindigkeit, sowie umgekehrt. Es ist wohl selbstverständlich, daß man schon aus Ersparnisgründen den in den Druckregler eintretenden Gasstrom durch das Nadelventil oder durch den Präzisions-Quetschhahn (Abb. 8) soweit drosseln wird, daß eben nur die nötige Druckdifferenz aufrechterhalten bleibt und höchstens in längeren Zeitabständen, also etwa alle 2–3 Sekunden, Gasblasen aus den Glocken in die Luft entweichen. Entnimmt man die Gase direkt den Stahlflaschen, so erübrigt sich der Präzisions-Quetschhahn, denn mit guten Nadelventilen läßt sich die Blasengeschwindigkeit mit gleicher Genauigkeit einstellen.

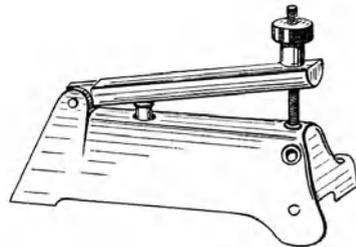


Abb. 8. Präzisions-Quetschhahn.
($\frac{1}{2}$ natürliche Größe.)

Muß man die Apparatur zur Kohlenwasserstoff-Bestimmung in einem Raum aufstellen, der über Nacht stark auskühlen kann, wie z. B. mit Dampf geheizte Räume im Winter, so kann es vorkommen, daß bei langen Zuleitungsrohren die Sperrflüssigkeit der Glockengasometer in die Gaseinleitungsrohre zurücksteigt. Gelangt die Flüssigkeit bis in die Quetschhähne, so müssen die Schläuche abgenommen und tadellos getrocknet werden, um Störungen bei der darauffolgenden Inbetriebnahme der Apparatur zu vermeiden. In solchen Fällen hat es sich nach Mitteilung durch Herrn Dr. E. WIEDEMANN bewährt, die Glockengasometer als „Sicherheits“-Gasometer nach dem Prinzip der Sicherheitswaschflaschen auszubilden, d. h. die zentralen Gaseinleitungsrohre mit einer genügend großen bauchigen Erweiterung zu versehen.

4. Das U-Rohr mit Blasenähler.

Aus dem Dreiwegehahn gelangen die Gase durch ein 35—40 mm langes Ansatzrohr von 5 mm äußerem Durchmesser in den Blasenähler (Abb. 7 und 9). Das Ansatzrohr ist etwa 8 mm nach der Anschmelzstelle im birnenförmigen Mantel rechtwinklig nach unten gebogen, dann bauchig erweitert und endet in einer feinen Spitze (Lumen von höchstens 1 mm) 3—5 mm über dem Boden des äußeren Mantels. Die aus der Spitze austretenden Gase kommen auf ihrem weiteren Weg in das seitlich angeschmolzene U-Rohr.

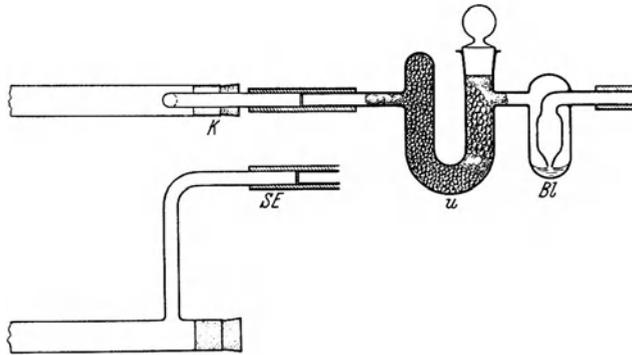


Abb. 9. Anschluß des U-Rohres (U) mit Blasenähler (Bl) an das seitliche Einleitungsrohr (SE) des Verbrennungsrohres, dessen Mündung durch einen Kork (K) verschlossen ist.

Dieses besteht aus einem 120—140 mm langem Glasrohr von 12 mm äußerem Durchmesser, das an seinem dem Verbindungsrohr zum Blasenähler zuliegenden Ende einen Schliffstopfen trägt. Am anderen Ende, über der Ansatzstelle des Ableitungsrohres ist es verschmolzen. Das Ableitungsrohr hat die gleichen Ausmaße wie das Ansatzrohr (5 mm) und ist durch einen etwa 50 mm langen Verbindungsschlauch Glas an Glas an das seitliche Einleitungsrohr des Verbrennungsrohres angeschlossen. Über die Funktion des U-Rohres mit Blasenähler wird bei der Füllung (S. 47) und dem Eichen des Verbrennungsrohres (S. 57) berichtet.

5. Verbrennungsrohr, Verbrennungsofen.

Das Verbrennungsrohr besteht aus Supremaxglas der Firma Schott & Gen., Jena. Es hat einen äußeren Durchmesser von 9,5—10,5 mm und ist 500 mm lang (ohne Schnabel).

Die Gase leitet man zweckmäßig nicht wie früher durch die Mündung des Rohres ein, sondern bringt nach Abb. 9 etwa 18 mm nach

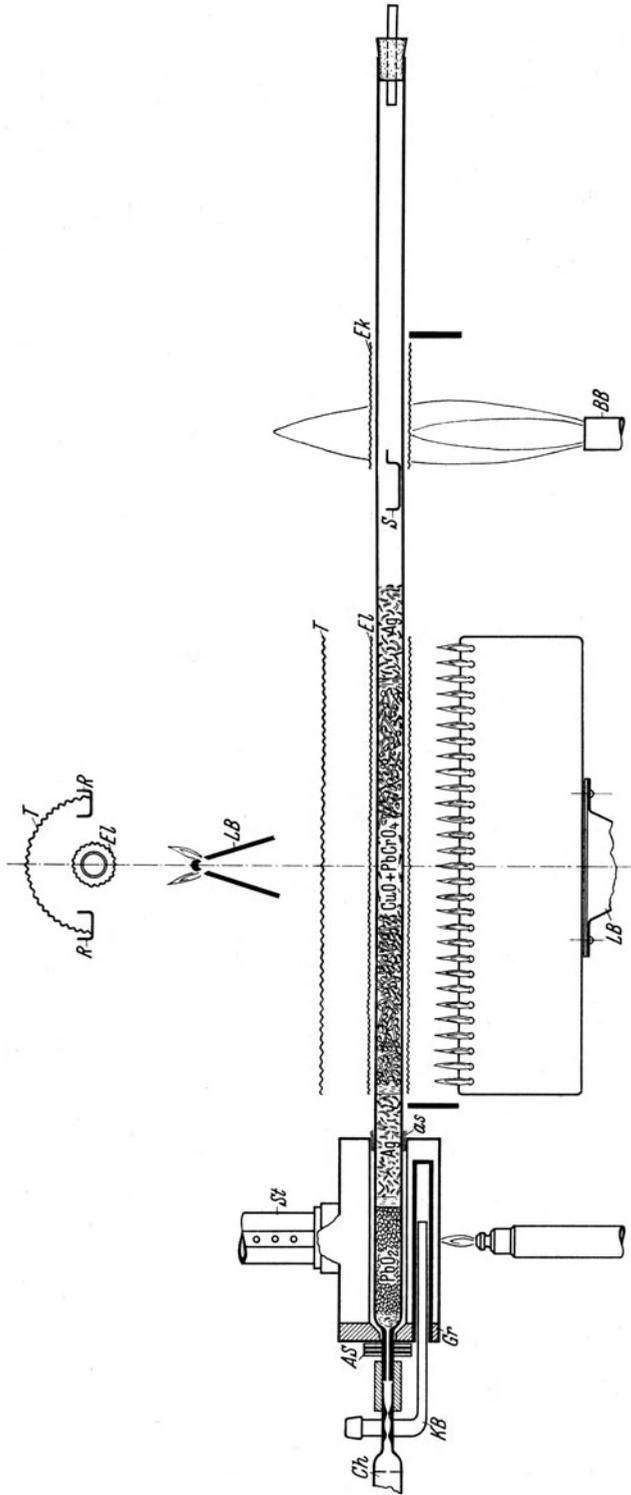


Abb. 10. Das gefüllte Verbrennungsrohr in seiner Lage während der Verbrennung. ($\frac{1}{3}$ natürliche Größe.)
 Ck Chloroaluminiumrohr; Kf Kupferbügel; Gr Hohlgranate; AS Steigrohr; LB Langbrenner; BB beweglicher Brenner; T Drahtnetztonnel; EL lange Eisendrahtnetzrolle; Ek kurze Eisendrahtnetzrolle; R Eiserrinnen auf dem Verbrennungsgestell; AS Asbestscheiben; as Asbestpapierwicklung.

der Mündung ein rechtwinklig abgebogenes, seitliches Einleitungsrohr¹ von 5 mm äußerem Durchmesser und 2 mm lichter Weite an². Dies hat den Vorteil, daß der Blasenähler nicht bei jeder Beschickung des Verbrennungsrohres zur Seite geschoben werden muß. Dadurch können Dreiwegestück, U-Rohr und das seitliche Einleitungsrohr Glas an Glas geschaltet werden. Die Mündung des Rohres diert nur noch zum Einführen der Substanz und wird mit einem tadellosen Kork verschlossen.

Am anderen Ende geht das Verbrennungsrohr in eine Verjüngung, einen Schnabel von 3,3—3,5 mm äußerem Durchmesser und einem Lumen von 2—2,5 mm über. In der Praxis hat sich eine Schnabellänge von 23—25 mm am besten bewährt; bei dieser Länge des Schnabels liegt gerade an dieser heiklen Stelle der Apparatur das Temperaturgefälle insofern am günstigsten, als einerseits noch kein Ansammeln von Kondenswasser auftritt und andererseits der Absorptionsschlauch durch die heiße Granate nicht so rasch schadhaf wird. Es empfiehlt sich, den Schnabel nicht durch Ausziehen, sondern durch Ansetzen sorgfältig in ihren Ausmaßen überprüfter Glasrohre anzufertigen. Das Ende des Schnabels wird zuerst mit grobem und dann mit feinem Schmirgel- oder Carborundumpulver senkrecht zur Achse plangeschliffen. Die scharfen Kanten werden etwas abgestumpft und an der Flamme — ohne Einlaufen — abgerundet. Auch die Innenkante soll leicht gerundet sein. Die ausgezeichneten Supremaxrohre durch Quarzrohre zu ersetzen, ist unzweckmäßig. Erstens hält bei sachgemäßer Behandlung das Supremaxrohr etwa 200—300 Analysen aus, eine Zahl, die sich mit der „Lebensdauer“ der Universalfüllung, wenn mitunter auch halogen- und stickstoffhaltige Substanzen verbrannt werden, deckt; zweitens ist das Quarzrohr bedeutend teurer und drittens wird das Quarzrohr schon nach 50—70 Analysen trüb und undurchsichtig³.

Bei Gasheizung wird das Rohr durch eine übergezogene feinmaschige Drahtnetzrolle (Abb. 10) von 180 mm Länge (*EL*) vor direkter Berührung mit der Flamme des Langbrenners (*LB*) und vor Verbiegung geschützt. Eine gleiche feinmaschige Drahtnetzrolle (*EK*) von 50 mm Länge wird auf das Rohr an der Stelle des beweglichen Brenners gezogen. Mit dem aus der Abbildung

¹ LUNDE, G.: *Biochem. Z.* **176**, 157 (1926).

² Solche Verbrennungsrohre sind erhältlich bei P. Haack, Wien.

³ Vgl. B. FLASCHENTRÄGER: *Z. angew. Chem.* **39**, 717 (1926); auch A. MEIXNER und F. KRÖCKER: *Mikrochem.* **5**, 120 (1927).

ersichtlichen Langbrenner (17,5–18 cm lang) wird die ganze Rohrfüllung mit annähernd gleicher Flammenhöhe, die sich sehr genau einstellen läßt, auf Rotglut erhitzt.

Das Verbrennungsrohr ruht auf einem Verbrennungsgestell von 250 mm Länge. Die 4 Beine sind so hoch, daß das in den V-förmigen Einschnitten liegende Rohr in gleiche Höhe mit dem Ableitungsrohr des Dreiwegehahnes zu liegen kommt. An der Oberkante der beiden Längsseiten befinden sich zwei schmale, parallele Rinnen *R*, welche im Bereich der Rohrfüllung ein im Querschnitt U-förmig gebogenes, grobes Eisendrahtnetz tragen, das um das Verbrennungsrohr einen tunnelartigen Raum in der Länge von 180 mm umschließt (Drahtnetzunnel *T*).

Der elektrische Verbrennungssofen. Von den verschiedenen im Handel befindlichen elektrischen Mikroverbrennungsöfen wurden in den letzten 5 Jahren am Kaiser-Wilhelm-Institut diejenigen der Firmen W. C. Heraeus, Hanau a. M.¹, und Ing. KIRCHENBAUER, Singen b. Pforzheim², zur Kohlenstoff-Wasserstoffbestimmung verwendet. Bei beiden Öfen hat sich der Langbrenner als sehr praktisch erwiesen. Die elektrische Heizung der Rohrfüllung ist der Gasheizung insofern vorzuziehen, als der Experimentierende fast keiner Strahlungswärme ausgesetzt ist, die Laboratoriumsluft nicht durch Verbrennungsgase verschlechtert wird³ und die Temperatur des Rohres während eines ganzen Verbrennungstages auf $\pm 10^{\circ}$ konstant bleibt. Besonders im kontinuierlichen Betrieb ist es bei Gasheizung kaum zu vermeiden, daß die Temperatur des Arbeitsraumes gegen Abend höher wird als die des anliegenden Wägezimmers. Auch in anderen Laboratorien haben sich nach privaten Mitteilungen die elektrischen Langbrenner sehr bewährt.

Die elektrischen Verbrennungsöfen werden noch mit einem beweglichen elektrischen Brenner und einer ebenfalls elektrisch geheizten „Granate“ geliefert.

Der bewegliche elektrische Brenner kann in Betrieben, in denen stets Substanzen mit gleichen oder sehr ähnlichen Eigenschaften analysiert werden, seinen Zweck ausgezeichnet erfüllen. In wissenschaftlichen Laboratorien hingegen darf das Verbrennen

¹ FLASCHENTRÄGER, B.: Z. angew. Chem. 41, 840 (1928). — Mikrochem. 9, 15 (1931).

² FÜNER, W.: Mikrochem. 10, 66 (1932).

³ Die Wasserdampfbildung kann die Kohlenstoffwerte beeinflussen; vgl. F. HERNLER: Mikrochem., PREGLS Festschr. S. 148, 1929.

nicht schematisch vorgenommen werden, denn viele Substanzen müssen sozusagen „auf ihre Art“ verbrannt werden, um richtige Ergebnisse zu liefern. Es ist daher dem beweglichen Gasbrenner der Vorzug zu geben, weil dieser das Erhitzen unter ständiger Beobachtung der Zersetzung und Verbrennung der Substanz vorzunehmen gestattet und man entsprechend diesen Erscheinungen das Vorrücken des Brenners und damit die Temperatur¹ genau regulieren kann.

Die elektrischen Heizgranaten entsprechen meist nicht den PREGLSchen Maßen und verlangen deshalb eine Änderung der Rohrfüllung².

Es ist meines Wissens bis heute noch nicht gelungen, eine wirklich befriedigend temperaturkonstante elektrische Granate zu bauen. Da immer die gleiche Strommenge durch den Heizkörper geschickt wird, kommt es vom Morgen bis zum Abend zu einem Temperaturanstieg, der über das erlaubte Maß hinausgeht. Mit einem solchen Apparat wäre (ohne Rücksicht auf Stromstöße) nur dann die erwünschte Temperatur einzuhalten, wenn die in Form von elektrischer Energie zugeführte Wärme gleich der von der Isolierung nach außen abgegebenen Wärme wäre, was praktisch nicht genau genug zu erreichen ist. Auch durch Verstellen des Regulierwiderstandes ist Temperaturkonstanz nicht erreichbar³.

Die Lösung dieser technisch vielleicht schwierigen Frage scheint möglich, wenn ein Kontaktthermometer oder ein Bimetallstab mit Anschlag an ein Relais angeschlossen werden. Solange die Herstellfirmen solcher Geräte derartigen Anforderungen nicht Rechnung tragen, bleibt es am vorteilhaftesten, den Langbrenner elektrisch, die Substanz und die Granate aber mit Gas zu heizen.

6. Die Absorptionsschläuche.

Die luftdichte Verbindung des Chlorcalciumrohres mit dem Schnabel des Verbrennungsrohres einerseits und dem Natronkalkrohr andererseits erfordert eine ganz besonders eingehende Betrachtung, weil erst allmählich und durch zahllose, mühsame

¹ Am elektrischen Heizkörper ist die Temperaturregung in der kurzen Zeit der Verbrennung der Substanz undurchführbar.

² Die Heizgranate nach B. FLASCHENTRÄGER ist für die inzwischen wieder von F. PREGL verlassene Füllung mit Bleisuperoxyd angefertigt.

³ Das Dekalin durch elektrische Heizung am Sieden zu halten, bietet auch keine Sicherheit gegen Brandgefahr. Kommt das aus dem Steigrohr getretene Dekalin mit der Heizwicklung des Langbrenners vor der Granate in Berührung, so brennt es gleichfalls.

Versuche und bittere Erfahrungen die Kenntnis erlangt wurde, daß Kautschuk, obwohl er wegen seiner leichten Beschaffung in der erforderlichen Form ein unentbehrliches Material des organischen Mikroanalytikers darstellt, wegen einer Reihe anderer Eigenschaften leider als für diesen Zweck sehr ungeeignet bezeichnet werden muß; denn er ist 1. hygroskopisch, 2. sehr oft von Anfang an porös oder wird es im Laufe des Gebrauches durch Entstehung von kapillaren Rissen oder Verletzungen, 3. ist er für Kohlendioxyd durchlässig.

Seine hygroskopischen Eigenschaften traten in blinden Versuchen zutage; wurden diese ohne irgendwelche Vorkehrungen angestellt, so betrug der Gewichtszuwachs des Chlorcalciumrohres rund 0,1 mg, auch wenn der Kaliapparat gleichzeitig keinen Zuwachs zeigte. Diese Gewichtszunahme des Chlorcalciumrohres blieb aus, wenn sein Verbindungsschlauch zuvor im Vakuum sorgfältig getrocknet worden war oder noch sicherer, wenn er sich schon während des Ausglühens des Rohres längere Zeit auf dem heißen Schnabel befunden hatte. Dies führte zur Erkenntnis, daß die Ursachen im Wasser der hygroskopischen Kautschukmasse des Schlauches zu suchen sind. Im weiteren Verlaufe hat es sich aber bei der Ausführung der Analysen nicht als empfehlenswert erwiesen, diese energischen Trocknungen des Schlauches vor seiner Verwendung als Verbindungsstück durchzuführen, denn namentlich Körper mit hohem Wassergehalt zeigten dann gerade etwas zu niedrige Wasserstoffwerte. Auch diese Erscheinung ist leicht durch eine Absorption von Wasser erklärlich, das in solchen Fällen mit der zuvor getrockneten Kautschukmasse in immerhin lang dauernde Berührung kommt und bei der kurzen Dauer der Analysen nicht vollständig durch den heißen Luftstrom wieder entfernt werden kann.

Diese Erfahrungen führten schließlich zu einer Imprägnierung der Schlauchstücke, welche zur Verbindung der Absorptionsapparate miteinander und mit dem Schnabel des Verbrennungsrohres dienen. Es gelang, die angeführten Mängel des Kautschukkolloids auf ein solches Minimum herabzusetzen, daß es oft gelingt, auch ohne MARIOTTESche Flasche, also ohne besondere Rücksicht auf die Druckverhältnisse, genaue Resultate zu erzielen.

In quantitativen Versuchen über die hygroskopischen Eigenschaften der Kautschukschläuche hat M. BOETIUS besonders die Feuchtigkeit der Luft, namentlich an schwülen Sommertagen (große relative Feuchtigkeit), als Ursache für Zunahmen des Chlorcalciumrohres erkannt. M. BOETIUS empfiehlt daher, die imprägnierten Verbindungsschläuche während des Nichtgebrauches bei großer Luftfeuchtigkeit in einem Exsiccator über Phosphorpentoxyd aufzubewahren. Die Feuchtigkeitsaufnahme läßt sich auf ein Mindestmaß beschränken, wenn die frisch imprägnierten Schläuche mit einem 6—7 mm breiten, nicht zu dünnen Zinnfolie-Band schraubenförmig so umwickelt werden, daß die einzelnen Windungen übereinander greifen. Die Zinnfolie-Wicklung wird durch stark geleimtes Papier befestigt.

Das Imprägnieren. Als Absorptionsschläuche benützt man eine dickwandige Qualität von etwa 8 mm äußerem Durchmesser und einem Lumen von etwa 2—2,5 mm. Engere Lumina sind unvorteilhaft, weil die starke Dehnung der Schläuche über den Ansatzröhrchen ebenso schädlich ist wie das zu ihrem Aufziehen nötige Quetschen und Drücken. Die innere Oberfläche muß vollkommen glatt sein. Von einem solchen Schlauch schneide man sich für die Verbindung des Schnabels mit dem Chlorcalciumrohr 20 mm lange Stücke, für die Verbindung dieses mit dem Natronkalkrohr Stücke von 25 mm Länge ab, bringt sie in ein Kölbchen mit geschmolzenem reinem Paraffin und evakuiert mit der Wasserstrahlpumpe auf dem siedenden Wasserbade. Sobald das Schäumen nachgelassen hat, läßt man wieder Luft ein, um dem geschmolzenen Paraffin die Möglichkeit zu geben, in die feinen Hohlräume des Gummis einzudringen. Das Auspumpen und Einlassen von Luft wird solange wiederholt, bis beim höchsten erzielbaren Wasserstrahlvakuum keine Blasen mehr aus den Schläuchen aufsteigen. Dieser Imprägnierungsvorgang beansprucht $\frac{1}{2}$ —1 Stunde. Hierauf läßt man die Schläuche noch warm abtropfen, wischt sie außen ab und entfernt das Paraffin im Innern mit etwas Watte, die man auf einen Stahldraht gewickelt hat. Während der Verwendung sind sie öfter mit einem auf Draht gewickelten dünnen Wattebüschchen, das mit einer minimalen Menge Glycerin benetzt ist, innen auszuwischen. Danach ist mit einem trockenen, faserlosen Wattewickel durchzufahren, um jeglichen Überschuß von Glycerin zu entfernen.

Gegenwärtig bringt die Firma P. Haack, Wien, einen für diese Zwecke in bezug auf Qualität und Ausmaße ausgezeichnet präparierten Schlauch in den Handel. Vor der Verwendung muß aus dem Lumen des Schlauches das Paraffin mit Watte und etwas Benzol entfernt werden. Am Kaiser-Wilhelm-Institut werden diese Schläuche immer verwendet. Sie gaben nie Ursache zu Störungen.

7. Die Heizgranate.

Das Bleisuperoxyd hat die Eigenschaft, auch bei höherer Temperatur eine bestimmte Menge Wasser zähe festzuhalten. Um korrekte Wasserstoffwerte zu erzielen, ist es daher notwendig, das Bleisuperoxyd nicht nur während der Verbrennung, sondern schon während des Ausglühens des Rohres auf konstanter Temperatur zu halten. Dies erreicht man mit der Heizgranate. Die ersten Granaten bestanden aus einem zylindrischen Kupfermantel (Vollkern). Sie

wurden mit der Flamme eines Mikrobrenners auf 180° erhitzt, die Temperatur wurde mit einem hineingesteckten Thermometer kontrolliert. Diese Granaten sind noch heute wegen ihrer Einfachheit dort zu empfehlen, wo man mit Sicherheit mit einem konstanten Gasdruck rechnen kann.

Um aber die Konstanz der Temperatur auch bei schwankendem Gasdruck zu sichern, verwendet man heute fast allgemein Hohlgranaten mit einer siedenden Flüssigkeit, z. B. Cymol (Sdp. = 176°) oder Dekalin (Sdp. = 188–190°). Die Hohlgranate nach A. VERDINO¹ ist in Abb. 7 in Verbindung mit dem gasgeheizten Langbrenner zu sehen; sie steht 4 Jahre hindurch nahezu täglich im Gebrauch und hat sich in jeder Beziehung ausgezeichnet bewährt. Undichtigkeiten lassen sich durch das Anziehen einer Stellschraube sofort beheben und das nach längerer Benutzung sich abscheidende Harz ist mit Pyridinbasen und Benzol leicht zu entfernen.

Neuerdings hat H. LIEB² eine sehr fortschrittliche Heizgranate aus Glas nach SCHÖBEL (Firma Schott & Gen., Jena) nach zweijähriger Erprobung am Medizinisch-Chemischen Institut der Universität Graz empfohlen.

Diese Heizgranate (Abb. 11) aus durchsichtigem Duranglas ist in Form und Ausmaßen ziemlich genau der Metall-Hohlgranate von F. PREGL nachgebildet. Der Hohlkörper ist 70 mm lang und hat einen Durchmesser von 35 mm. Für die Aufnahme des Verbrennungsrohres ist die Granate axial in einer lichten Weite von 14 mm und an der Durchsteckstelle des Rohrschnabels mit einem Lumen von 6 mm ausgenommen. Die äußere Mantelfläche trägt einen Normalschliff 2, in dem das Steigrohr (350 mm lang) sitzt.

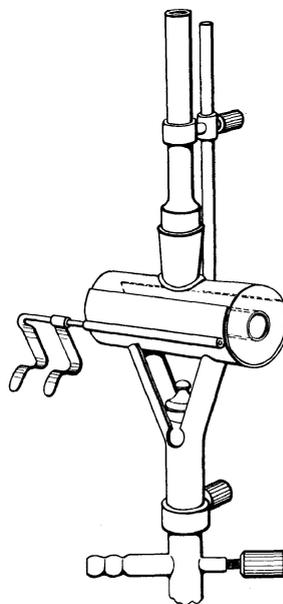


Abb. 11. Heizgranate aus Glas nach SCHÖBEL der Firma Schott & Gen., Jena. (Beschreibung im Text.)

¹ VERDINO, A.: Mikrochem. 9, 123 (1931); von Herrn A. ORTHOFER, Institutsmechaniker des Medizinisch-Chemischen Instituts der Universität Graz.

² LIEB, H.: Mikrochem. 14, 263 (1934).

Der Hohlraum faßt etwa 40 ccm Heizflüssigkeit und wird beim Gebrauch etwa bis zur Hälfte mit Dekalin gefüllt. Die Granate steckt in einer halbzylindrischen Metallrinne, die an der Innenwand mit Asbestpapier ausgekleidet wird. Ein an der Rinne vertikal befestigter Glasstab hält mit einer Klammer die Granate an dem eingesetzten Steigrohr fest. Der Kupferbügel steckt in einem an der Rinne angelöteten Metallrohr. Das Erhitzen der Flüssigkeit erfolgt mit einem in das Stativ eingebauten Gasmikrobrenner. Die Metallrinne kann über der Flamme einen runden Ausschnitt erhalten, da das Duranglas ohne Schaden direkt erhitzt werden kann. Zur Vermeidung von Siedeverzügen werden zeitweise Siedesteinchen in die Heizflüssigkeit gebracht.

Die Glasgranate besitzt gegenüber den Metallkörpern den Vorteil, daß das Sieden und die Menge der Heizflüssigkeit gut zu übersehen und die Reinigung leicht zu bewerkstelligen ist. Nach den Erfahrungen des Verfassers ist die Bruchgefahr sehr gering.

8. Die Absorptionsapparate.

Neben dem Verbrennungsrohr stellen die Absorptionsapparate den wesentlichsten Bestandteil der Apparatur dar. Die bei einer

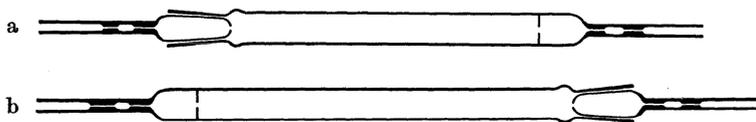


Abb. 12. Die Absorptionsapparate der Firma P. Haack, Wien. a Chlorcalciumrohr, b Natronkalkrohr. ($\frac{1}{2}$ natürliche Größe.)

Analyse gebildeten Wasser- und Kohlensäuremengen sind im Vergleich zum Gewicht der Absorptionsapparate sehr klein; es ist daher für ein gutes Gelingen der Bestimmung unerlässlich, den Absorptionsapparaten die größte Sorgfalt zu schenken. Es sollen hier zunächst die genauen Ausmaße der Apparate (besonders an den kapillaren Verengungen) beschrieben werden, da diese leider auch von bestempfohlenen Glasfirmen nur selten mit der nötigen Sorgfalt eingehalten werden. Besonders der Anfänger ist unliebsamen Störungen durch unvorschriftsmäßige Absorptionsapparate ausgeliefert, wenn er sich auf das gelieferte Material verläßt und namentlich die Lumina der Kapillaren zu überprüfen unterläßt. Der im Glasblasen Geübte kann selbst die Kapillaren nach dem Erweichen durch Aufblasen oder Einlaufenlassen auf die richtigen Dimensionen abändern.

Ich habe mir zur Gewohnheit gemacht und kann jedem Fachgenossen bestens empfehlen, die Kapillaren der Absorptionsapparate mit Platin- oder Silberdrähten, deren Stärke mit einer Mikrometerschraube auf $\pm 0,02$ mm leicht festzustellen ist, sogleich bei Erhalt zu überprüfen¹. Die Weite der Kapillaren soll 0,20—0,25 mm betragen.

Das Chlorcalciumrohr (Abb. 12a) besteht aus einem zylindrischen, dünnwandigen, etwa 90 mm langen Glasrohr von 8—9 mm äußerem Durchmesser. Das Rohr ist an der einen Seite verjüngt und trägt auf der anderen einen Schliff von 12—14 mm Länge. An der Verjüngungsstelle treten das Wasser und die Gase durch die angeschmolzene Ansatzröhre in die Vorkammer des Apparates ein². Die Doppelkapillaren mit der Vorkammer bewirken ein abgestuftes Diffusionsgefälle, das die hohe Gewichtskonstanz der Apparate gewährleistet. Die Vorkammer ist durch eine dünne Scheidewand von dem Absorptionsteil des Apparates getrennt. Zum Durchtritt der Gase und des Wassers besitzt die Scheidewand ein kleines zentrales Loch von 0,3—0,5 mm Durchmesser. Ist das Loch zu klein, so wird es bei der Verbrennung sehr wasserstoffreicher Substanzen leicht durch Wasser verlegt, wodurch das ganze System zum Stillstand kommt, da die MARIOTTESche Flasche die Oberflächenspannung des Wassers nicht zu überwinden vermag. In solchen Fällen muß man durch Erwärmen der Scheidewand das Wasserhäutchen verdampfen oder durch Zurückschieben des beweglichen Brenners um 30—50 mm den Druck des Systems erhöhen.

Die Ansatzröhre des Chlorcalciumrohres hat einen äußeren Durchmesser von 3,3—3,5 mm (gleich dem Schnabel des Verbrennungsrohres) und ist 25—30 mm lang. Sie ist zweimal kapillar verjüngt. Für die Kapillaren, die nach der Zeichnung in der 3. Auflage dieses Buches etwa eine Länge von 2 mm haben, schrieb F. PREGL einen Durchmesser von 0,1 mm bis höchstens 0,2 mm vor. Die in Abb. 12 gezeichneten Apparate der Firma P. Haack sind zweimal auf Kapillaren von 5 mm Länge verengt. Die durchstreichenden Gase und das Wasser haben daher etwa die doppelte Reibung zu überwinden und besonders, wenn die untere Grenze für den Durchmesser von 0,1 mm eingehalten wird, muß mit der MARIOTTESchen Flasche sehr stark angesaugt werden.

¹ Diese Art der Überprüfung sollten sich eigentlich die Glasfirmen aneignen und jeden Apparat vor dem Versand auf seine Eignung kontrollieren.

² Schon F. PREGLs erster Kaliapparat war beiderseits mit Vorkammern ausgestattet.

In den letzten Jahren habe ich Absorptionsapparate, deren Kapillaren 5 mm lang und 0,2–0,25 mm weit sind, auch an heißen Sommertagen bei relativ hoher Luftfeuchtigkeit auf ihre Gewichtskonstanz hin geprüft und sie als den Anforderungen entsprechend befunden. Bei Verbrennungen von Substanzen mit sehr hohem Wasserstoffgehalt hat man oft große Mühe, das Kondenswasser mit einer warmen Pinzette durch Kapillaren von 0,1 mm in die Vorkammer zu treiben und kann so die Zeit zur Einwaage für die nächste Bestimmung verlieren, so daß die 0,2–0,25 mm weiten Kapillaren den Vorzug verdienen.

Auf der anderen Seite des Chlorcalciumrohres bildet ein hohler Schliffstopfen von 10–12 mm Länge eine zweite Vorkammer. Der Hohlraum dieses Stopfens kommuniziert einerseits durch ein 0,2 bis 0,25 mm weites Loch mit dem Innenraum des Apparates und geht andererseits in eine gleiche Ansatzröhre wie oben über.

Das Natronkalkrohr (Abb. 12 b) ist genau so gebaut wie das Chlorcalciumrohr, nur hat der Füllraum eine Länge von 100 mm, wodurch eine größere Anzahl von Analysen ohne neue Füllung möglich ist.

Schließlich sollen die von F. BLUMER¹ konstruierten Absorptionsapparate mit zwei drehbaren Hahnschliffen besprochen werden. Sie bestehen aus einem dünnwandigen Glasrohr, das zur Aufnahme der Absorptionsmittel bestimmt ist und durch drehbare Glashähne je nach Bedarf mit den nicht verengten Ansatzröhrchen in offene Kommunikation gesetzt oder abgeschlossen werden kann. Sie gewährleisten einen dichten Abschluß der Füllung gegen die Außenluft und damit eine große Gewichtskonstanz. Die drehbaren Hähne sind aber leider schwer abzuwischen, auch ist das Gewicht der Apparate meist nur auf $\pm 0,02$ oder gar 0,05 mg reproduzierbar. Dies hängt wohl hauptsächlich mit der hier unentbehrlichen Hahnspise zusammen.

B. FLASCHESTRÄGER² ist es gelungen, einige Nachteile der BLUMERSCHEN Absorptionsapparate zu beseitigen, so daß ihre Gewichtskonstanz gesichert ist. Aus Abb. 13 sind die Formen und Maße ersichtlich. Um ein Heraustreten von Hahnfett zu vermeiden, ist die Hahnspindel verlängert und trägt 5 mm von der Bohrung entfernt eine 2 mm breite und 0,5 mm tiefe, ringförmige Rille. Es wird nur der untere Teil des Hahnes mit Lanolin (*Adeps lanae*) gefettet. Die Rille verhindert das Hochkriechen der Hahn-

¹ Ber. dtsch. chem. Ges. **50**, 1712 (1917), zit. von J. V. DUBSKY.

² FLASCHESTRÄGER, B.: Z. angew. Chem. **39**, 717 (1926).

speise, so daß der obere Hahnenteil (5 mm) davon völlig frei bleibt. Die Apparate kommen mit Sauerstoff gefüllt zur Wägung, so daß die ganze Verbrennung im Sauerstoffstrom durchgeführt werden kann. Die Röhren sind nicht sehr bequem abzuwischen, es wird dabei leicht ein Hahn gelockert oder herausgezogen. Öffnet man die Röhren nach dem Aufheben des Sauerstoffdruckes noch einmal, so nehmen sie etwa um 0,1 mg ab. Das Fetten der Hähne erfordert mehr Sorgfalt als das Einkitten mit Glaskitt. Man bestreicht die Schliffstellen des Röhrchens vorsichtig mit einem Mikrospatel und drückt dann den sauberen Hahn unter Drehen ein. Vor Abnahme der Röhrchen (nach beendeter Verbrennung) werden die Hähne um 180° gedreht. Nach dem Abwischen und Auskühlen, also eben vor dem Einbringen in die Waage, werden die Hähne kurz geöffnet. Dabei kann man sie am Hahnkopf und Ansatzröhrchen ruhig anfassen. Bei der Analyse werden die beiden Absorptionsapparate mit einem Gummiring zusammengehalten, der beide Röhrchen unter leichtem Druck umfaßt. Sie werden mit einer Drahtschlinge an einem Stativchen aufgehängt und durch Asbestplatten vor der Wärmestrahlung der Granate geschützt.

Zuletzt seien noch die verschließbaren Absorptionsapparate von A. FRIEDRICH¹ genannt, die aus der praktischen, stabförmigen Bauart von F. PREGL hervorgegangen sind. Sie sind beiderseits durch gleichartige Glasstopfen mit Ansatzröhrchen verschlossen. Analog den von B. FLASCHENTRÄGER verbesserten F. BLUMERSchen Apparaten ist an den Glasstopfen eine quer laufende Rille angebracht. Die Stopfen werden nur unterhalb der Rille gefettet. Die Ansatzröhrchen gehen in einen Gaskanal über, der neben einer Bohrung im Stopfen nach außen mündet. Der Schliff des Apparates hat an einer Stelle eine kleine Ausbuchtung; wird der Stopfen so gedreht,

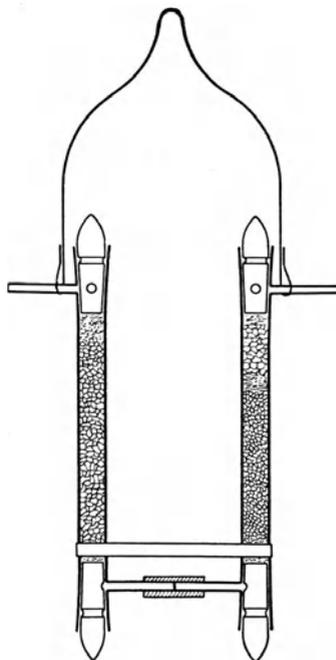


Abb. 13. Absorptionsapparat mit drehbaren Schliffen nach B. FLASCHENTRÄGER.

¹ FRIEDRICH, A.: Mikrochem. 10, 329 (1932).

daß die Mündung des Gaskanals und die Bohrung in die Ausbuchtung fallen, so ist der Apparat offen; durch eine kleine Drehung des Stopfens wird er geschlossen. Klemmen und Stahlfedern aus rostfreiem Stahl, die im Innern des Apparates angebracht sind, verhindern ein Herausfallen des Stopfens. Gleich den Apparaten von B. FLASCHENTRÄGER werden auch diese mit Sauerstoff gefüllt zur Wägung gebracht.

9. Die MARIOTTESche Flasche.

Sie dient zur Erzeugung eines bestimmten, leicht regulierbaren, verminderten Druckes in den Absorptionsapparaten. Sie soll die Reibungswiderstände so weit überwinden, daß an der Stelle der Kautschukverbindung zwischen Schnabel und Chlorcalciumrohr annähernd der Barometerstand herrscht. Sie besteht, wie aus der Zeichnung (Abb. 7) hervorgeht, aus einer Abklärflasche von 1–2 l Inhalt, in deren unteren Tubus mit einem einfach gebohrten Korkpfropf ein Glasrohr von etwa 4 mm Dicke und 2 mm Lumen wie ein einarmiger Hebel drehbar eingefügt ist. Das Glasrohr ist an beiden Enden rechtwinklig abgebogen. Die beiden äußeren Schenkel sind zueinander senkrecht. Der lange Teil soll mindestens bis zur oberen Mündung der Flasche reichen, damit beim Füllen der Flasche nichts aus dem hierbei senkrecht stehenden Glasrohr läuft. Zur Verbindung dieses „Hebels“

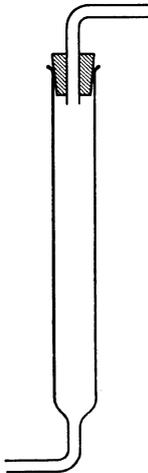


Abb. 14. Chlorcalciumrohr mit zwei rechtwinklig abgebogenen Ansatzröhrchen. (Natürliche Größe.)

mit der MARIOTTESchen Flasche eignen sich Kautschukpfropfen durchaus nicht, weil sie das Glasrohr federnd festhalten, während der Hebel in der Bohrung eines Korkes die geringste Lageveränderung annimmt und beibehält. In der oberen Mündung der Abklärflasche steckt ein doppelt gebohrter Gummistopfen, dessen eine Bohrung mit einem Glasstab oder Glashahn verschlossen wird. Bei Nichtgebrauch soll dieser Verschuß geöffnet werden, weil sonst bei steigender Zimmertemperatur das Wasser aus der MARIOTTESchen Flasche trotz hochstehenden Hebels allmählich herausgedrückt wird. Durch die zweite Bohrung des Stopfens ist eine, wie aus der Zeichnung ersichtlich, zweimal rechtwinklig gebogene Glasröhre von 3–4 mm Lumen bis nahe an den Boden hindurchgesteckt.

Ein gewöhnlicher Gummischlauch verbindet das außen nach abwärts ragende Ende dieses Glasrohres mit einem kleinen Chlorcalciumrohr (Abb. 14), das bei der Analyse durch einen Absorptionsschlauch (30–40 mm lang) mit dem Natronkalkrohr verbunden wird. Sehr praktisch ist es, die MARIOTTESche Flasche auf einen Dreifuß mit seitlichen Stützen zu stellen (Abb. 7).

In Abb. 15 befindet sich an der MARIOTTESchen Flasche ein Absperrhahn *a* nach J. UNTERZAUCHER. Über diese sehr einfach anzubringende, höchst praktische, unveröffentlichte Neuerung teilte mir Herr Dr. J. UNTERZAUCHER in freundlicher Weise mit:

„Die zu Beginn einer jeden Kohlenwasserstoff-Bestimmung durchzuführende Neueinstellung des Hebels an der MARIOTTESchen Flasche, der zwecks Vermeidung des Wasserauslaufes während der Wägung der Absorptionsapparate hochgestellt wird, läßt sich auf eine sehr einfache und zugleich Zeit und Mühe sparende Weise ausschalten.

Durch Anbringung eines Hahnes (*a*) am Zuleitungsrohr der MARIOTTESchen Flasche, der durch Absperrung das Einsaugen von Luft und das damit verbundene Austreten des Wassers bei gesenktem Hebel verhindert, ist man in die Möglichkeit versetzt, den auf die Druck- und Geschwindigkeitsverhältnisse eingestellten Hebel in seiner Lage für die Dauer einer Füllung der Absorptionsapparate unverändert zu belassen¹.

Man hat demnach bei Beendigung einer Analyse unmittelbar vor Abnahme der Absorptionsapparate nur notwendig, den Hahn am Zuleitungsrohr zu schließen, um bei Fortsetzung der Arbeit nach Anschluß der erwähnten Apparate durch einfaches Wiederöffnen desselben die gleichen Bedingungen der Druck- und Geschwindigkeitsverhältnisse wie vorher hergestellt zu haben.

Diese Anordnung hat sich bei uns durch eine Reihe von Jahren bestens bewährt und in anderen Laboratorien Aufnahme und Anklang gefunden.“

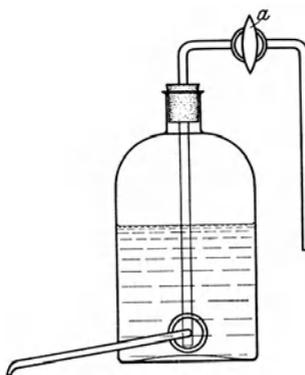


Abb. 15.

¹ Bei Verbrennungen sehr wasserstoffreicher Substanzen kann es bei schon längere Zeit in Gebrauch befindlichen Chlorcalciumfüllungen zu Widerstandsänderungen durch das hinzugekommene Wasser kommen. Eine geringe Änderung der Hebellage schafft sogleich Abhilfe.

a) Reagenzien¹.

Natronlauge (5%ig) zur Füllung der Druckregler: Für eine Füllung löst man 40 g Ätznatron in 800 ccm Wasser.

Kalilauge (50%ig) zur Füllung des Blasenzählers: Man verwendet die auf S. 93 beschriebene Lauge, mit der auch das Mikroazotometer gefüllt wird.

Asbest: Für die Herstellung des Bremsstopfens und der feinen Zwischenlagen verwendet man den käuflichen Goochziegelasbest, den man wie folgt reinigt. Zuerst werden die groben Fasern und die staubfeinen Anteile von der Mittelsorte mechanisch entfernt und letztere in einer groben Glassinternutsche mit destilliertem Wasser gewaschen. Man bringt sie dann in eine große Platin- oder Glasschale und digeriert 5 Stunden mit konzentrierter Salzsäure am Wasserbad. In der bereits verwendeten Nutsche wird der Asbest mit heißem destilliertem Wasser so lange gewaschen, bis die Waschwässer keine Spur einer Chlorreaktion mehr zeigen. (Prüfung auf Abwesenheit von Halogen nach S. 122.) Aus dem gereinigten Asbest wird durch langsames Durchsaugen von Alkohol die Hauptmenge des Wassers verdrängt. Zur Trocknung bringt man ihn in eine Krystallisierschale, lockert ihn mit einer Pinzette auf und beläßt ihn einige Stunden in einem Exsiccator über Phosphorpentoxyd. Die letzten Feuchtigkeitsspuren werden im Trockenschrank (120°) entfernt und der reine, weiße Asbest kann nun in einem Pulverglas aufgehoben werden.

Auf diese Weise gereinigter Asbest hat weder die Eigenschaft, Wasser festzuhalten, noch Kohlendioxyd vorübergehend aufzunehmen²; er kommt in dieser Reinheit als Fehlerquelle keineswegs in Betracht.

Feines *Tressensilber* oder *Silberwolle* ist in tadelloser Reinheit bei A. Böhne & Co., Freiburg i. B., und bei P. Haack, Wien, zu erhalten. Es ist ratsam, das Tressensilber zur Sicherheit vor dem Gebrauch in einer Glasröhre im Wasserstoffstrom zu reduzieren und hernach noch im Sauerstoffstrom zu glühen. Dasselbe Verfahren wendet man an, um die mit Halogen und Schwefel beladene Silberfüllung gebrauchter Röhren für den neuerlichen Gebrauch herzurichten.

¹ Sämtliche Reagenzien sind, soweit ihre Bezugsquellen nicht besonders genannt werden, bei F. Merck, Darmstadt, erhältlich.

² Vgl. M. BOETIUS: Über die Fehlerquellen bei der mikroanalytischen Bestimmung des Kohlen- und Wasserstoffes nach der Methode von F. PREGEL, S. 44.

Das *Bleichromat-Kupferoxydgemisch* wird durch Imprägnieren von drahtförmigem Kupferoxyd mit der gleichen Gewichtsmenge Bleichromat angefertigt. Das Bleichromat (käufliches) kann nach feinem Zerreiben in einer Porzellanreibschale direkt verwendet werden¹. Das Kupferoxyd (drahtförmig) ist in der Reibschale zu kleineren Stücken (4–5 mm lang) zu zerdrücken und ohne weitere Vorbehandlung für das Oxydationsgemisch zu benutzen.

Das Bleichromat-Kupferoxydgemisch bereitet man sich in einer Nickel- oder V₂A-Stahlschale an einer kräftigen Gebläseflamme. 50 g zur Rotglut erhitztes Kupferoxyd werden mit 50 g pulverisiertem Bleichromat in kleinen Portionen bestreut, wobei das Kupferoxyd dauernd mit einem Eisenstab gut durchgerührt werden muß, damit die ganze Oberfläche des Kupferoxydes mit dem geschmolzenen Bleichromat überzogen wird. Ist das Kupferoxyd richtig mit Bleichromat behandelt worden, so ist einerseits das etwas poröse Kupferoxyd mit einer kompakten Schicht von Bleichromat überzogen und andererseits das dem Kupferoxyd immer in geringen Mengen anhaftende Alkali in Chromat übergeführt worden. Die Güte dieses Oxydationsgemisches haben J. LINDNER² und M. BOETIUS² voll bestätigt, nachdem es bereits die vollste Anerkennung vieler Autoren gefunden hatte³. Nur H. HENNIG⁴ ersetzt das beschriebene Oxydationsgemisch durch ein solches von Kupferoxyd-Bimsstein und Bleichromat-Bimsstein, da Kupferoxyd am Gebläse in Berührung mit reduzierenden Flammgasen erhebliche Mengen Kohlenstoff aufnehmen soll, die erst allmählich wieder abgegeben werden.

Das Bleisuperoxyd ist das heikelste Reagens und war daher schon wiederholt Gegenstand eingehender Untersuchungen³. Bei

¹ F. PREGL zog es vor, das Bleichromat durch Fällen einer verdünnten Bleiacetatlösung mit Kaliumbichromat selbst darzustellen.

² LINDNER, J.: Ber. dtsch. chem. Ges. **59**, 2806 (1926) und M. BOETIUS: Über die Fehlerquellen bei der mikroanalytischen Bestimmung des Kohlen- und Wasserstoffes nach der Methode von F. PREGL, S. 49.

³ KOPFER, F.: Z. analyt. Chem. **17**, 28 (1878); H. WEIL: Ber. dtsch. chem. Ges. **43**, 149 (1910); M. DENNSTEDT: Z. analyt. Chem. **42**, 417 (1903); J. LINDNER: Ber. dtsch. chem. Ges. **59**, 2561 (1926); M. BOETIUS: Über die Fehlerquellen bei der mikroanalytischen Bestimmung des Kohlen- und Wasserstoffes nach der Methode von F. PREGL. Berlin, Verlag Chemie 1931.

⁴ HENNIG, H.: Abdruck aus den Berichten der math.-physik. Kl. sächs. Akad. Wiss. Leipzig **85**, 182 (1933).

Substanzen, die nur aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff aufgebaut sind, würde eine Rohrfüllung genügen, die oxydierend wirkt. Ist jedoch am Bau des Moleküls Stickstoff beteiligt, so stehen nur zwei Mittel zur Zurückhaltung von Stickoxyden zur Verfügung: metallisches Kupfer und Bleisuperoxyd. Von diesen mußte das Kupfer ausscheiden, weil es von dem stets im Überschuß vorhandenen Sauerstoff sehr rasch oxydiert wird. M. BOETIUS¹ konnte in sehr interessanten Versuchen zeigen, daß beim Leiten von Luft über metallisches Kupfer eine Änderung der Dichte der Luft infolge von Sauerstoffverlust eintritt, die im Blindversuch eine Gewichtsabnahme der Absorptionsapparate um 0,05 mg verursacht. Es bleibt somit das Bleisuperoxyd mit seiner unangenehmen Eigenschaft, Wasser vorübergehend aufzunehmen und Kohlendioxyd in trockenem Zustand zu absorbieren, wobei letzteres in Gegenwart geringer Wassermengen wieder abgegeben wird, noch das einzige Mittel, mit dessen Hilfe wir Substanzen jeder Zusammensetzung mit Sicherheit analysieren können. Schon F. PREGL und nachher J. LINDNER² erkannten, daß das Bleisuperoxyd korrekte Wasserstoffwerte nicht beeinträchtigt, wenn es auf Temperaturen von 180–200° erhitzt wird. In diesem Temperaturbereich wird einerseits das aufgenommene Wasser rasch wieder abgegeben und andererseits noch nicht ein so hoher Trocknungsgrad erreicht, daß es zur Absorption von Kohlensäure kommen kann. Um die obigen Bedingungen für die Verwendung des Bleisuperoxydes genau einhalten zu können, ist von F. PREGL die Hohlgranate in Anwendung gebracht worden, die dem Wasserdampfdruck des Systems Wasser-Bleisuperoxyd eine konstante Größe verleiht. Es ist aus den angeführten Gründen ein unbedingtes Erfordernis, ein ganz einwandfreies Bleisuperoxyd entweder selbst darzustellen oder ein käufliches Präparat auf seine Eignung hin gründlich zu prüfen.

Reinigung des Bleisuperoxydes³. 150 g käufliches Bleisuperoxyd werden in einer Abdampfschale mit konzentrierter Salpetersäure ($d = 1,4$) 2 Stunden lang auf dem Wasserbad unter

¹ BOETIUS, M.: Über die Fehlerquellen bei der mikroanalytischen Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung, S. 51.

² LINDNER, J.: Ber. dtsh. chem. Ges. 59, 2806 (1926).

³ In Ergänzung zur 3. Auflage wird hier mitgeteilt, daß die Firma E. Merck, Darmstadt, kein granuliertes Bleisuperoxyd nach F. PREGL mehr herstellt. Bleisuperoxyd der Firma Sehering-Kahlbaum, Berlin, benutze ich seit 3 Jahren mit vollster Zufriedenheit.

öfterem Umrühren digeriert, nach 1—2 Stunden Stehen wiederholt dekantiert und mit destilliertem Wasser so lange unter Umrühren gewaschen, bis in dem Waschwasser mit Diphenylamin-Schwefelsäure keine Salpetersäure mehr nachzuweisen ist.

Den schlammigen Rückstand befreit man durch Erwärmen auf dem Wasserbad in der Abdampfschale nahezu vollständig von Wasser und zerschneidet ihn mit einem Spatel in kleine Würfel von etwa 2 mm Seitenlänge. Man bringt die Würfel in ein geräumiges Pulverglas und schleift durch Drehen mit der Hand oder einer langsam laufenden Drehbank die Kanten der Würfel gegenseitig rund und siebt schließlich das Abgeriebene ab. Der Staub wird nach neuerlichem Befeuchten und Trocknen wieder in Würfel geschnitten und auf obige Weise weiter behandelt. Das schwarze¹ Präparat wird in einem Pulvergläschen aufgehoben. Man erhält damit nach 6 Stunden Ausglühen im Verbrennungsrohr gleich ausgezeichnete Wasserstoffwerte.

Von der Beschreibung des früher verwendeten Bleisuperoxyd-Asbestes wird abgesehen, da er den Nachteil zu rascher Erschöpfung bei Verbrennung stickstoffhaltiger Substanzen besitzt und das Quellen beim Erhitzen einen weiteren Nachteil darstellt.

Der KRÖNIGSche Glaskitt: Man bereitet ihn durch Zusammenschmelzen von einem Teil weißem Wachs und vier Teilen Kolophonium und gießt die weiche Schmelze in zylindrische Formen.

Dekalin (K.P. = 188°) oder *Cymol* (K.P. = 176°). Ersteres ist im allgemeinen vorzuziehen. Das handelsübliche Dekalin (Deutsche Hydrierwerke, Rodleben bei Rosslau) behält seine Brauchbarkeit in der Granate viel länger, wenn es nach 2—3maligem Ausschütteln mit konz. Schwefelsäure und Waschen mit Wasser sorgfältig getrocknet und dann destilliert wird. Hierbei scheidet man den Vorlauf ab, der gewöhnlich geringe Mengen Säure enthält, und sammelt die Mittelfraktion (K.P. 186—190°) direkt in einer entsprechenden Vorratsflasche. Dieses gereinigte Dekalin neigt viel weniger zu Verhärtung als das handelsübliche Produkt.

Calciumchlorid (geschmolzen, hirsekorngroß zur Mikroanalyse nach F. PREGEL): Das seit längerer Zeit von E. MERCK gelieferte Präparat zeigt einen Glühverlust von 1,2%. Bei gleichzeitiger Verwendung von Natronkalk als Absorptionsmittel für Kohlendioxyd wurden stets gute Wasserstoffwerte erhalten.

¹ Unreine Präparate sind nicht schwarz, sondern bräunlich bis rotbraun.

Anhydrone (Magnesiumperchlorat), erhältlich bei I. T. Baker, Chemical Co., Philippsburg, New Jersey, USA., kann ohne weitere Vorbehandlung in die Absorptionsapparate gefüllt werden.

Natronkalk (p. a. fein granuliert, E. MERCK): Um einwandfreie Kohlenstoffwerte zu erhalten, darf der Natronkalk nicht zu trocken und auch nicht zu feucht sein¹. Über das richtige Befeuchten des Natronkalkes vor der Füllung der Absorptionsapparate liegen bis heute keine quantitativen Angaben vor und so wird es mitunter vorkommen, daß besonders der Anfänger erst nach einigen Fehlanalysen den richtigen Feuchtigkeitsgrad für das gerade benützte Präparat selbst finden muß.

Zur Bestimmung des richtigen, zur Ausführung korrekter Analysen erforderlichen Feuchtigkeitsgehaltes geht man vom Glühverlust jeder neuen Natronkalksendung aus. Dazu bringt man in ein Wäageglas einen ausgeglühten Porzellantiegel von etwa 8 ccm Inhalt und wiegt beide auf einer Makrowaage. Sodann wiegt man 4–5 g Natronkalk ein und glüht den Tiegel über einer Bunsenbrennerflamme 10 Minuten (dunkle Rotglut) und läßt ihn in einem Exsiccator über Phosphorpentoxyd erkalten. In dem verschlossenen Wäageglas bringt man den Tiegel wieder auf die Waage und bestimmt den Glühverlust. Ganz verlässliche Kohlenstoffwerte erhält man, wenn der käufliche Natronkalk mit soviel Wasser befeuchtet wird, daß er insgesamt etwa 33 % Feuchtigkeit enthält. 100 Teile wasserfreier (geglühter) Natronkalk wären danach mit 33 Teilen Wasser anzufeuchten.

Beispiel: 4,370 g Natronkalk, E. MERCK, erleiden einen Gewichtsverlust von 0,840 g = 19,2 %. Zu 4,370 g Natronkalk müssen also, um 33 % Gesamtfeuchtigkeit zu erhalten, noch 0,612 g Wasser gebracht werden.

Um gleich eine größere Menge Natronkalk bereitzustellen, werden in einen großen Exsiccator eine breite Porzellanschale mit 50 g Natronkalk, E. MERCK, und eine Krystallisierschale mit 7,00 ccm Wasser gebracht. Nach etwa 3 Tagen hat der Natronkalk alles Wasser aufgenommen. Evakuiert man den Exsiccator kurz auf etwa 50 mm Hg und läßt ihn dann verschlossen stehen, so wird das Wasser in der halben Zeit vom Natronkalk aufgenommen. Fehlt es an befeuchtetem Natronkalk, so bringt man eine gewogene Menge (für 1–2 Füllungen) auf ein Filtrierpapier und spritzt etwas mehr

¹ Vgl. S. 77.

als die berechnete Menge Wasser (denn etwas saugt das Filtrierpapier auf) mit einem Zerstäuber aus einem 10 ccm-Meßzylinder darauf. Sodann rollt man den Natronkalk zur gleichmäßigen Befeuchtung auf dem Filtrierpapier hin und her und bringt ihn gleich in den Absorptionsapparat.

In der Literatur wird das Befeuchten des Natronkalkes meist damit begründet, daß trockener Natronkalk ein nicht so gutes Absorptionsvermögen für Kohlensäure besitzt wie feuchter. Ich kann jedoch die Angaben von A. FRIEDRICH, daß das Befeuchten des Natronkalkes lediglich den Zweck hat, den durchstreichenden Gasen nicht die letzten Spuren Feuchtigkeit zu entziehen, an Hand quantitativer Versuche vollauf bestätigen. Bei Verwendung von Phosphorpentoxyd (an Stelle von Chlorcalcium) und von trockenem¹ Natronkalk bleibt nämlich im Blindversuch das Natronkalkrohr gewichtskonstant und in der Analyse wird die Kohlensäure quantitativ absorbiert. Verwendet man dagegen den trockenen Natronkalk in Kombination mit Chlorcalcium, so nimmt das Natronkalkrohr im Blindversuch an Gewicht zu und bei der Analyse werden zu hohe Kohlenstoffwerte erhalten. Hieraus ergibt sich weiter, daß der Natronkalk im U-Rohr nicht befeuchtet werden muß.

Die Firma A. H. Thomas Company, Laboratory Apparatus and Reagents, Philadelphia, West Washington Square, USA., bringt seit Jahren unter dem Namen Ascarite ein vorzügliches Absorptionsmittel für Kohlendioxyd in den Handel. Die damit gefüllten Natronkalkrohre absorbieren im Mittel rund 500 mg Kohlendioxyd, also die 3—4fache Menge Kohlendioxyd gegenüber dem Natronkalk. Das Fortschreiten der Absorption gibt sich in einer deutlichen Färbung des Absorptionsmittels kund, so daß man jederzeit in der Lage ist, zu beurteilen, ob die Füllung für kommende Analysen noch ausreicht oder nicht. Die einmal verbrauchte Füllung läßt sich leider nicht so leicht wie der Natronkalk aus dem Röhrchen entfernen, denn mit der Absorption geht ein Verbacken und eine Volumsvermehrung einher, die die gefahrlose Entfernung der Füllung nur nach Einlegen in schwach angesäuertes Wasser über Nacht sicher gestattet. Eine mechanische Entfernung der verbrauchten Füllung, wie sie beim Natronkalk mit einem weichen Draht stets gefahrlos gelingt, ist hier nahezu ausgeschlossen.

Ein weiterer Umstand, auf den besonders geachtet werden muß, ist, daß der Ascarite im Gegensatz zum Natronkalk eine außerordentlich geringe Wasserdampfspannung besitzt. Infolgedessen ist man genötigt, das gleichzeitig verwendete Chlorcalcium (für die Füllung des U-Rohres mit dem Blasenähler, des Chlorcalciumrohres und des Ascariterohres) durch Erhitzen mit leuchtender Flamme in einem an das Wasserstrahlvakuum angeschlossenen Rundkolben scharf zu entwässern. Sonst können die das Chlorcalciumrohr durchstreichenden Wasserdämpfe

¹ Wie von E. Merck bezogen (19% Feuchtigkeit), also nicht gegläht.

im Natronkalkrohr durch den Ascarite zur Absorption gelangen und dadurch fälschlich die Kohlenstoffwerte erhöhen.

Die Firma E. Merck, Darmstadt, bringt ein dem Ascarite ähnliches und ebenso leistungsfähiges Präparat unter dem Namen *Natronasbest* in den Handel¹.

b) Das Aufstellen einer neuen Apparatur.

Die Kohlenstoff-Wasserstoff-Apparatur kann auf jedem beliebigen Laboratoriumstisch aufgestellt werden, an dem bei Tages- oder Lampenlicht sämtliche Apparaturteile genau zu übersehen sind. Neben der rechten Breitseite des Tisches soll noch etwa 40—50 cm freie Bodenfläche für das Aufstellen der beiden Stahlflaschen sein, um nicht die Gase auf zu langem Wege den Druckreglern zuzuleiten. Bei Raummangel können die Bomben auch auf ein Gestell gelegt werden, das unter dem Arbeitstisch Platz findet.

Die mit Chromschwefelsäure, Wasser und destilliertem Wasser gereinigten Druckregler werden etwa zu $\frac{3}{4}$ mit 5%iger Lauge (S. 40) gefüllt, die Glocken aufgesetzt und durch künstlich gealterte Verbindungsschläuche (S. 22), die durch zwei Präzisions-Quetschhähne (Abb. 7) zu ziehen sind, mit den Gasometern verbunden. Entnimmt man die Gase direkt den Stahlflaschen, so sind die Quetschhähne überflüssig und der Anschluß an die Ventile wird mit zwei Glasrohren, die sorgfältig gereinigt wurden, an die Druckregler Glas an Glas und an die Ventile mit so langen Verbindungsschläuchen hergestellt, daß die Glocken der Druckregler, die normalerweise etwa 7 cm eintauchen, noch um etwa 2 cm ohne Spannung der Schläuche gehoben werden können. Für den weiteren Weg der Gase zieht man Schläuche von den Ableitrohren der Druckregler zu den Ansätzen des Dreiwegehahnes und fettet diesen Hahn mit wenig Vaseline so, daß er gerade leicht im Schliff gleitet.

Der elektrische Verbrennungssofen muß zunächst genau überprüft und auf die Temperatur von 550° mit dem zugehörigen Schiebewiderstand eingestellt werden. Vor allem hat man sich mit einem Thermolement durch Temperaturmessung die Gewißheit zu verschaffen, daß die Heizwicklung den Ofen in der ganzen Länge gleichmäßig zum Glühen bringt². Dazu wird das Stabende eines Thermo-

¹ Nach privater Mitteilung durch Herrn Dr. E. WIEDEMANN, Chemische Fabrik, vorm. Landoz in Basel, erhält man mit diesem Präparat unter gleichzeitiger Verwendung von hochgetrocknetem Chlorcalcium sehr gute Analysenergebnisse.

² In 1—2 cm Abstand von den seitlichen Schamottisierungen wird die Temperatur 30—50° niedriger als im Innern des Heizkörpers sein. Diese Differenz ist aus rein technischen Gründen nicht zu verhindern und beeinflusst die Ergebnisse nicht.

elementes genau in die Mitte des Ofens gebracht und die Temperatur mit dem Schieber des Widerstandes auf 550° ($\pm 20^{\circ}$) eingestellt. Man markiert den entsprechenden Sitz des Schiebers kräftig. Im späteren Gebrauch wird man zweckmäßig das Anheizen mit ausgeschaltetem Widerstand einleiten und erst dann, wenn die Wicklung zu glühen beginnt, den Schieber auf die Marke einstellen. Zuletzt kontrolliert man die Temperatur etwa 2 cm vor beiden Enden der Heizwicklung (Heizstäbe). Eine weitere Prüfung des Ofens ist unnötig, wenn beim Durchsehen der Heizkörper in seiner ganzen Länge gute Rotglut erkennen läßt.

1. Füllen des U-Rohres.

Das mit Chromschwefelsäure, Wasser und Alkohol gereinigte und an der Pumpe oder im Trockenschrank getrocknete U-Rohr wird in der Weise gefüllt, daß man zuerst in das Ansatzrohr am geschlossenen Schenkel ein Wattepföpfchen einführt und hierauf durch den Schliff des U-Rohres so viel gekörntes *Chlorcalcium* (Anhydron) unter Klopfen einfüllt, bis etwa $\frac{2}{3}$ des Rohres voll ist. Ein kleines Wattebäuschchen hält diese Füllung in ihrer Lage, worauf der noch leere Teil des U-Rohres bis zur Höhe des Ansatzes für den Blasen-zähler mit nicht befeuchtetem *Natronkalk* beschickt wird. Ein Pfröpfchen Watte wird zuletzt so darauf gelegt, daß kein Natronkalk in den Ansatz zum Blasen-zähler fallen kann. Der Glasstopfen wird vorsichtig erwärmt und mit KRÖNIGSchem Glaskitt in den Schliff schlierenfrei eingedreht. Jetzt erst füllt man mit einem zu einer feinen Spitze ausgezogenen Glasrohr in den Blasen-zähler tropfenweise so viel 50%ige Kalilauge ein, daß das verjüngte Ende des Einleitungsrohres etwa 2 mm in die Kalilauge eintaucht. Sollte mehr davon hineingekommen sein, so drückt man den Überschuß durch Hineinblasen am anderen Ende wieder heraus. Nach Reinigung mit einem Wattebäuschchen versieht man das U-Rohr mit einem Drahtbügel und hängt es damit an den Haken eines Stativs.

2. Füllen des Verbrennungsrohres.

Zunächst prüft man das Rohr genau auf seine S. 26 angegebenen Maße und wäscht es mit warmer Chromschwefelsäure, Wasser, destilliertem Wasser und Alkohol. Am zweckmäßigsten wird es unter Luftdurchsaugen an der Wasserstrahlpumpe unter gelindem Erwärmen getrocknet. Von dem nach S. 40 gereinigten *Asbest* bringt man für die Anfertigung des 6—7 mm langen Brems-

pfropfs einen kleinen Teil auf einen Platindeckel von 4–5 cm Durchmesser und glüht etwa 10 Minuten mit der rauschenden Flamme eines Bunsenbrenners.

Der Bremspfropf hat die Aufgabe, am Ende des Rohres die größte Gasreibung im ganzen System hervorzurufen. Von seiner Dichtigkeit hängt die Höhe der wirksamen Wassersäule ab, die in den Druckreglern erforderlich ist, um die Gase mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 4 ccm in der Minute (gemessen an der MARIOTTESchen Flasche) durch das System zu leiten. Er sorgt dafür, daß bei zu rascher Vergasung (plötzliche Expansion) keine unvollständig verbrannten Substanzteile in die Absorptionsapparate gelangen.

Mit der Platinspitzenpinzette bringt man durch die Mündung des Rohres 2–3 Bäschchen des ausgeglühten *Asbests* und schiebt sie mit einem scharfkantigen Glasstab von etwa 5 mm Durchmesser bis zur Ansatzstelle des Schnabels vor, verteilt den Asbest auch gegen die Wandung des Rohres und drückt ihn vorsichtig zusammen. Es ist empfehlenswert, die Stärke der Reibung, d. h. die Dichte des Pfropfs, jetzt zu messen. Zu diesem Zwecke schließt man das Verbrennungsrohr an den Blasenähler an und ermittelt, ob bei einem Druck von 40–60 mm Wassersäule (im Druckregler) eine Gasmenge von 3–4 ccm in einer Minute durch das Rohr geht¹. Dabei ist zu bedenken, daß das Rohr durch die folgende Füllung den Gasen eine noch etwas größere Reibung entgegenstellen wird, die jedoch durch eine Druckerhöhung von 10–20 mm im Glockengasometer leicht auszugleichen ist. Auf den Bremspfropf füllt man das *Bleisuperoxyd* in einer Länge von 20–25 mm und verteilt es durch vorsichtiges Klopfen gleichmäßig. Bevor zur weiteren Füllung geschritten wird, ist das beim Einfüllen an der Rohrwandung haften gebliebene Bleisuperoxyd mit einem auf einen Draht festgedrehten Wattebausch zu entfernen. Um das nun folgende Silber vor Verunreinigung durch Bleisuperoxydstaub zu schützen, bringt man auf das Bleisuperoxyd eine 2 mm lange Asbestzwischenlage, die nur lose gestopft wird. Der anschließenden Schicht von *Tressensilber* wird bei Gasöfen eine Länge von etwa 40 mm gegeben; ihre Länge ist von der Granate abhängig. Bei einem Abstand von 10 mm zwischen Granate und Langbrenner soll die Silberfüllung 5–10 mm in die Drahtnetzrolle des Langbrenners hineinragen. Bei

¹ Vgl. S. 57. Das Eichen des Rohres mit dem Blasenähler.

elektrischer Heizung nähert man die Granate mit Rücksicht auf die schon kühlere Schamottauskleidung vorteilhaft bis auf 5 mm dem Ofen und führt die Silberwolle bis zum Beginn der Heizwicklung ein. Nun schiebt man eine dünne Asbestschicht von 2 mm auf das reduzierte Silber, füllt bei Gasöfen das *Bleichromat-Kupferoxydgemisch* in einer Länge von etwa 140 mm auf und festigt es zuletzt durch einen Pfropf aus Tressensilber von 15–20 mm Länge.

Der Heizkörper elektrischer Öfen wird auf Rädern geliefert, um den Langbrenner gegen den beweglichen Brenner verschieben zu können. Dadurch kann man auch den zwischen den Schamottauskleidungen liegenden kälteren Teil des Rohres nach der Verbrennung erhitzen und dort allenfalls zurückgebliebene Substanzreste entfernen. Wie schon mitgeteilt, bevorzugt man heute die Kombination von elektrischem Langbrenner und beweglichem Gasbrenner. Dabei kann man sich das gute Wärmeleitvermögen des Silbers in der Weise zunutze machen, daß auf die Kupferoxyd-Bleichromatschicht, deren Länge nach der des Ofens zu wählen ist, eine 30 mm lange Silberschicht gebracht wird, die 5 mm über das Ende des Langbrenners hinausragt. Ist man zum Schluß der Verbrennung mit dem beweglichen Brenner an den Langbrenner herangerückt, so genügt es, das Ende der Silberschicht eine Minute lang zu erhitzen, um sicher zu sein, daß auch die letzten, kurz vor dem Langbrenner zurückgebliebenen Substanzreste verbrannt sind. So wird auch bei elektrischer Heizung ein Verschieben des Langbrenners überflüssig. Über den gefüllten Teil des Rohres schiebt man zuerst eine kurze (50 mm) und dann eine nicht zu eng anschließende (11 mm Durchmesser) lange Eisendrahtnetzrolle¹ (Abb. 10).

Um das Rohr in der Hohlgranate zu fixieren, umwickelt man es über der dem Bleisuperoxyd benachbarten Silberschicht mit einem Streifen Asbestpapier. Der Asbestpapierstreifen verhindert auch das Zustandekommen eines sonst die Granate durchstreichenden Luftstromes, der Temperaturänderungen zur Folge haben könnte.

In die Granate nach A. VERDINO² bringt man so viel Dekalin, bis es im Sieden 10–20 mm in das Steigrohr reicht. Die Granate soll von der benachbarten Schmalseite des Verbrennungsgestelles höchstens 1 cm weit abstehen.

Die Mündung des Rohres verschließt man mit einem feinporigen, gutsitzenden Kork und verbindet das seitliche Ansatzrohr

¹ In elektrische Öfen wird das Rohr ohne lange Eisendrahtnetzrolle gebracht.

² VERDINO, A.: Mikrochem. 9, 123 (1931).

mittels eines gealterten Verbindungsschlauches Glas an Glas mit dem U-Rohr.

Ein tadellos gefülltes Rohr kann bei sorgfältiger Behandlung für mindestens 200 Analysen Verwendung finden, wenn man es vor übermäßigem Glühen bewahrt und die Bleisuperoxydschicht niemals einer höheren Temperatur als 200° aussetzt. Wenn hintereinander halogen- oder schwefelhaltige Substanzen verbrannt werden, wird das dem Schiffchen benachbart liegende Tressensilber stark beansprucht. Es empfiehlt sich dann, dieses nach etwa 10–20 Analysen zu entfernen und durch neue Silberwolle zu ersetzen.

Die geschilderte, auf den ersten Blick vielleicht etwas kompliziert erscheinende Rohrfüllung ist das Ergebnis einer ganzen Reihe von Überlegungen und Versuchen: das Bleisuperoxyd bietet Gewähr, die bei Nitro-, Nitroso- sowie Oxyazoverbindungen wahrscheinlich auftretenden höheren Stickoxyde mit Sicherheit zurückzuhalten. Sind am Aufbau der organischen Substanz noch Halogene und Schwefel beteiligt, so reicht das auch für diese empfohlene und verwendete Bleisuperoxyd nicht in allen Fällen aus; namentlich dann nicht, wenn es schon etwas Bleinitrat enthält. Als bestes Absorptionsmittel für Halogene hat sich das erhitzte, metallische Silber und für die Zurückhaltung der Oxyde des Schwefels das Bleichromat bewährt. Durch Vorschalten dieser beiden Mittel vor das Bleisuperoxyd wird dieses entlastet und bleibt seiner eigentlichen Aufgabe, der Absorption höherer Oxyde des Stickstoffes, voll erhalten; die Möglichkeit, den am stärksten beanspruchten Teil der Silberfüllung nach einiger Zeit auszuwechseln, erhält die übrige Rohrfüllung dauernd leistungsfähig.

3. Füllen der Absorptionsapparate.

Neue Apparate werden, um späteren Schwierigkeiten zu entgehen, zunächst nach S. 35 auf die richtige Weite der Kapillaren genau geprüft und hernach für einige Stunden in warme verdünnte Salzsäure gelegt¹; mit Wasser, destilliertem Wasser und Alkohol gewaschen (durchsaugen) und im Trockenschrank bei 110° getrocknet.

Das Chlorcalciumrohr. Die Füllung des Absorptionsrohres mit *Chlorcalcium* oder *Anhydrone* wird folgendermaßen vorgenommen:

¹ Bei neuen Apparaten werden nach dem Abwischen Gewichtsverluste beobachtet, die auf Materialverlusten der Oberfläche beruhen. A. FRIEDRICH: Z. angew. Chem. 36, 481 (1932) empfiehlt, die Apparate für einige Zeit in verdünnte heiße Salzsäure zu legen.

Um ein Verstäuben zu verhüten, schiebt man zuerst ein kleines, lockeres Wattebüschchen auf die Trennungswand zur Vorkammer. Auf dieses bringt man entweder 2—3 Stücke grobes, schaumiges Chlorcalcium oder aber, wenn man nur hirsekorngroßes zur Verfügung hat, zwei kleine Glaskapillaren (10—15 mm lang, 1,5—2 mm lichte Weite) und hirsekorngroßes Chlorcalcium in etwa 20 mm Länge. Auf dieses folgt wieder ein kleines Wattebüschchen (2—3 mm dick). Dann füllt man bis zum Schliff das hirsekorngroße Chlorcalcium auf, deckt die Füllung mit einem größeren Wattebüschchen zu und reinigt den Schliff mit Watte, die auf einen gerauhten Stahldraht aufgedreht wird. Nun erwärmt man den Schliff und den Stopfen schwach in einer eben entleuchteten, klein gestellten Flamme, bringt auf den Schliffstopfen etwas *KRÖNIGSchen Glaskitt* und dreht den Stopfen noch warm in den Schliff schlierenfrei ein. Den am Rande hierbei ausgetretenen Kitt entfernt man nach dem Abkühlen zuerst mechanisch, den letzten Rest reibt man mit einem mit Benzol befeuchteten Lappen ab. Da das Chlorcalcium Kohlensäure in geringer Menge aufzunehmen und festzuhalten vermag, würde es ohne Vorbehandlung bei den ersten Analysen zu niedrige Kohlenstoffwerte verursachen. Es wird daher der Apparat mit dem dem Schliff gegenüberliegenden Ende an einen *KIPPSchen* Apparat zur Entwicklung von Kohlensäure angeschlossen. Zuerst verdrängt man die Luft mit Kohlensäure (Stromrichtung wie bei der späteren Analyse), verschließt sodann das offene Ende und läßt den Absorptionsapparat 10 Minuten unter Kohlensäuredruck. Hernach wird das Kohlendioxyd in der Stromrichtung wieder entfernt, indem man mit der *MARIOTTESchen* Flasche 100 ccm Luft durchsaugt.

Wird Anhydrone als Absorptionsmittel verwendet, kann die Sättigung mit Kohlensäure unterbleiben. Im kontinuierlichen Betriebe besitzt das Anhydrone den Vorzug, daß die Füllung etwa 200 mg Wasser aufnimmt, während das Chlorcalcium schon nach 80—100 mg Wasseraufnahme zu kleben beginnt¹ und erneuert werden muß.

Das Natronkalkrohr. Die Füllung wird ähnlich der des Chlorcalciumrohres vorgenommen; man bringt zuerst durch die Mündung einen etwa 5—6 mm hohen Wattepfropf und auf diesen eine Schicht von 30 mm hirsekorngroßem *Chlorcalcium* (Anhydrone). Gegen den

¹ Phosphorperoxyd als Absorptionsmittel zu verwenden, hat sich nach persönlichen Mitteilungen von Fachgenossen nicht bewährt. Vgl. auch H. HENNIG: S. 41 Fußnote 4.

folgenden Natronkalk grenzt man das Chlorcalcium mit einer 2 bis 3 mm starken Wattelage ab, die den Zweck hat, bei Erneuerung des Natronkalkes ein Herausrollen des Chlorcalciums zu verhindern. Nun wird der nach S. 44 befeuchtete *Natronkalk* bis zum Schliff aufgefüllt, mit einem Wattebausch bedeckt und der Schliff, wie oben beschrieben, eingekittet und gereinigt. Auch durch dieses Röhrchen saugt man in der Stromrichtung 100 ccm Luft. Eine Füllung kann 120—140 mg Kohlensäure mit Sicherheit absorbieren. Die für die Analyse fertigen Absorptionsapparate werden durch Absorptionsschlauchkappen verschlossen und neben der Waage auf einem Metallstativ, nur an zwei Stellen aufliegend, aufbewahrt. Zum Schluß wird noch das Chlorcalciumrohr (Abb. 14) an der MARIOTTESCHEN Flasche mit Chlorcalcium oder Anhydron gefüllt. Die Füllung braucht erst nach einigen Monaten erneuert zu werden.

Von Interesse dürfte es sein, daß in der geschilderten Weise gefüllte Chlorcalciumrohre ungefähr ein Gewicht von 6 g, Natronkalkrohre ein Gewicht von 7 g, mit Ascarite gefüllte Rohre ein Gewicht von 9 g besitzen.

c) Das Reinigen und Wischen der Absorptionsapparate.

Bevor man die erste Kohlenstoff-Wasserstoff-Bestimmung ausführt, ist es sehr empfehlenswert, das Reinigen und Wischen der Absorptionsapparate einige Male zu üben und dabei die Apparate auf ihre Gewichtskonstanz zu prüfen.

Für die Reinigung der Ansatzröhrchen benützt man einen an beiden Enden angerauhten Stahldraht von 0,7—0,8 mm Durchmesser, auf den zwischen den Fingern gerade so viel Watte aufgewickelt wird, daß er in das Lumen der Ansatzröhrchen knapp hineinpaßt.

Zum Reinigen und Abwischen der Oberfläche der Apparate verwendet man zwei Flanell-(Barchent)Läppchen von etwa 6×10 cm und vier gleich große Rehlederläppchen. Sie werden in drei flachen geräumigen Glasschalen aufbewahrt und sind bei Nichtgebrauch durch darübergestülpte Glasschalen vor Staub zu schützen. Die Rehlederläppchen müssen immer tadellos rein sein; schmutzige müssen gründlich mit lauwarmem Seifenwasser, in das man einige Tropfen Ammoniak bringt, gewaschen und auf einem Bindfaden freihängend bei Zimmertemperatur getrocknet werden.

Bevor mit den Wischversuchen begonnen wird, sind die beiden Flanellläppchen zu befeuchten. Um sie richtig zu befeuchten, macht

man sie zuerst in einer Schale mit destilliertem Wasser ganz naß, wringt dann fest aus, rollt sie in ein trockenes sauberes Handtuch ein und entfernt den größten Teil des Wassers durch festes Zusammenpressen. Man legt dann die feuchten Läppchen in eine Glasdose und läßt darin auch die Rehlederläppchen für eine Stunde. An Tagen großer Luftfeuchtigkeit (Sommer) unterbleibt diese Maßnahme.

Zuerst nimmt man die Absorptionsapparate vom Metallstativ, zieht die Verschlussskappen ab und legt die Apparate auf eine weiche Unterlage. Mit dem einen befeuchteten Läppchen in der linken Hand erfaßt man das Chlorcalciumrohr und reinigt mit der rechten Hand durch Drehen des Stahldrahtes (mit Watte) beide Ansatzröhrchen bis zu den kapillaren Verengungen.

Hat man sich überzeugt, daß kein Gummiteilchen mehr in dem Röhrchenansatz ist, so wird die Oberfläche des Apparates gereinigt. Hierzu nimmt man in die rechte Hand den zweiten Flanellappen und wischt, in der Mitte beginnend, unter Drehen

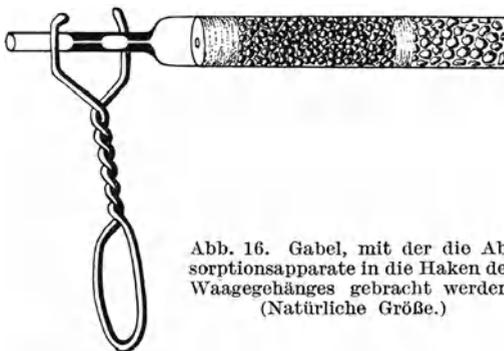


Abb. 16. Gabel, mit der die Absorptionsapparate in die Haken des Waagegehänges gebracht werden. (Natürliche Größe.)

des Apparates um seine Längsachse zweimal bis zum Ende des Ansatzrohres; nun wendet man den Apparat um 180° und wischt die zweite Hälfte auf gleiche Weise. Sodann wird mit dem ersten und anschließend mit dem zweiten Rehlederpaar (gleiche Handgriffe wie oben) nachgewischt und der Apparat wieder auf das Metallstativ gelegt.

Genau gleich verfährt man beim Reinigen des Natronkalkrohres. Nach dem Wischen dürfen die Apparate nicht mehr mit der Hand berührt werden. 5 Minuten nach Abnahme von dem Metallstativ oder nach dem Abziehen vom Schnabel des Verbrennungsrohres wird das Chlorcalciumrohr mit der „Gabel“ aus Aluminiumdraht (Abb. 16) in die Haken des linken Waagegehänges gelegt und das Tarafläschchen auf die rechte Waagschale gestellt. Die endgültige Wägung macht man 5 Minuten nach dem Einbringen in die Waage, d. h. 10 Minuten nach dem Entfernen von dem Metallgestell oder der Apparatur. Gleich darauf wird das Natronkalkrohr in die Waage gebracht, austariert und nach Ablauf von weiteren 5 Minuten

gewogen. Das Reinigen und Wägen beider Apparate erfordert genau 15 Minuten. Bei sachgemäßer Behandlung muß das Gewicht der Absorptionsapparate nach Wiederholung der Wischversuche mit einer Genauigkeit von $\pm 0,005$ mg reproduzierbar sein.

Von der unbedingten Notwendigkeit, die angegebenen Zeiten beim Wägen einzuhalten, die von F. PREGL in zahlreichen systematischen Versuchen festgelegt wurden, kann man sich rasch und einfach überzeugen.

Durch das Angreifen und Abwischen erfährt jeder Apparat eine scheinbare Verminderung seines Gewichtes, die wohl hauptsächlich auf die Erwärmung seiner Oberfläche zurückzuführen ist. Die Folge ist, daß der Apparat unmittelbar nach dem Abwischen einen Gewichtsanstieg zeigt, der in den ersten 5 Minuten sehr beträchtlich (0,1 mg oder selbst ein Mehrfaches) ist, zwischen der 5. und 10. Minute aber nur noch einige Hundertstel Milligramme beträgt. Nach 15 Minuten wird ein Wert erreicht, der auch nach $\frac{1}{2}$ Stunde, wenn alle erforderlichen Bedingungen im Wägungsraum sowie am Apparat erfüllt sind, unverändert bleibt.

In ganz seltenen Fällen wurde beobachtet, daß die Apparate sofort nach dem Abwischen das höchste Gewicht zeigten und von da ab stets leichter und leichter wurden. Eine von F. PREGL im Verein mit K. BRUNNER durchgeführte Untersuchung gelegentlich eines solchen Vorkommnisses hat zu der Erkenntnis geführt, daß es sich dabei infolge allzu großer Trockenheit der Rehlederläppchen, die zum Abwischen der Apparate benutzt wurden, um elektrostatische Ladungen der Glasoberflächen der Apparate gehandelt hat. Sie konnten leicht dadurch völlig vermieden werden, daß man die Rehlederläppchen in einer Glasdose aufbewahrt, in die man zeitweise die feuchten Flanellappen für eine Stunde hineinlegt.

Die Absorptionsapparate können nach F. PREGL nur dann mit der erforderlichen Genauigkeit gewogen werden, wenn der Wägeraum gleich oder höher temperiert ist als der Verbrennungsraum; denn werden die Absorptionsapparate in ein sehr kaltes Wägezimmer gebracht, so gelangt durch die Volumsverminderung der eingeschlossenen Luft trotz der schützenden Vorkammern eine wägbare Menge Wasserdampf in die Absorptionsmittel und man findet fehlerhafte Gewichtszunahmen bis zu 0,07 mg und darüber¹. Um beim Natronkalkrohr einem Fehler durch nachfolgendes Abkühlen zu

¹ Vgl. M. BOETIUS: Über die Fehlerquellen bei der mikroanalytischen Bestimmung des Kohlen- und Wasserstoffes nach der Methode von F. PREGL, S. 91.

entgehen, empfiehlt F. PREGL, während der Verbrennung auf das Natronkalkrohr ein doppeltes, mit kaltem Wasser befeuchtetes Flanellläppchen zu legen. Bei Verbrennungen mit elektrischer Heizung wurden Gewichtszunahmen durch eingesaugte Feuchtigkeit nicht beobachtet, somit habe ich auf die Kühlung des Natronkalkrohres schon seit Jahren verzichtet. Es werden ohne feuchten Flanellappen genau so gute Ergebnisse erzielt, wie mir auch auswärtige Kollegen bestätigen können.

d) Die Druckverhältnisse in der Apparatur und die Verwendung der MARIOTTESchen Flasche.

Vergegenwärtigen wir uns die Druckverhältnisse im ganzen System, so wird der im Druckregler durch die Niveaudifferenz des Wassers erzeugte Druck bis zum Bremspfropf nahezu ungeschmälert fortbestehen. Infolge der Gasreibung, die dieser Pfropf hervorruft, gestattet er in gleichen Zeiten nur gleichen Gasmengen den Durchtritt und bedingt dadurch einen plötzlichen Abfall des Druckes, der, wenn keine Absorptionsapparate angeschlossen sind, schon im Schnabel des Rohres auf Atmosphärendruck abnimmt.

Schließen wir nun die Absorptionsapparate (ohne MARIOTTESche Flasche) an, so wird durch die kapillaren Verengungen und durch die Gasreibung an den Absorptionsmitteln der Druck zunehmen, bis er einen Wert erreicht, welcher der Reibung des ganzen Systems bis zur letzten Kapillare des Natronkalkrohres entspricht. Es ist daraus leicht zu ersehen, unter welchem Druck die ganze Apparatur käme und welche Anforderungen an die Dichtigkeit der Schläuche zu stellen wären, wenn die Strömungsgeschwindigkeit von 4 cm nur auf diese Weise erreicht werden sollte. Um diesen Überdruck zu vermeiden, wird durch Anschluß der MARIOTTESchen Flasche am Ende des Natronkalkrohres ein konstant wirkender, verminderter Druck von der Größe erzeugt, daß gerade an der heikelsten Stelle der Apparatur, also zwischen Bremspfropf und der ersten Kapillare des Chlorcalciumrohres, Atmosphärendruck herrscht.

Diese Überlegung führte zur Anwendung der MARIOTTESchen Flasche, die F. PREGL mit Recht eine „Sicherheitsvorkehrung“ nennt.

1. Die Anwendung der MARIOTTESchen Flasche.

Eine Unzahl blinder Versuche hat ergeben, daß trotz Anwendung einwandfreien Sauerstoffes und gealterter Schläuche für die Zufuhr der Gase Gewichtszunahmen der beiden Absorptionsapparate erfolgen, wenn in ihnen ein stark verminderter

Druck herrscht. Hingegen fielen die gefundenen Zahlen an und für sich leicht verbrennlicher Körper zu niedrig gegenüber der Theorie aus, wenn in den Absorptionsapparaten, insbesondere aber an der Verbindungsstelle zwischen dem Schnabel des Verbrennungsrohres und dem Chlorcalciumrohr ein höherer Druck herrschte als der Barometerstand. Es machte den Eindruck, als ob in dem ersten Falle durch die erwärmte Kautschukverbindung Kohlendioxyd und Wasser eingesaugt und in dem anderen Falle diese beiden verloren gegangen wären.

In dieser Richtung wurden einige Versuche angestellt, deren Ergebnisse interessant genug sind, um hier angeführt zu werden. Kohlendioxyd wurde in einer Glasbürette über Quecksilber in einem Kautschukschlauch, dessen Ende durch einen hineingesteckten Glasstab verschlossen war, abgesperrt. Schon nach wenigen Minuten konnte man eine Verminderung des Volumens wahrnehmen. Bei entsprechend langer Ausdehnung des Versuches verschwindet das Gas aus dem abgeschlossenen Raum bis auf einen geringen Rest, trotz Entwicklung eines negativen Druckes von oft mehr als 200 mm Hg. Dieselbe Erscheinung, nur etwas abgeschwächt und zeitlich verzögert, ist auch bei Verwendung von Schläuchen zu beobachten, die zuvor in der schon besprochenen Weise durch Behandlung mit geschmolzenem Rohvaseline im Vakuum erschöpfend imprägniert worden waren. Schließt man hingegen in der Glasbürette über Quecksilber ein kohlendioxydfreies Luftvolumen mit einem Schlauch ab, der längere Zeit unter Kohlendioxyddruck stand und durch den man nur wenige Sekunden Luft durchgesaugt hatte, um das Kohlendioxyd wenigstens aus seinem Lumen zu entfernen, so findet man auch nach mehrstündiger Versuchsdauer höchstens eine Änderung des Quecksilberniveaus von 1—2 mm. Daraus folgt, daß von Kautschuk absorbiertes Kohlendioxyd außerordentlich rasch beim Durchsaugen an die Luft abgegeben worden ist, d. h. die Wanderung des Kohlendioxyds erfolgt im Kautschukkolloid in der Richtung vom höheren zum niedrigeren Kohlendioxyd-Partialdruck sehr rasch.

Diese Versuche lehren, daß das elektive Vermögen des Kautschuks, Kohlendioxyd aufzunehmen und es in der Richtung nach der niedrigeren Konzentration hin abzugeben, durch die Imprägnierung mit Vaseline höchstens eine Schmälerung erfährt, während ihm seine sonstige Fähigkeit, Wasser aufzunehmen und Wasser abzugeben, durch dieses Verfahren nahezu völlig geraubt wird; denn derart behandelte Schläuche geben trotz Erhitzens über dem heißen Schnabel des Verbrennungsrohres im blinden Versuch höchstens eine Menge von 0,02—0,04 mg Wasser an das Chlorcalciumrohr ab.

Aus diesen Erfahrungen folgt weiter, daß in die Verbindungsschläuche während der kurzen Dauer der Verbrennung etwa eingedrungenes Kohlendioxyd durch den nachfolgenden kohlendioxydfreien Luftstrom nahezu restlos der Substanz des Kautschuks entzogen wird. Aus diesen Rücksichten wäre also ein Druckausgleich durch die MARIOTTESche Flasche völlig entbehrlich und überflüssig. Anders hingegen steht es mit der nach oftmaligem Gebrauch auch bei imprägnierten Schlauchstücken auftretenden Mangelhaftigkeit des dichten Verschlusses, die sich oft plötzlich und unbemerkt einstellt. In solchen Fällen muß es selbstverständlich in Übereinstimmung mit den Beobachtungen bei blinden Versuchen und Analysen bei einem Überdruck im Innern zu einem Austritt, d. h. einem Verlust von Kohlendioxyd kommen, so wie es bei einem Sinken des Innendruckes unter den Wert des jeweiligen Barometerstandes zum Einsaugen feuchter Luft kommen muß.

In diesem Falle handelt es sich also um Verluste oder Zuwächse, die auf das Vorhandensein von Undichtigkeiten der Schlauchverbindungen zurückzuführen sind: seien es nun kapillare Risse, die im Laufe der Benützung entstanden sind, oder eine von Haus aus vorhandene Porosität der Schläuche. In jedem Falle ist das Schlauchstück zwischen dem Schnabel und dem Chlorcalciumrohr infolge der Erwärmung größeren Schädigungen ausgesetzt als die Schlauchverbindung zwischen beiden Absorptionsapparaten.

Die Anwendung der MARIOTTESchen Flasche ist bei tadellosen Verbindungsschläuchen für das Gelingen der Analysen nicht unbedingt erforderlich. Trotzdem ist ihre Benutzung sehr zu empfehlen; sie dient:

1. zum Eichen des Rohres mit dem Blasenähler (S. 57);
2. zum langsamen Durchsaugen von Luft durch die frisch gefüllten Absorptionsapparate (S. 51);
3. zur Kontrolle der Dichtigkeit der Apparatur (S. 72);
4. zur ständigen Überprüfung der Strömungsgeschwindigkeit während der Verbrennung und zum bequemen Messen der zum quantitativen Ausspülen erforderlichen 100 ccm Luft (S. 74).

Schließlich erlaubt die MARIOTTESche Flasche sogar bei etwas mangelhafter Dichtigkeit der Absorptionsschläuche, die Verbrennungsprodukte ohne fälschlichen Zuwachs oder Verlust in die Absorptionsapparate sicher weiterzuleiten.

2. Das Eichen des Rohres mit dem Blasenähler.

Für die quantitative Überführung der organischen Substanz in Kohlensäure und Wasser ist eine gewisse Berührungsdauer der entstandenen Gase mit der glühenden Rohrfüllung erforderlich, d. h. die Gasgeschwindigkeit darf einen maximalen Wert nicht überschreiten. In zahlreichen Analysen schwer verbrennlicher Substanzen wurde ermittelt, daß bei einer Gasstromgeschwindigkeit von 4 ccm in der Minute die Verbrennung sicher vollständig ist.

Um die Gasreibung eines korrekt gefüllten Rohres mit der genannten Strömungsgeschwindigkeit, die durch die MARIOTTESche Flasche gemessen wird, zu überwinden, wird man in den Druckreglern einen Überdruck von 50—80 mm Wassersäule anzuwenden haben.

Die Strömungsgeschwindigkeit der Gase zeigt der Blasenähler an. Wir benutzen ihn, um die einmal am ausgeglühten heißen Verbrennungsrohr eingestellte Gasgeschwindigkeit (Blasenzahl) dauernd

zu überprüfen, sowie nach dem Anschalten der Absorptionsapparate die richtige Saugwirkung der MARIOTTESchen Flasche einstellen zu können.

Das Einstellen der Druckregler für eine Gasgeschwindigkeit von 4 ccm in der Minute nimmt man an dem 6 Stunden lang ausgeglühten Rohre folgendermaßen vor:

Zuerst stellt man die Druckregler auf eine Wassersäule von etwa 50–70 mm ein und bestimmt mit der Uhr (Stoppuhr) die in 10 Sekunden im Blasenähler aufsteigenden Gasblasen. Dann verbindet man das Chlorcalciumrohr der MARIOTTESchen Flasche mittels des Absorptionsschlauches mit dem Schnabel des Verbrennungsrohres und senkt den „Heber“ der MARIOTTESchen Flasche so weit, bis der Blasenähler wieder die vorher bestimmte Blasenfrequenz anzeigt. In einem unter den Heber gestellten Meßzylinder wird das in 5 Minuten durch das Rohr geströmte Gas an der abgetropften Wassermenge gemessen. Wie man aus den erhaltenen Zahlen die Strömungsgeschwindigkeit errechnet, soll ein Beispiel erläutern:

Die erste Einstellung des Druckreglers ergäbe bei 9 Blasen in 10 Sekunden eine Wassermenge von 18 ccm in 5 Minuten; also beträgt die Strömungsgeschwindigkeit nicht wie erforderlich 4 ccm, sondern nur 3,6 ccm in einer Minute. Die richtige Blasenzahl, die durch Erhöhung der Wassersäule im Glockengasometer einzustellen ist, errechnet man einfach auf folgende Weise:

Gesuchte Blasenzahl = verlangtes Volumen mal Blasenzahl des Eichversuches durch gefundenes Volumen.

In unserem Falle: $\frac{20 \times 9}{18} = 10$ Blasen in 10 Sekunden.

Man kontrolliert, ob bei der errechneten Blasenzahl wirklich 4 ccm in der Minute durch das Rohr gehen, und stellt dann den zweiten Druckregler auf die gleiche Blasenfrequenz ein. Diese Einstellung wird im allgemeinen von nun an für das Rohr beibehalten, es sei denn, daß man wegen Verbiegung des Rohres oder Verlagerung des Bleisuperoxydes eine Druckveränderung vorzunehmen hat.

Es sei der Ausführung der Bestimmung vorweggenommen, daß ein etwas stärkeres Saugen (5–10 mm Unterdruck) mit der MARIOTTESchen Flasche weniger nachteilig ist als ein Überdruck in den Absorptionsapparaten. Letzterer kann zu Wasserstoff- und Kohlenstoffverlusten führen, während auch bei etwas stärkerem Saugen tadellos imprägnierte Absorptionsschläuche weder Wasser noch organische Dämpfe in ihr Lumen abgeben.

Aus dem Gesagten geht verschiedentlich hervor, daß den Schlauchverbindungsstücken große Aufmerksamkeit zu schenken ist und daß wir in ihrer Imprägnierung einerseits und der richtigen Anwendung der MARIOTTESchen Flasche andererseits die Mittel besitzen, ihre natürlichen Mängel erfolgreich zu bekämpfen.

Das Ergebnis sämtlicher Bemühungen und Überlegungen ist eine Apparatanordnung, in der auf Grund theoretischer Betrachtungen eine Reihe von Bedingungen in weit vollkommenerer Weise erfüllt ist, als dies bei der bisher noch sehr üblichen Makroanalyse zutrifft. Sie ermöglicht es, die Gase mit einer ganz bestimmten, leicht einstellbaren, empirisch ermittelten Strömungsgeschwindigkeit aus dem Verbrennungsrohr austreten zu lassen, und gewährleistet dadurch, daß jedes Stoffteilchen während einer bestimmten Zeitdauer mit der als allgemein zweckentsprechend erkannten Rohrfüllung („Universalfüllung“) in Berührung bleibt. Dies ist vor allem durch den nahe der Austrittsstelle der Gase aus dem Verbrennungsrohr angebrachten Bremspfropf erzielt worden. Seine Wirkung ist eine wesentlich andere als die einer Quetschhahnregulierung der Gase an der Eintrittsstelle einer Verbrennungsröhre, in der keinerlei Stromhindernisse angebracht sind, denn diese Anordnung sorgt höchstens für eine Gleichmäßigkeit der Einströmung, nicht aber für eine gleichmäßige Berührungsdauer mit der glühenden Rohrfüllung. Da die genannte Wirkung des Bremspfropfs nur bei gleichbleibendem Druck möglich ist, der durch einen an und für sich schwer und unsicher zu handhabenden Quetschhahn nicht immer leicht erreichbar erscheint, wurde dieser durch kleine gläserne Glockengasometer (Druckregler) ersetzt, die jederzeit den für die beabsichtigte Geschwindigkeit erforderlichen Druck konstant halten, zu kontrollieren gestatten und seine Überschreitung ganz unmöglich machen.

e) Die Ausführung der Bestimmung.

1. Die Einwaage.

Die Einwaage fester Substanzen wird in Platin-¹, Porzellan-² oder Hartglasschiffchen³ vorgenommen. Arsen- und quecksilberhaltige Substanzen, sowie Alkali- und Erdalkaliverbindungen, von denen letztere mit Kaliumbichromat gemischt werden, empfiehlt es sich,

¹ W. C. Heraeus, Hanau a. M.

² Berliner Porzellanmanufaktur.

³ P. Haack, Wien.

in Porzellan- oder Hartglasschiffchen einzuwägen¹; alle übrigen Substanzen können in Platinschiffchen zur Analyse gelangen. Die Schiffchen werden vor jeder Benutzung mit verdünnter Salpetersäure (1:1) ausgekocht, an einem Platindrahtaken oder mittels der Platinspitzenpinzette in einer entleuchteten Flamme ausgeglüht und sodann auf den Kupferblock des Handexsiccators gelegt. Infolge der großen Wärmekapazität des Kupferblockes ist das Platinschiffchen nach einigen Sekunden auf Zimmertemperatur abgekühlt und es kann mit der Wägung begonnen werden². Aus dem Exsiccator, der neben der Waage steht, bringt man das Schiffchen mit der Platinspitzenpinzette auf die linke Waagschale, legt auf die rechte Waagschale die Aluminiumtara und wägt auf 0,001 mg genau. Dann überträgt man das Schiffchen auf das Analysenheft und füllt mit Hilfe eines Mikrospatels 3–5 mg Substanz ein. Größere Mengen zu verbrennen ist überflüssig, wenn die Substanzen nicht sehr kohlenstoff- und wasserstoffarm sind. Bei organischen Phosphorsäureestern, Erdalkali-, Gold-, Platin- und anderen Salzen, deren Kohlendioxyd- und Wasserauswaagen sehr gering sind, empfiehlt es sich, die Einwaagen auf 5–7 mg zu erhöhen. In manchen Fällen muß man mit weniger als 3 mg auskommen. Bei einwandfreier Apparatur sind bis zu 2 mg herab noch gute Ergebnisse zu erreichen. Analysen mit Substanzmengen von etwa 1 mg gehören zu den Seltenheiten und man sollte sie nur in Verbindung mit einer Analyse mit normaler Einwaage bewerten. Bedenkt man, daß schon die Wägung der Absorptionsapparate vor und nach der Bestimmung nur auf $\pm 0,01$ mg genau ist, so bedingt allein der Wägefehler des Natronkalkrohres bei Einwaage von 3 mg einer Substanz mit 70% Kohlenstoff eine Abweichung von 0,08% C. Bei 1 mg Einwaage liegt daher die Abweichung schon außerhalb der PREGLSchen Fehlergrenze von $\pm 0,2\%$. Obgleich bei dieser Einwaage schon mehrfach Analysenergebnisse innerhalb dieser Fehlergrenze erhalten wurden, so ist hierbei doch mit einer Ungenauigkeit von mindestens $\pm 0,4\%$ zu rechnen.

Bevor man das Schiffchen wieder auf die Waage bringt, erfaßt man es mit der Pinzette und pinselt es an der Unterseite und an den beiden Längsseiten mit einem trockenen, staubfreien Marderhaarpinsel ab, um außen anhaftende Substanzteilchen zu entfernen.

¹ Auch ein altes Platinschiffchen kann verwendet werden.

² Bei Porzellan- und Hartglasschiffchen muß man etwa 10 Minuten warten.

Die Wägung wird wie oben genau durchgeführt, hierauf das Schiffchen auf den Kupferblock des Handexsiccators gelegt und der Deckel darüber gestülpt.

Feste, äußerst flüchtige Substanzen wie z. B. Cyclo-oktanon, Kampher, Tricyclen¹ ließen sich nach den bekannten Methoden nicht zur Wägung bringen. Sie konnten weder in Schiffchen eingewogen werden, noch war es möglich, sie in flüssiger Form in Kapillaren zu bringen. Solche Substanzen sind in Anlehnung an die Mikro-Molekulargewichtsbestimmung nach RAST (S. 293) in eine einseitig geschlossene Kapillare zu stoßen, die nachher zugeschmolzen wird.

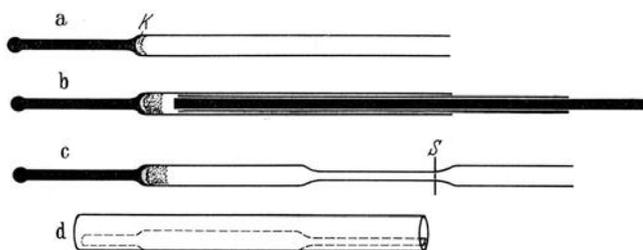


Abb. 17. Das Anfertigen von Kapillaren zur Einwaage von festen, äußerst flüchtigen Substanzen. (Natürliche Größe.)

a Wägekapillare mit festem Stiel, in die ein Krystall Kaliumchlorat (*K*) festgeschmolzen wird. b Die Substanz wird aus einer Kapillare mit einem Glasstab in die Wägekapillare gestoßen. c Das Ausziehen der Kapillare und das Abschmelzen bei *S* nach der Wägung. d Platinzylinder, in dem die Kapillare in das Verbrennungsrohr geschoben wird.

Dazu fertigt man sich aus einem Reagensglas in der entleuchteten Flamme eines Bunsenbrenners eine dünnwandige Kapillare von 2—2,5 mm Durchmesser an, läßt sie etwa 40 mm von der Mündung entfernt in der Flamme des Mikrobrenners zusammenfließen und zieht sie zu einem festen Stiel von etwa 15 mm aus (Abb. 17) (a). Man bringt einen Krystall Kaliumchlorat bis auf den Boden der Kapillare und schmilzt ihn dort vorsichtig fest². Dann legt man die Kapillare auf den Kupferblock des Handexsiccators und wägt sie nach einigen Minuten auf 0,001 mg genau. Mit einer zweiten, beiderseitig offenen, längeren Kapillare, die eben in das Lumen der gewogenen paßt, nimmt man die Substanz (3—4 mg) von einem Uhrglas durch Einpressen oder auch mit Hilfe eines Spatels auf und entfernt außen haften gebliebene Substanzreste sorgfältig mit dem Marderhaarpinsel. Die „Wägekapillare“ stellt man mit dem Stiel nach unten in ein

¹ Herrn Prof. G. KOMPPA, Helsingfors, und Herrn Prof. K. ZIEGLER, Heidelberg, danke ich für diese Präparate bestens.

² Unbedingt nötig ist diese Maßnahme nicht.

kurzes, unten zugeschmolzenes Glasrohr von 25—30 mm Höhe, das in einem Holzblock oder Korkstopfen senkrecht steht. Nun wird die Kapillare mit der Substanz bis etwa 5—10 mm über den Boden eingeschoben (b) und die Substanz mit einem dünnen Glasstab in die Wägekupillare gestoßen; zuerst wird der Glasstab, dann die Kapillare entfernt. In der Flamme des Mikrobrenners erweicht man die Kapillare etwa 20 mm über der Substanz, zieht sie außerhalb der Flamme zu einer feineren Kapillare aus und wägt nach dem Erkalten (c). Es empfiehlt sich, die Wägekupillare nicht enger als auf 0,5 mm auszuziehen, denn bei höher schmelzenden Substanzen kann es sonst an dieser Stelle zu Verlegungen durch wieder auskristallisierte Substanz kommen, worauf die Kapillare bei weiterem Erwärmen zerspringt und Glassplitter in das Verbrennungsrohr fallen.

Man schmilzt die gewogene Kapillare zu (S. 63) und bringt sie zur Apparatur. In einem einseitig geschlossenen Zylinder aus Platinblech (Durchmesser 4—5 mm, Länge 45 mm) wird die Kapillare, nachdem der halbe Stiel und die zugeschmolzene Spitze abgebrochen wurde, in das Verbrennungsrohr geschoben (d). Beim Anheizen des verschlossenen Endes des Zylinders wird das ganze Platinblech so warm, daß die geschmolzene Substanz nicht mehr im Bereich der Kapillare fest werden kann und an der Spitze austritt. Die Spitze über den Zylinder herausragen zu lassen, ist folglich unzweckmäßig und hat außerdem noch den Nachteil, daß sich die Spitze im Laufe der Verbrennung über der Flamme abbiegt und am Verbrennungsrohr anschmilzt. Auch die später beschriebene Verbrennung von Flüssigkeiten nach F. PREGL nehmen wir am Kaiser-Wilhelm-Institut nur noch wie hier in Platinzylindern vor. Ebenso schützen wir das Rohr bei der Verbrennung mit Kaliumbichromatgemischen, indem wir das Schiffchen mit einem Platinblech umgeben.

Zähflüssige Substanzen (Öle) mit geringem Dampfdruck werden mit einem ganz dünnen Glasstab in ein Schiffchen gebracht, wobei darauf zu achten ist, daß die Außenwandung des Schiffchens nicht benetzt wird.

Für die **Einwaage flüssiger Substanzen mit geringem Dampfdruck** benutzt man aus Reagensgläsern angefertigte Kapillaren, die nachher an der Spitze zugeschmolzen werden. Etwa 100 mm lange Kapillaren von 1 mm Lumen schmilzt man entsprechend der Zeichnung (Abb. 18) in der Mitte zu einem Tropfen zusammen (a), zieht diesen zu einem Glasstab von etwa 25 mm Länge aus (b) und schmilzt in der Mitte

durch (c). Die Enden der beiden Stiele läßt man zu kleinen Glas-
kugelchen rundlaufen. Auf den Boden einer solchen Kapillare bringt
man einen Krystall Kaliumchlorat, den man dort anschmilzt (d).
Etwa 20 mm vom geschlossenen Ende erweicht man das Glas
der Kapillare, zieht es außer-
halb der Flamme zu einer Haar-
kapillare aus und bricht diese
nach 25—30 mm ab (e). Auch
hier tut man gut, die Haar-
kapillare nicht unter 0,1 mm
auszuziehen¹. Tritt nämlich die
Zersetzung des Kaliumchlorats
schon ein, während noch Flüssig-
keit in der feinen Kapillare
ist, so wird diese allzu leicht
gesprengt.

Nachdem die Kapillare auf
3 Dezimalen genau gewogen ist,
faßt man sie mit einer Pinzette
und treibt durch vorsichtiges
Erwärmen, ohne das Kalium-
chlorat zu schmelzen, Luft aus
der Kapillare. Noch warm
bringt man ihre Spitze in die
Substanz, die durch das all-
mähliche Abkühlen hochgesaugt
wird. Die eingetretene Flüssig-
keit (3—5 mg) befördert man,
indem man die Kapillare zwi-
schen Daumen und Zeigefinger
(Spitze aufwärts) hält, durch
kurze Schläge nach abwärts

auf den Boden zum Kaliumchlorat. Am sichersten erreicht man
dies mit einer Handzentrifuge. Dabei bleiben Flüssigkeitsspuren
an der Innenwandung der feinen Spitze haften, die beim Öffnen
der Haarkapillare zu Verlusten führen. Um diese zu vermeiden,
zieht man den leeren Teil der Kapillare zwei- oder dreimal rasch
durch eine Flamme, schmilzt hierauf die Spitze zu (f) und wiegt

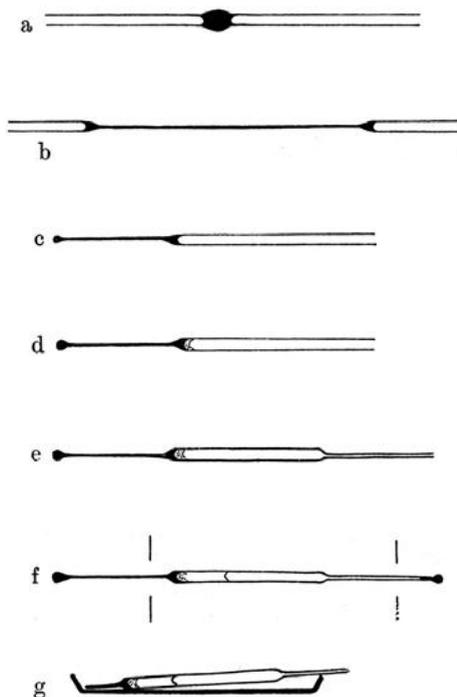


Abb. 18. Anfertigung der Kapillare zum Ab-
wägen der Flüssigkeiten. (Natürliche Größe.)
a Bildung eines Glaspfropfens in der Mitte;
b dessen Ausziehen; c eine Hälfte des in der
Mitte durchgeschmolzenen Stückes; d nach-
dem ein Krystall KClO_3 am Boden ange-
schmolzen und e sein offenes Ende zu einer
Kapillare ausgezogen worden ist (1. Wägung);
f nach dem Einfüllen der Flüssigkeit und
dem Zuschmelzen; g die Kapillare nach Ab-
schneiden des Griffes und Abbrechen der
Spitze auf dem Platinblech liegend, im Moment
der Einführung in das Verbrennungsrohr.

¹ Sie soll mit freiem Auge noch sichtbar sein.

nach einigen Minuten. Die eines Teiles des Stieles und der Spitze beraubte Kapillare bringt man am besten in dem Zylinder aus Platinblech (S. 61) in das Verbrennungsrohr.

Flüssige Substanzen mit großer Dampftension (Äther) wägt man nach J. PIRSCH¹ ein, d. h. in einer Kapillare von 1 mm Durchmesser, die etwa 30 mm nach dem Stiel in eine sehr feine Haarkapillare von 20—30 mm Länge übergeht. Die nach S. 62 angefertigte und gewogene Kapillare taucht man mit der Spitze in ein kleines, hohes Schälchen, das die Substanz enthält und aus dem die Kapillare mit ihrem breiten Teil noch etwa 6 mm herausragt. Zur Füllung hebt man die Kapillare mit einer erwärmten Pinzette am herausragenden Teil für einige Sekunden hoch und taucht sie hernach wieder in die Flüssigkeit. Beim Abkühlen steigt die Flüssigkeit in die Kapillare auf. Befinden sich in dem erweiterten Teil etwa 3—4 mm Flüssigkeit, so wird die Kapillare mit einer Beinpinzette entfernt, dabei dringt noch Luft nach. Die äußerst feine Haarkapillare verhindert vollständig das Verdampfen der Substanz. Nach halbstündigem Liegen auf der Waage ist noch keine Gewichtsabnahme zu beobachten. Da die Kapillare unverschlossen von der Waage in die Apparatur gebracht wird, hat man jedes Erwärmen zu vermeiden (Beinpinzette).

2. Das quantitative Trocknen nichthygroskopischer Substanzen.

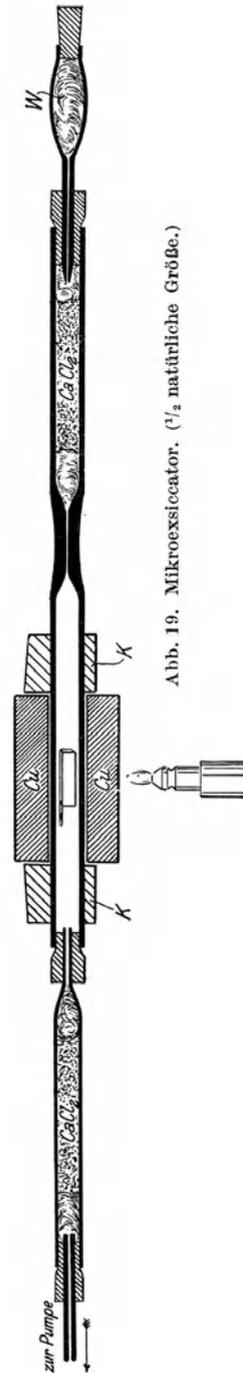
Je nach dem anhaftenden Lösungsmittel und dem Schmelzpunkt der Substanz hat man die Trocknung bei verschiedenen Temperaturen und Drucken vorzunehmen. Zersetzliche Substanzen trocknet man bei möglichst niedriger Temperatur und entfernt anhaftende Lösungsmittel zweckmäßig im Hochvakuum.

Für die Trocknung bei gewöhnlicher Temperatur bringt man das Schiffchen mit der darin eingewogenen Substanz am besten in einen Exsiccator, der das geeignete Trocknungsmittel enthält, und evakuiert entweder an der Wasserstrahlpumpe oder am Hochvakuum. Nach der Einwaage hat man die Bestimmung des Nullpunktes der Waage nicht zu vergessen. Die Substanz ist gewichtskonstant, wenn nach einer Trocknungszeit von mindestens einer Stunde das Gewicht auf $\pm 0,002$ mg unverändert ist.

¹ PIRSCH, J.: Ber. dtsch. chem. Ges. **65**, 865 (1932). Das zur Molekulargewichtsbestimmung mitgeteilte Einwägevorfahren hat sich auch zur Einwaage sehr flüchtiger Flüssigkeiten bei der CH- und N-Bestimmung sehr gut bewährt und ist dem Einwägen nach F. PREGEL u. G. PETRIDIS vorzuziehen.

Soll die Substanz bei höherer Temperatur und vermindertem Druck getrocknet werden, so kann man eine der üblichen *Pistolen* oder den *Mikroexsiccator* von F. PREGL heranziehen, mit dem das Trocknen auf dem *Regenerierungsblock* ausgeführt wird.

Der **Mikroexsiccator** (Abb. 19) besteht aus einer 240 mm langen Glasröhre von 10 mm äußerem Durchmesser, die etwa in der Mitte zu einer haarfeinen Kapillare verengt ist. In die eine Hälfte füllt man auf eine mehrfache Lage von festgepreßter Watte gekörntes Chlorcalcium in etwa 50 mm Höhe und hält dieses mit einer neuerlichen Lage gepreßter Watte fest. Die Mündung verschließt man mit einem Gummistopfen, durch den ein kapillar verengtes Glasrohr hindurchgesteckt ist. An diesem befindet sich eine olivenförmige Auftreibung, die mit festgestopfter Watte ausgefüllt wird. Die zweite leergebliebene Rohrhälfte dient zur Aufnahme des Schiffchens. Ihr offenes Ende wird ebenfalls mit einem Gummistopfen verschlossen, durch den der Schnabel eines kleinen, mit Chlorcalcium gefüllten Rohres gesteckt ist, das durch ein Zwischenstück mit der Pumpe verbunden wird. Evakuiert man nun, so sinkt der Druck im Mikroexsiccator auf jenes Minimum, welches die verwendete Wasserstrahlpumpe überhaupt zu erzielen vermag, vorausgesetzt, daß die Kapillaren fein genug sind. Sie sollen ja nur eine minimale, aber beständige Bewegung im Trocknungsraume durch Eintritt kleinster Mengen getrockneter Luft gestatten. Das Erhitzen der Substanz im Mikroexsiccator erfolgt durch Einlegen in den Kupferblock (Regenerierungsblock), der auch zum Trocknen der Halogenröhrchen Verwendung findet und dort ausführlich beschrieben ist (Abb. 33). Um daselbst ein Drehen um die Längsachse und damit ein Umfallen des Schiffchens zu verhindern, werden über die Röhrenhälfte mit der Substanz zwei genau passende Korke gesteckt, die durch festes Anpressen an den Kupferblock eine Drehung unmöglich machen. Überdies werden an beide Korke Flächen angefeilt,



die es ermöglichen, den Mikroexsiccator samt Schiffchen und Substanz auf die Tischplatte zu legen, ohne daß er ins Rollen kommt.

Das Abstellen der Pumpe darf erst nach Anlegen eines Schraubenguetschhahnes an den Pumpenschlauch erfolgen. Nach einigen Minuten ist der Druckausgleich vollständig geworden und man kann den noch warmen Mikroexsiccator zur Waage bringen. Darauf entfernt man das Chlorcalciumrohr mit dem Kautschukschlauch aus der Mündung. Dann zieht man das Platinschiffchen mit einem Platinhaken etwas vor, um es mit der Pinzette fassen zu können, überträgt es auf den Kupferblock des Handexsiccators und wägt nach 2 Minuten.

Neben dem Mikroexsiccator, der durch direktes Erhitzen im Kupferblock auf jede beliebige Temperatur gebracht werden kann, verwendet man sehr zweckmäßig auch eine Trockenpistole¹, deren Temperatur durch Verwendung verschieden siedender Heizflüssigkeiten (Alkohol 78°, Wasser 100°, Xylol 139°, Dekalin 188°) in größeren Abständen genau festgelegt werden kann. Sie kann an beliebige Pumpen angeschlossen werden und ermöglicht, bis zu 10 Schiffchen, die man in eine 10–12 mm breite, 7–8 mm hohe und 250 mm lange Aluminiumrinne bringt, gleichzeitig zu trocknen. Weiter gestattet sie, auch größere Substanzmengen, die man für eine Reihe von Bestimmungen braucht, mitzutrocknen.

3. Das quantitative Trocknen hygroskopischer Substanzen.

Bei hygroskopischen Substanzen muß sowohl das leere wie das gefüllte Schiffchen in einem Wägegläschen (Abb. 20) unter

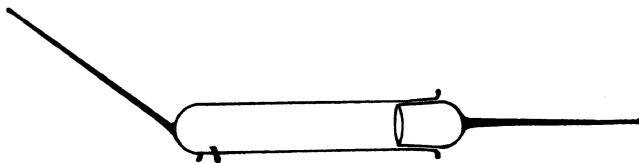


Abb. 20. Wägegläschen für hygroskopische Substanzen. (Natürliche Größe.)

Ausschluß von Feuchtigkeit gewogen werden. Um die Erwärmung beim Anfassen auf ein geringes Maß zu beschränken, sind die Griffe möglichst dünn. Das Wägegläschen hat stets im Waagegehäuse seinen Platz, den es nur für den Transport des Schiffchens zur Trockenpistole und zurück verlassen soll. Es darf ohne besondere Vorsichtsmaßnahmen weder in einen Exsiccator gebracht noch auf höhere Temperaturen erhitzt werden, da der Feuchtigkeitsbelag auf der großen Oberfläche immer gleich sein muß. Wird es

¹ W. Vetter, Heidelberg.

getrocknet oder warm geschlossen, so treten erhebliche Gewichtsunterschiede auf und man muß bis zur Wägung längere Zeit warten, d. h. so lange, bis das Wägegläschen die Temperatur und die Feuchtigkeit des Wägeraumes angenommen hat. Wenn man das Wägegläschen in der Hand gehabt hat, wird man auf der Waage Gewichtszunahmen feststellen; das Gewicht wird erst bei eingetretener Konstanz vermerkt.

Bei äußerst hygroskopischen Substanzen können schon in der Zeit während des Einbringens der getrockneten Substanz von der Pistole in das Wägegläschen Wasseraufnahmen eintreten, die zu falschen Trocknungsergebnissen führen. Der nachfolgend beschriebene „Hochvakuum-Mikroexsiccator“ hat sich im Mikrolaboratorium der Technischen Hochschule München zur Trocknung solcher Substanzen schon durch Jahre glänzend bewährt. Herr Dr. J. UNTERZAUCHER hatte die Freundlichkeit, mir darüber mitzuteilen:

Der Hochvakuum-Mikroexsiccator¹.

„Bei der Analyse schwer zu trocknender und hygroskopischer Substanzen begegnet der Mikroanalytiker zuweilen erheblichen Schwierigkeiten. Diese bestehen einerseits in der durch den Mikromaßstab gegebenen Verfeinerung, andererseits in der Ermangelung eines geeigneten Apparates, den hierbei auftretenden ungünstigen Auswirkungen mit Erfolg zu begegnen.

Um richtige Analysenwerte zu erhalten, ist es notwendig, die Analysesubstanz von anhaftendem Lösungsmittel oder Feuchtigkeit vollkommen zu befreien, d. h. zur Gewichtskonstanz zu trocknen. Der von F. PREGL² angegebene Mikroexsiccator reicht in vielen Fällen hierfür aus. Der Umstand jedoch, daß die getrocknete Substanz bei der Übertragung aus dem Mikroexsiccator in den Wägebälter wieder an die feuchte Atmosphäre gelangt, sowie die Unmöglichkeit, Hochvakuum anzuwenden und für beliebig lange Zeit zu halten, bringen es mit sich, daß man damit nicht in allen Fällen sein Auslangen findet. Das von A. STOLL und E. WIEDEMANN³ ausgearbeitete Verfahren zur Mikroanalyse hygroskopischer Substanzen stellt eine Weiterentwicklung dar, doch hat der verwendete Apparat infolge der geringen Stabilität den Nachteil der Unhandlichkeit.

¹ DRGM. Der Apparat wird hergestellt von der Firma W. Neumann, Glasbläserei, München NW 2, Theresienstr. 78.

² PREGL, F.: Quantitative organische Mikroanalyse, 3. Aufl., S. 73 u. 74. Berlin: Julius Springer 1930.

³ STOLL, A. u. E. WIEDEMANN: Helvet. chim. Acta 16, 200 (1933).

Die häufige Beschäftigung mit schwer zu trocknenden und äußerst hygroskopischen Substanzen veranlaßte den Verfasser, einen Apparat anzufertigen, dem die Mängel der erwähnten Apparate nicht anhaften. Der neue Hochvakuum-Mikroexsiccator ist in Abb. 21 schematisch wiedergegeben und stellt einen an sich bekannten Revolverexsiccator (*a*) dar. In diesem wird die im Schiffchen (*b*) befindliche Substanz unter Anwendung von Hochvakuum und erhöhter Temperatur im Wägebühler (*c*) selbst getrocknet. Dieser Wägebühler ist im Querschnitt quadratisch und

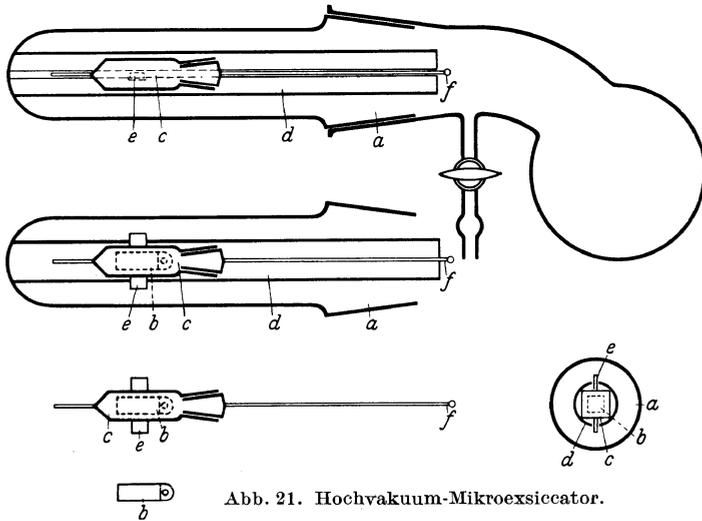


Abb. 21. Hochvakuum-Mikroexsiccator.

gleitet in einer im Exsiccator eingesetzten Vorrichtung (*d*) mittels zweier angesetzter Flügel (*e*), so daß derselbe mit dem Schiffchen in horizontaler Lage verbleibt und bei der Entnahme nicht mit dem Schliffett des Exsiccators in Berührung kommen kann. Um die Substanz nach der Trocknung nicht an die feuchte Atmosphäre zu bringen, ist der Stopfen an dem Wägebühler mit einem über die Gleitvorrichtung hinausragenden Schaft (*f*) versehen, der das Schließen des Wägebühlers im Exsiccatorrohr ermöglicht. An der für den Wägebühler bestimmten Stelle der Gleitvorrichtung sind für die Flügel passende Vertiefungen angebracht, die beim Neigen des Exsiccators das Gleiten verhindern. Der Wägebühler und Exsiccator sind mit Schraubenschliffen versehen, die von der Firma W. K. Heinz, Stützerbach, hergestellt werden. Das Öffnen und Schließen des Wägebühlers geschieht durch Heraus- oder Hineindreihen des Schliffkernes.

Die Handhabung des Apparates gestaltet sich demnach in der folgenden einfachen Weise:

Der verschlossene Wäagebehälter und das Schiffchen werden stets zusammen gewogen, wobei man streng darauf zu achten hat, daß die endgültige Ablesung, insbesondere nach der Entnahme aus dem Exsiccator, nicht früher erfolgen darf, bis sich die Wäageobjekte den Verhältnissen in der Waage vollkommen angepaßt haben, was die erreichte Konstanz des Gewichtes zu erkennen gibt, die sich nach etwa 15 Minuten einstellt. Nach jeder Wägung ist der Nullpunkt der Waage zu bestimmen, um die während der Trocknungszeit durch eine etwaige Verschiebung desselben entstehenden Fehler auszuschalten. Mittels des langen Stopfenschaftes des Wäagebehälters bringt man diesen in den Exsiccator und schiebt ihn so weit nach hinten, bis die angesetzten Flügel in den Vertiefungen der Gleitvorrichtung sitzen. Dann öffnet man den Wäagebehälter und läßt den Stopfen in der Gleitvorrichtung liegen. Nach Aufsetzen der mit frischem Phosphorpentoxyd beschickten Verschlußkappe des Exsiccators legt man Hochvakuum an und bringt, je nach den Erfordernissen der Trocknung, den die Substanz enthaltenden Teil des Exsiccators in die seitliche Bohrung eines regulierbaren Trockenschrankes.

Die Trocknungsdauer hängt natürlich von der Beschaffenheit der Substanz ab. Die Erfahrung hat gezeigt, daß die Erzielung der Gewichtskonstanz in extremen Fällen häufig mehrere Tage und oft Wochen beansprucht; letzteres insbesondere dann, wenn die Trocknung bei niederen Temperaturen durchgeführt werden muß.

Nach erfolgter Trocknung und Abkühlung läßt man zwecks Aufhebung des Vakuums durch ein mit Phosphorpentoxyd auf Bimsstein gefülltes, am anderen Ende mit einer feinen Kapillare versehenes Rohr trockene Luft einströmen. Hierauf wird der Exsiccator geöffnet, der Wäagebehälter an Ort und Stelle verschlossen, aus dem Exsiccator genommen und zur Wägung gebracht. Das Anfassen des Wäagebehälters geschieht entweder mit Rehleder oder mit frisch gewaschenen, trockenen Fingern.

Die Vorteile des Apparates bestehen darin, daß er es gestattet, Analysensubstanzen von Körpern, die sich durch starke Hygroskopizität und äußerst hartnäckiges Festhalten des Lösungsmittels auszeichnen, unter Anwendung von Hochvakuum und erhöhter Temperatur beliebig lange der Trocknung zu unterwerfen und unter Vermeidung der Berührung mit der feuchten Zimmerluft zur

Gewichtskonstanz zu bringen. Infolge seiner Einfachheit und großen Stabilität gewährleistet der Exsiccator ein äußerst zuverlässiges und bequemes Arbeiten.

Der hier beschriebene Hochvakuum-Mikroexsiccator hat sich in unserem Betriebe und anderwärtig bei einer ganzen Reihe von Substanzen mit obenerwähnten Eigenschaften, deren Analyse mit Hilfe der bisherigen Apparate nur mangelhaft oder gar nicht gelang, ausgezeichnet bewährt, weshalb wir denselben für alle derartigen und ähnliche Arbeiten ausschließlich in Verwendung haben.“

4. Das Vorbereiten der Verbrennung.

Dabei hält man sich am besten an folgenden, aus tausendfacher Erfahrung abgeleiteten, systematischen Gang, der die einzelnen Handgriffe des Analysierenden in richtiger und zweckmäßiger Weise zeitlich aneinanderreicht.

Zuerst öffnet man die Türen der Waage, um den Klimaausgleich herzustellen. Dann nimmt man die Verschlusskappe vom Schnabel des Verbrennungsrohres, dreht das Ventil der Sauerstoffbombe oder den Hahn des Sauerstoffgasometers auf und stellt den Dreiweghahn auf Durchgang des Sauerstoffs. Man heizt die Granate mit groß gestellter Flamme an, um die Heizflüssigkeit rasch zum Sieden zu bringen und erhitzt die Rohrfüllung mit der Flamme oder mit dem elektrischen Heizkörper des Langbrenners, wobei man den Widerstand zunächst ganz ausschaltet und auf die nach S. 46 bezeichnete Marke erst bei beginnender Rotglut einstellt. Sodann schließt man den Hahn des Dreiwegstückes durch Drehen um 45° , damit nicht beim Herausnehmen des Korks aus der Mündung des Verbrennungsrohres der Sauerstoff aus den Glockengasometern strömt. Die Mündung des Rohres reinigt man mit einem auf einen Stahldraht fest aufgedrehten Wattebausch, setzt den Kork wieder ein und bringt den Dreiweghahn in seine ursprüngliche Stellung. Etwa 4 cm nach der Ansatzstelle des seitlichen Einleitungsrohres beginnt man mit dem Ausglühen des Verbrennungsrohres, wobei man es an der Heizstelle mit der Drahtnetzrolle vor Überhitzen schützt. Während man so den leeren Teil des Rohres in etwa 10 Minuten ausglüht, befeuchtet man die Flanelläppchen nach S. 52, legt sie zusammen mit den Rehlederläppchen in eine Glasdose und deckt diese zu.

Siedet das Dekalin oder Cymol in der Granate (Flamme dann kleiner stellen), hat der elektrische Ofen die richtige Temperatur

erreicht (Schieber auf die Marke am Widerstand einstellen) und ist der leere Teil des Rohres fertig ausgeglüht, so wird das Ventil der Preßluftstahlflasche (oder der Hahn des Luftgasometers) geöffnet. Nun kontrolliert man die schon früher (S. 57) für eine Strömungsgeschwindigkeit von 4 ccm in einer Minute ermittelte Blasenahl, sowohl beim Durchleiten von Luft als auch von Sauerstoff. Man schließt dann das Ventil der Preßluftbombe und stellt den Dreiwegehahn auf Sauerstoff um, damit das Rohr — während man die Einwaage macht — schon für die Verbrennung mit Sauerstoff gefüllt wird.

5. Die Analyse.

Mit der Einwaage einer Testsubstanz (Alizarin, Salicylsäure, Cholesterin u. a.) nach S. 59 wird jede Analysenreihe begonnen. Die eingewogene Substanz wird auf dem Kupferblock des Handexsiccators zur Apparatur gebracht. Das Wägen der Absorptionsapparate wird genau wie auf S. 52 beschrieben durchgeführt.

Die freie Zeit während der Wägung benutzt man, um die MARIOTTESche Flasche zu füllen und die Absorptionsschläuche mit ganz wenig Glycerin zu benetzen, was mittels eines auf einen Stahldraht aufgedrehten Wattebausches erfolgt.

Das Anschalten der gewogenen Absorptionsapparate an die Apparatur nimmt man in der Weise vor, daß man zuerst die beiden Absorptionsapparate vermittels des längeren Absorptionsschlauches in der Stromrichtung Glas an Glas verbindet (Schliffe zueinander). Man zieht dann über das freie Ansatzrohr des Chlorcalciumrohres den kürzeren Absorptionsschlauch bis zur Hälfte auf und stellt die Verbindung mit dem Schnabel des Verbrennungsrohres gleichfalls Glas an Glas her. Zuletzt schließt man das Chlorcalciumrohr, das am Zuleitungsschlauch zur MARIOTTESchen Flasche hängt, an das Natronkalkrohr an. Dabei muß der Heber selbstverständlich hochgestellt sein. Ist die Apparatur vollkommen dicht, dürfen im Blasenähler keine Gasblasen aufsteigen. Nach dieser Prüfung auf Dichtigkeit stellt man durch Drehen des Dreiwegehahnes um 45° den Sauerstoffstrom zum Blasenähler ab, entfernt aus der Mündung des Verbrennungsrohres den Kork und schiebt mit folgendem Handgriff das Schiffchen mit der Substanz in das Verbrennungsrohr: mit der linken Hand hebt man den Kupferblock so vor die Rohrmündung, daß er den Rand des Verbrennungsrohres von unten berührt, erfaßt das Schiffchen mit einer ausgeglühten Platinspitzenpinzette und hebt es in genau horizontaler Lage ganz in

das Rohr. Vermittels eines reinen Glasstabes, dessen Ränder eben abgelaufen sind, schiebt man es vorsichtig bis etwa 40–50 mm vor die Tressensilberschicht der Rohrfüllung. Das Schiffchen näher an die Füllung heranzuschieben ist bei sehr nieder schmelzenden (Raumtemperatur) und flüchtigen Substanzen nicht ratsam, da das Rohr noch 30–35 mm vor der glühenden Rohrfüllung, sogar bei elektrischer Heizung, um einige Grade (5–8) heißer ist als der hintere Teil. Dadurch könnte es bis zum Beginn der eigentlichen Verbrennung zu teilweisem Zurücksublimieren der Substanz kommen; gelangt nur etwas Substanz hinter die Heizzone, so ist die Analyse verloren. Es ist ratsam, bei nieder schmelzenden Substanzen diese nur bis etwa 60–70 mm vor die Rohrfüllung einzuführen. Nun wird das Rohr mit dem Kork gut verschlossen und die kurze Drahtnetzrolle mit ihrem vorderen Rand bis über den Griff des Schiffchens geschoben.

Zeitweise ist es zweckmäßig, die Apparatur auf ihre Dichtigkeit zu prüfen. Dazu senkt man den Hebel der MARIOTTESchen Flasche etwa 30 Grad unter die Horizontale und wartet einige Sekunden, ob noch Blasen in der MARIOTTESchen Flasche hochsteigen. Hört der Gasstrom nicht auf, so wird man leicht die undichte Stelle (Kork, Absorptionsschläuche, Verbindungsschlauch zur MARIOTTESchen Flasche) ausfindig machen.

Darauf überzeugt man sich, ob der Glockengasometer mit Sauerstoff gefüllt ist, und stellt durch Drehen des Dreiwegehahnes die Verbindung mit der Apparatur her. Der Hebel der MARIOTTESchen Flasche wird nun soweit gesenkt, bis der Blasenähler die gleiche Blasenfrequenz wie vor dem Anschluß der Absorptionsapparate anzeigt. In dieser Lage verbleibt der Hebel bis zum Ende der Analyse und darf keinesfalls verstellt werden. Nachdem man den Kupferbügel der Hohlgranate über die erste kapillare Verengung des Chlorcalciumansatzrohres gelegt hat¹, kann mit der Verbrennung begonnen werden.

6. Das Verbrennen.

Mit der vollen, eben entleuchteten Flamme des beweglichen Brenners heizt man die kurze Drahtnetzrolle an; durch die Ausdehnung des Gases, das nicht so rasch durch den Bremspfropf entweichen kann, wird am Blasenähler eine vorübergehende Abnahme der Blasenfrequenz zu beobachten sein, die jedoch in kurzer Zeit

¹ Man kann sich auch Kupferbügel anfertigen, die beide Kapillaren wärmen, was wohl nur bei der Analyse sehr wasserstoffreicher Substanzen Bedeutung hat.

wieder auf das zu Beginn eingestellte Tempo zunehmen wird. Nach einigen Minuten erleiden die meisten Substanzen eine Veränderung (ausgenommen davon sind solche, die erst über 300° schmelzen oder der Zersetzung unterliegen), die am Schmelzen, Sublimieren, Destillieren oder auch schon am Verkohlen kenntlich wird. Ist diese erste Erscheinung abgeklungen, so rückt man die Drahtnetzrolle um einige Millimeter vor und schiebt nach einiger Zeit (10 bis 20 Sekunden) den Brenner um das gleiche Wegstück nach. Jedes Vorrücken des Brenners hat eine ganz geringe Abnahme der Blasenfrequenz zur Folge; man hat daher mindestens so lange an jeder Stelle zu verbleiben, bis die ursprüngliche Blasengeschwindigkeit wieder erreicht ist. Bei genauer Beobachtung der verbrennenden Substanz einerseits und der Blasenfrequenz andererseits ist es unschwer, den Verbrennungsvorgang so zu regeln, daß die Druckverhältnisse während der Verbrennung immer gleich sind. Wird ohne Drahtnetzrolle verbrannt, so hat man außerdem noch die Regulierung der Flammenstärke zur Verfügung.

Man hat sich ganz besonders davor zu hüten, mit dem Brenner zu rasch vorzurücken, denn dabei kommt es sehr leicht zur plötzlichen Bildung größerer Gasmengen, und der entstandene Druck pflanzt sich dann entgegen der Richtung des Gasstromes bis an den Blasenähler fort, was in den meisten Fällen zu Substanzverlusten führt, da hierbei die Substanzdämpfe hinter die heiße Zone des beweglichen Brenners oder sogar in die Nähe der Rohrmündung gelangen. Besondere Aufmerksamkeit ist Substanzen zu schenken, die vor dem heißen Langbrenner Flüssigkeitströpfchen bilden, die, wenn man mit dem beweglichen Brenner zu rasch nahekommmt, plötzlich vergasen. Sehr schwer verbrennliche Substanzen, die Kohle abscheiden, lassen sich ohne Schwierigkeit im Platinschiffchen verbrennen, wenn man nach längerem Glühen den Brenner für kurze Zeit entfernt und das abgekühlte Schiffchen wieder beheizt. Die Kohleteilchen verbrennen dann unter der Erscheinung eines glühenden Sprühregens.

Hier konnte nur auf die Vorsichtsmaßregeln aufmerksam gemacht werden, die der Anfänger strengstens zu beachten hat. Der Geübte wird schon im ersten Stadium der Verbrennung genauer erkennen, wie die Verbrennung am besten zu regulieren ist. Da er besonders im kontinuierlichen Betriebe die verschiedensten Substanzen der Reihe nach zu analysieren haben wird, kann er auf Grund von im Laufe der Zeit gemachten Beobachtungen jede

Substanz so verbrennen „wie es die Substanz eben verlangt“. Für die Verbrennungsperiode mit Sauerstoff genügen im allgemeinen 10 Minuten.

Ist man mit dem beweglichen Brenner bis zum Langbrenner vorgeückt, so wird das Ventil der Preßluftstahlflasche geöffnet und der Dreiwegehahn (durch Drehen um 180°) auf Luft umgestellt. Man bringt an Stelle des Becherglases unter den Heber einen Meßzylinder von 100 ccm Inhalt, in dem von jetzt an die durch das System geschickte Luft an dem Volumen des abtropfenden Wassers gemessen wird. Hierauf glüht man das Rohr innerhalb von 10 Minuten, etwa 70 mm nach dem Kork beginnend, nochmals mit dem beweglichen Brenner gut durch. Während dieser Zeit kocht und glüht man ein Schiffchen für die nächste Substanzeinwaage aus und beobachtet an den Kapillaren des Chlorcalciumrohres, ob nicht Kondenswasser den Gasdurchtritt verlegt. Bei vorschriftsmäßigen Kapillaren (S. 35) wird es bei Substanzen bis zu etwa 9% Wasserstoff bei 4 mg Einwaage sehr selten zu einer Verlegung kommen. Bei sehr wasserstoffreichen Substanzen treibt man das Wasser mit einer Nickelpinzette, die man in der Flamme des beweglichen Brenners anwärmt, in die Vorkammer über. Sollte man durch einige Zeit die Apparatur unbeobachtet gelassen haben und ist inzwischen durch angesammeltes Wasser der Gasstrom schon zum Stillstand gekommen, so wird zuerst die Kapillare mit der heißen Pinzette erwärmt. Sollte dieser Handgriff noch nicht den Widerstand des Wassers beheben, so schiebt man den beweglichen Brenner einige Zentimeter zurück, doch nicht so weit, daß die Lauge bis in das horizontale Zuleitungsrohr des Blasenzählers gelangt. Der Überdruck drängt dann gewöhnlich in den nächsten Sekunden das Wasser aus der Kapillare. Des gleichen Handgriffes bedient man sich auch, wenn das Loch der Trennungswand des Chlorcalciumrohres mit einem Wasserhäutchen überzogen sein sollte.

Bis zur Beendigung des zweiten Durchglühens werden sich 40 ccm Wasser in dem Meßzylinder angesammelt haben. Die folgende Zeit von 15 Minuten, die weiteren 60 ccm Wasser entspricht, benutzt man für die Einwaage der nächsten Substanz.

Sobald 100 ccm Luft durchgesaugt sind, entfernt man den Kupferbügel vom Chlorcalciumrohr, stellt den Heber der MARIOTTEschen Flasche hoch und zieht zuerst den endständigen Gummischlauch vom Natronkalkrohr, wobei man das Rohr mit der rechten Hand festhält. Dann löst man die Verbindung mit dem Schnabel

des Verbrennungsrohres und legt den Absorptionsschlauch neben die Apparatur. Zum Schluß wird der Absorptionsschlauch, der das Chlorcalcium- und Natronkalkrohr verbindet, entfernt.

Das Reinigen und Wischen der Absorptionsapparate wird nach S. 52 vorgenommen und zuerst das Chlorcalciumrohr (10 Minuten nach dem Abnehmen von der Apparatur) gewogen. Sobald die Absorptionsapparate auf dem Metallgestell liegen, zieht man das Schiffchen mit einem Platinhaken, der in einen Glasstab eingeschmolzen ist, aus dem Rohr, überzeugt sich mit der Lupe, ob keine Asche zurückgeblieben ist (Rückwägung!), schließt die Mündung des Rohres, stellt die Luftzufuhr ab und leitet wieder Sauerstoff durch das Rohr. Nach der Wägung sind die Absorptionsapparate für die nächste Bestimmung bereit. Bis zur beendeten Wägung des Natronkalkrohres sollen seit dem Beginn der Verbrennung etwa 50 Minuten verstrichen sein.

Berechnung.

Die Berechnung der Analyse erfolgt auf logarithmischem Wege. Formel: $\log H \% = \log H_2O + \log \text{Faktor H} + (1 - \log \text{Einwaage})$ und $\log C \% = \log CO_2 + \log \text{Faktor } CO_2 + (1 - \log \text{Einwaage})$.

Ein Beispiel soll erläutern, was der Anfänger in seinem Analyseheft aufzuschreiben hat.

| Alizarin | Chlorcalcium- rohr | Natronkalk- rohr | | | | |
|----------|-----------------------|---------------------|-------|-------|--------------|----------|
| | | | 97313 | 91381 | Ber. 3,36% H | 69,98% C |
| 3,318 | 49,00 | 20,25 | 04884 | 43573 | | |
| 0,123 | 48,06 | 12,05 | 49553 | 49553 | Gef. 3,29% H | 69,99% C |
| 3,195 | 0,94 | 8,20 | 51750 | 84507 | —0,07 | +0,01 |

f) Das Anstellen von Blindversuchen.

Diese haben den Zweck, sich vom tadellosen Zustand der Apparatur nach ihrer Aufstellung zu überzeugen oder im Laufe des Betriebes aufgetretene Fehlerquellen ausfindig zu machen. Der Blindversuch wird auf gleiche Weise wie eine Verbrennung ausgeführt, nur mit dem Unterschied, daß keine Substanz in das Rohr eingeführt wird.

Unter der Voraussetzung korrekter Ausführung des Versuches ist auf eine Fehlerquelle zu schließen, die durch Gase, Schläuche, Rohrfüllung oder Absorptionsmittel verursacht sein kann, wenn die Absorptionsapparate Gewichtszunahmen erkennen lassen,

die beim Chlorcalciumrohr über 0,05 mg und beim Natronkalkrohr über 0,02 mg liegen.

Ziehen wir zuerst nur die Fehler an der Apparatur bis zu den Absorptionsapparaten in Betracht, so kommen vor allem ungeeignete Gase (Luft und Sauerstoff) in Betracht, die schon in ihrem Behälter organische Dämpfe enthalten oder solche auf dem Wege zum Verbrennungsrohr aufnehmen. Auf die richtige Behandlung der Gasometer wurde auf S. 20 aufmerksam gemacht. Verunreinigungen von Gasen aus Stahlflaschen kommen in der Regel nicht vor, denn die Bombenventile werden bei Neufüllung wegen Explosionsgefahr nur mit Wasser gedichtet. Aus dem gleichen Grunde hat man sich zu hüten, das Reduzier- (Nadel-) Ventil zu fetten oder zu ölen¹. Sollte man trotzdem fehlerhafte Gewichtszunahmen durch Gase vermuten, so hat man durch einen Blindversuch, der nur mit Luft angestellt wird, zu entscheiden, welches der beiden Gase dafür verantwortlich ist. Ergibt dieser Versuch keine Gewichtszunahme, so wird man das Durchleiten des Sauerstoffs auf die 3—4fache Zeit erhöhen, wobei die Absorptionsapparate entsprechend größere Zunahmen zeigen müssen.

Die Gase können ferner beim Durchgang durch die Schläuche an diesen adsorbierte organische Bestandteile aufnehmen. Um diese Fehlerquelle sicherzustellen, prüft man verschieden lange Schläuche. In den meisten Fällen sind Störungen durch nicht einwandfreie Schläuche nach 1 Stunde Ausdämpfen behoben. Alle Fehler durch organische Dämpfe führen zu Gewichtszunahmen der Absorptionsapparate, besonders des Natronkalkrohres. Kann man nicht in den Besitz einwandfreier Gase kommen, so ist ein „Katalysatorröhrchen“ (Abb. 6) vor den Blasenähler einzuschalten.

Im weiteren Teil der Apparatur (ausgenommen das U-Rohr, das erst im Zusammenhang mit den Absorptionsapparaten besprochen wird) bis zum Verbrennungsrohr wird eine Fehlerquelle kaum schlummern, wenn immer Glas an Glas verbunden wird.

Von der Füllung des Verbrennungsrohres wird im allgemeinen lediglich das Bleisuperoxyd Fehler verursachen. Es kommt mitunter vor, daß ein frisch gefülltes Rohr nach 6 Stunden langem Ausglühen geringe Wassermengen abgibt. Die gleiche Beobachtung kann man auch machen, wenn das Rohr längere Zeit unbenutzt

¹ Die Reduzierventile von A. HOFER besitzen auf dem Manometer die Inschrift: Wegen Explosionsgefahr ölfrei halten!

gestanden hat (Chlorcalciumrohr Gewichtszunahme, Natronkalkrohr konstant). Abhilfe: längeres Ausglühen.

Gewichtszunahmen beider Absorptionsapparate, besonders des Natronkalkrohres, lassen auf unvorschriftsmäßiges Bleisuperoxyd schließen, das von der Darstellung her anhaftende Salpetersäurespuren allmählich abgibt.

Nach 150–200 Analysen „erschöpftes“ Bleisuperoxyd kann erhebliche Fehler verursachen, die sich in beiden Absorptionsapparaten durch mehr oder weniger große Gewichtsschwankungen bemerkbar machen. Das Rohr muß in diesem Falle durch ein neues ersetzt werden.

Blindwerte treten leicht bei unvorschriftsmäßigen oder schadhafte Absorptionsschläuchen auf (Gewichtszunahmen beider Absorptionsapparate). Besonders das Verbindungsstück zwischen dem Schnabel des Verbrennungsrohres und dem Chlorcalciumrohr wird stark beansprucht und erfordert daher besondere Aufmerksamkeit. Auch der tadellos präparierte Absorptionsschlauch besitzt die unangenehme Eigenschaft, Feuchtigkeit aus der Luft aufzunehmen und diese beim Erwärmen wieder abzugeben. Abhilfe: Absorptionsschläuche bei großer Luftfeuchtigkeit in einem Exsiccator über Chlorcalcium aufbewahren (nicht evakuieren). Weiter treten positive Blindwerte (besonders am Chlorcalciumrohr) bei zu starkem Glycerinieren auf.

Beträchtliche Blindwerte können sowohl vom Chlorcalcium (Anhydron) im U-Rohr, im Chlorcalciumrohr und Natronkalkrohr als auch vom Natronkalk verursacht werden, namentlich, wenn die Absorptionsmittel an den einzelnen Stellen der Apparatur verschiedenen wirksam sind. Bei neugefüllten Absorptionsapparaten und U-Rohren wird eine Fehlerquelle im Chlorcalcium kaum zu suchen sein, wohl aber im Natronkalk, wenn dieser zu trocken ist¹: Gewichtszunahme des Natronkalkrohres bei Gewichtskonstanz oder ganz geringer Abnahme des Chlorcalciumrohres; den durchstreichenden Gasen werden durch den trockenen Natronkalk die letzten Spuren Feuchtigkeit entzogen. Abhilfe: richtiges Befeuchten nach S. 44.

Eine Störung des Chlorcalciumgleichgewichtes kann z. B. eintreten, wenn das U-Rohr nach längerem Gebrauch verhältnismäßig feucht ist und im Blindversuch Wasser an das Chlorcalciumrohr abgibt, also Gewichtszunahme bei konstantem Natronkalkrohr. Abhilfe: Neufüllen des U-Rohres, Chlorcalcium- und Natronkalkrohres.

¹ Siehe S. 45.

Um Fehlern und bitteren Enttäuschungen durch Absorptionsmittel zu entgehen, scheue man nicht die Mühe, 1. bei jeder Neufüllung des Chlorcalciumrohres auch das U-Rohr und das Natronkalkrohr mit Chlorcalcium (Anhydrone) des gleichen Präparates zu beschicken, 2. nach jeder mehrwöchigen Arbeitsunterbrechung alle Absorptionsmittel zu erneuern. Nach jeder längeren Arbeitsunterbrechung ist auch, bevor man zur ersten Testanalyse oder zum ersten Blindversuch schreitet, das Rohr mindestens 3 Stunden im Sauerstoffstrom auszuglühen.

Es sei noch auf einige Fehlerquellen aufmerksam gemacht, die bei einwandfreien Blindversuchen doch zu unbrauchbaren Analyseergebnissen führen können.

Eine verbrauchte Natronkalkfüllung bedingt trotz gutem Leer Versuch nach etwa 150—200 mg Kohlensäureaufnahme immer tiefer werdende Kohlenstoffwerte. Über Neufüllung s. S. 51.

Stark verbrauchtes Bleisuperoxyd kann schon, bevor es im Blindversuch und auch in der Testanalyse mit einer nur kohlenstoff-, wasserstoff- und sauerstoffhaltigen Substanz als unwirksam erkannt wird, zu falschen Analyseergebnissen führen. Das stark angegriffene Bleisuperoxyd oder Silber vermag nämlich bei der Verbrennung einer organischen stickstoff- oder halogenhaltigen Substanz nicht mehr alle Stickoxyde oder alles Halogen quantitativ zurückzuhalten und diese gelangen dann zum Teil in die Absorptionsapparate.

Gegen solche Fälle kann man sich auf einfache Weise dadurch schützen, daß man auf einen Leerversuch eine Testanalyse mit einer stickstoff- oder halogenhaltigen Substanz folgen läßt. Es empfiehlt sich, überhaupt ältere Verbrennungsrohre, die schon für etwa 100 Verbrennungen halogen- oder stickstoffhaltiger Substanzen benützt wurden und in denen weiterhin organische Halogen- und Schwefelsubstanzen analysiert werden sollen, mit einer solchen Testsubstanz zu überprüfen; denn erst wenn das Bleisuperoxyd „erschöpft“ ist, wird seine Unbrauchbarkeit auch an der üblichen Testanalyse und an dem Blindversuch zu erkennen sein.

Das Bleisuperoxyd zeigt außer der bekannten Erscheinung, Wasser vorübergehend aufzunehmen, eine Verarmung seines Wassergehaltes, wenn es von trockenem Luft- oder Sauerstoffstrom bei der Siedetemperatur des Dekalins längere Zeit (2—3 Stunden) umspült wird (Ausglühen des Rohres). Das Bleisuperoxyd wird daher bei der ersten Analyse das verlorene Wasser wieder aufnehmen, was

sich in einem zu tiefen Wasserstoffwert der Bestimmung bemerkbar macht. Diese Beobachtung wurde schon von M. BOETIUS¹ bei Verwendung von Phosphorpentoxyd als Absorptionsmittel gemacht. Er konnte feststellen, daß jede im Anschluß an eine Reihe von Blindversuchen ausgeführte Testanalyse auffallend tiefe Wasserstoffwerte aufwies. Auch bei Benutzung von Chlorcalcium oder Anhydron habe ich bei sämtlichen Testanalysen und Doppelbestimmungen, von denen die erste in der Analysenserie und die zweite nach 1¹/₂ Stunden Arbeitsunterbrechung (das Rohr wurde inzwischen im Sauerstoffstrom geglüht) durchgeführt wurde, bei letzterer durchwegs zu tiefe, wenn auch noch in der Fehlergrenze liegende Wasserstoffwerte erhalten.

Aus diesem Grunde habe ich mir schon seit Jahren zur Gewohnheit gemacht, in einem 1—2 Stunden lang ausgeglühten Rohre eine normale Verbrennung mit einer nicht gewogenen Substanz (z. B. 5—7 mg Alizarin) und noch nicht gewogenen Absorptionsapparaten der ersten Testanalyse vorzuschicken, um vorerst Gleichgewicht in dem ganzen System herzustellen. Der Wasserstoffwert der ersten Testanalyse ist sonst mit einer zu großen Unsicherheit behaftet; er kann auch zu hoch ausfallen, wenn z. B. das Rohr zu kurz geglüht wurde und die Absorptionsschläuche nach längerer Unterbrechung angezogenes Wasser abgeben.

g) Verbrennung organischer Metallverbindungen.

1. Bei gleichzeitiger Rückstandbestimmung.

Die nachfolgenden Metallbestimmungen können, wenn es sich um einfache Metallsalze z. B. von Carbonsäuren handelt, fast immer mit großer Verlässlichkeit durchgeführt werden. Liegen jedoch die Metalle als Komplexsalze vor, ist mit Erscheinungen zu rechnen, die nicht immer die einwandfreie Rückwägung erlauben. In solchen Fällen kontrolliere man das Ergebnis mit einer Rückstandbestimmung nach S. 167.

a) *Als Metalle* lassen sich Silber, Gold und Platin auch bei Anwesenheit von Chlor durch einfache Rückwägung bestimmen. Man hat die Verbrennung besonders zu Beginn vorsichtig vorzunehmen.

b) *Als Metalloxyde*. Metallverbindungen, die bei starkem Glühen im Sauerstoffstrom gute Werte geben, sind organische Eisen-,

¹ BOETIUS, M.: Über die Fehlerquellen der mikroanalytischen Bestimmung von C und H nach der Methode von F. PREGL, S. 56. 1931.

Chrom-, Aluminium-, Kupfer- und Zinnsalze, wobei Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , Al_2O_3 , CuO und SnO_2 zur Wägung gelangen. Wird nicht zu heftig geglüht, so lassen sich auch Magnesium als MgO und mitunter Blei als PbO nach der Verbrennung auswägen.

2. Unter Verzicht auf eine Rückwägung.

a) *Alkali- und Erdalkaliverbindungen* wägt man zweckmäßig in ein altes Platinschiffchen ein und überschichtet sie mit der etwa 5–8fachen Menge reinstem Kaliumbichromat, das nach vorhergegangenem Erwärmen bis zum Schmelzen fein pulverisiert und in einem Exsiccator über Phosphorpentoxyd aufbewahrt wird. Bei der Verbrennung kommt es sehr leicht zum Verspritzen des Kaliumbichromats; am besten schützt man das Rohr vor Verschmutzen, indem man das Schiffchen in einen Platinzylinder (S. 61) schiebt und diesen gleich nach der Analyse in heißem Wasser auskocht.

Hat man es unterlassen, ein Alkali- oder Erdalkalisalz mit Kaliumbichromat zu verbrennen, so wiegt man den Rückstand zurück und führt ihn nach S. 170 in das Sulfat über. Man errechnet daraus das im Rückstand verbliebene Carbonat und addiert die entsprechende Menge Kohlensäure zu der im Natronkalkrohr ausgewogenen.

Sollten Siliciumverbindungen bei direkter Verbrennung Schwierigkeiten bereiten, so empfiehlt es sich, diese ebenfalls in der Kaliumbichromatschmelze zu analysieren.

b) *Organische Metallverbindungen*, die bei der Verbrennung Oxyde mehrerer Oxydationsstufen zurücklassen oder solche, die mehr oder weniger flüchtige Oxyde geben.

Als erste wären Mangan-, Kobalt- und Nickelsalze zu nennen, deren Carbonate wohl bei der Temperatur der Verbrennung zerfallen und daher ohne Zusätze analysiert werden können. Die Metalle lassen sich aber nicht durch Rückwägung gleichzeitig bestimmen, da z. B. Mangan im Sauerstoffstrom neben Mn_3O_4 auch MnO_2 bildet, während Kobalt und Nickel in Gemische von Oxydul und Oxyd übergehen.

Zinkoxyd ist zu flüchtig, um eine Bestimmung von Zn im Glührückstand zu ermöglichen; Molybdän bildet flüchtiges Molybdäntrioxyd.

Arsen-, Antimon- und Wismutverbindungen wird man zweckmäßig nicht in neuen Rohren verbrennen, da ihre Oxyde die Füllung zu sehr beanspruchen. Quecksilbersalze schädigen in

größerer Menge nach Untersuchungen von F. HERNLER¹ und M. FURTER² die Rohrfüllung ganz erheblich. Einerseits werden zu hohe Wasserstoffwerte erhalten, die vom Quecksilber stammen, das durch den Schnabel in das Chlorcalciumrohr destilliert. Andererseits wird die Rohrfüllung „vergiftet“, was sich bei den folgenden Analysen in einem Kohlenstoffdefizit bemerkbar macht².

Metallisches Quecksilber in geringer Menge in die Rohrfüllung gebracht, hat keinen merkbaren Einfluß auf die Kohlenstoff- und Wasserstoffwerte. Davon konnte ich mich selbst am PREGL-Institut überzeugen³. Man wird es natürlich vorziehen, ältere Rohre für die Verbrennung von Quecksilbersalzen zu benutzen. Hat man eine quecksilberhaltige Substanz zu analysieren, so bringt man in den Schnabel des Verbrennungsrohres Golddraht oder Goldblättchen und läßt diese für die folgenden 10–15 Analysen im Schnabel.

h) Neue Ausführungsformen der Kohlenstoff-Wasserstoff-Bestimmung.

Im Bestreben, die Kohlenstoff-Wasserstoff-Bestimmung von solchen Fehlerquellen unabhängiger zu machen, die bei gelegentlicher Ausführung von Analysen auftreten, hat A. FRIEDRICH⁴ eine Methode entwickelt, die in folgenden Punkten von der F. PREGLschen abweicht.

Zur Messung der Gasgeschwindigkeit sind die Druckregler durch einen Apparat nach dem Prinzip des Gasströmungsmessers von E. H. RIESENFELD⁵ ersetzt. Das U-Rohr ist mit Hähnen versehen, um die Absorptionsmittel (Chlorcalcium und Natronkalk) vor Feuchtigkeit zu schützen, solange die Apparatur außer Betrieb ist. Die Substanz wird in Hartglasröhrchen verbrannt, wodurch eine „Entlastung“ des Platinkontaktes eintritt, der an Stelle der fixen Oxydationsschicht eingeführt ist. Bei Verbrennung von stickstoff-, schwefel- und halogenhaltigen Substanzen werden in das Rohr zwei Schiffchen mit Bleisuperoxyd gebracht. Der Bremspfropf wird beibehalten.

Da die Absorptionsapparate wie bei B. FLASCHENTRÄGER⁶ mit Sauerstoff gefüllt gewogen werden, sind sie durch Hähne verschließ-

¹ HERNLER, F.: Mikrochem., PREGL Festschrift 1929, 154.

² FURTER, M.: Mikrochem. 9, 27 (1931).

³ VERDINO, A.: Mikrochem. 6, 5 (1928).

⁴ FRIEDRICH, A.: Mikrochem. 10, 329 (1932).

⁵ RIESENFELD, E. H.: Chem. Ztg. 42, 10 (1918).

⁶ FLASCHENTRÄGER, B.: Z. angew. Chem. 39, 720 (1926).

bar. Sie besitzen keine kapillar verengten Ansätze, leisten daher dem Gasstrom keinen Widerstand und ermöglichen, die Analyse in kürzerer Zeit durchzuführen. Die MARIOTTESche Flasche wird entbehrlich.

J. B. NIEDERL und J. R. MEADOW¹ teilten eine Methode zur Bestimmung des Kohlenstoffes und Wasserstoffes mit Einwaagen unter 1 mg Substanz mit.

Die Verbrennung wird nach F. PREGL ausgeführt, das Wasser wie üblich in Chlorcalcium aufgefangen, die Kohlensäure aber in Bariumhydroxydlösung geleitet und das gefällte Bariumcarbonat getrocknet und gewogen. Da das Bariumcarbonat $16\frac{1}{2}$ mal schwerer ist als der darin enthaltene Kohlenstoff, liegen die Äquivalentverhältnisse sehr günstig. Die Abweichungen der bisher vorliegenden Beleganalysen sind größer als üblich ($\pm 0,7\%$), daher läßt sich die Methode noch nicht abschließend beurteilen.

P. KIRK² ersetzt die PREGLSche Bleichromat-Kupferoxyd-Schicht durch „katalytischen Braunstein“, dessen Temperatur auf 400° gehalten wird; bis zu etwa 80 Analysen bleibt die gute Wirkung der Oxydationsschicht erhalten. Die Absorptionsapparate gelangen mit Sauerstoff gefüllt zur Wägung; die Analysenergebnisse kommen den PREGLSchen annähernd gleich.

J. B. NIEDERL und B. WHITMAN³ haben vorgeschlagen, das Bleisuperoxyd durch Kupfer zu ersetzen und die Substanz im Stickstoffstrom zu verbrennen. Die Substanz wird im Schiffchen oder in einem Kupferoxydgemisch, wie bei der volumetrischen Stickstoffbestimmung, in das Rohr eingeführt. Die Rohrfüllung besteht aus Kupferoxyd, Bleichromat, Silber und einer mittelständigen Schicht von reduziertem Kupfer. Wasser und Kohlensäure kommen in den PREGLSchen Absorptionsapparaten mit Stickstoff gefüllt zur Wägung. Da die Versuche noch weitergeführt werden, soll von einer näheren Besprechung abgesehen werden.

1. Maßanalytische Bestimmung des Kohlenstoffes und Wasserstoffes nach J. LINDNER⁴.

J. LINDNER hat die Methode F. PREGLS dahin modifiziert, daß das gebildete Wasser und die Kohlensäure titriert werden. Aus dem

¹ NIEDERL, J. B. u. J. R. MEADOW: Mikrochem. **9**, 350 (1931).

² KIRK, P. L. u. AG. McCALLA: Mikrochem. **12**, 87 (1933).

³ NIEDERL, J. B. u. B. WHITMAN: Mikrochem. **11**, 274 (1932).

⁴ LINDNER, J.: Z. analyt. Chem. **66**, 305 (1925).

Verbrennungsrohr gelangen die Verbrennungsprodukte durch ein Quecksilberventil in den „Phosphinapparat“. Bei etwa 105° tritt dort zwischen Wasser und dem flüssigen Naphtyloxychlorphosphin die Reaktion ein: $R - POCl_2 + H_2O = R - PO_2 + 2 HCl$.

Für 1 Molekül Wasser gelangen 2 Moleküle Salzsäure zur Titration. Die Kohlensäure wird in Barytlauge absorbiert und titriert. Während die Kohlenstoffwerte den PREGLSchen gleich genau sind, läßt sich der Wasserstoff mit $\pm 0,05\%$ und noch genauer bestimmen¹.

Substanzeinwaage: 10–15 mg. Eine zusammenfassende Darstellung bei Verwendung von Kupfer an Stelle des Bleidioxys hat J. LINDNER in Aussicht gestellt².

2. Bestimmung des Kohlenstoffes auf nassem Wege.

Obleich der Kohlenstoff auf nassem Wege mit großer Genauigkeit bestimmt werden kann, wird doch der Chemiker nur in den seltensten Fällen auf die Wasserstoffwerte seiner Substanzen verzichten. Es dürfte daher die Anwendung der folgenden Methoden auf physiologisches Material beschränkt bleiben.

H. DIETERLE³ oxydiert die organische Substanz mit Schwefelsäure und Kaliumbichromat. Die Zersetzungsprodukte gelangen im Sauerstoffstrom in eine glühende Schicht von Bleichromat-Kupferoxyd, wo sie vollständig zu Kohlendioxyd oxydiert werden. Das Kohlendioxyd wird in einem „Blumerrohr“ gravimetrisch bestimmt.

H. LIEB und H. G. KRAINICK⁴ verwenden neben Schwefelsäure und Kaliumbichromat das schon von J. LINDNER empfohlene, katalytisch wirkende Silberbichromat und leiten die Verbrennungsprodukte über glühende Platinkontaktsterne in Bariumhydroxydlösung, in der die Kohlensäure in Anlehnung an J. LINDNER maßanalytisch sehr genau bestimmt wird. In der Anwendung dieses Verfahrens auf biologische Flüssigkeiten haben E. SCHADENDORFF und M. K. ZACHERL⁵ eine Änderung des Reaktionsgefäßes vor-

¹ Vgl. H. WIELAND u. G. HESS: Zur Konstitution der Giftstoffe der einheimischen Kröten. *Ann.* **517**, 22 (1935).

² LINDNER, J.: *Ber. dtsch. chem. Ges.* **65**, 1696 (1932).

³ DIETERLE, H.: *Arch. Pharmaz.* **262**, 35 (1924).

⁴ LIEB, H. u. H. G. KRAINICK: *Mikrochem.* **9**, 367 (1931).

⁵ SCHADENDORFF, E. u. M. K. ZACHERL: *Mikrochem.* **10**, 99 (1932).

genommen, die es ermöglicht, im kohlenstofffreien System die Substanzkapillare mittels eines Stempels zu sprengen.

Die Anwendbarkeit dieser Verfahren könnte wahrscheinlich durch das Prinzip von R. KUHN und F. L'ORSA¹ erweitert werden. Nach diesem Verfahren kann vielfach der Wasserstoff aus der „Total-C-Bilanz“ die sich aus der Rücktitration der unverbrauchten Chromsäure und der gewogenen Kohlensäure ergibt, errechnet werden.

II. Die gasvolumetrische Bestimmung des Stickstoffes (Mikro-DUMAS). Methode von F. PREGL.

a) Geschichtliches und Grundlagen.

In F. PREGLs ersten Mikroverbrennungsrohren befand sich die reduzierte Kupferspirale wie beim Makro-DUMAS am Ende des Verbrennungsrohres. Die damit durchgebildete „empirische Schnellmethode“ war in etwa 20 Minuten auszuführen und lieferte dem Geübten genaue Stickstoffwerte, wenn von dem aufgefangenen Gasvolumen 10% abgezogen wurden. Dieses Plus bezog F. PREGL ursprünglich allein auf die Raumbeschränkung durch die der Azotometerwandung anhaftende 50%ige Lauge. Spätere Versuche ergaben jedoch, daß die Beschränkung des Gasvolumens durch die Kalilauge nur rund 2% ausmacht². Die restlichen 8% des entbundenen Gasvolumens waren also auf andere Einflüsse zurückzuführen. Wurde die Substanzmenge vergrößert und die Verbrennung sehr rasch vorgenommen, so entstand ein mit bläulicher Flamme brennendes Gas, das, in verdünnte Blutlösung eingeleitet, die Kohlenoxyd-Hämoglobin-Reaktion zeigte. Daraus ergab sich, daß die unaufgeklärten 8% des Gasvolumens auf Kohlenoxydgas und vielleicht auch noch auf ein anderes beigemengtes Gas entfallen.

Außer der zu kurzen Berührungsdauer der Gase mit der glühenden Rohrfüllung war bei der empirischen Schnellmethode die reduzierte endständige Kupferspirale für die Vergrößerung des Gasvolumens verantwortlich zu machen. Wurde nämlich eine Kupferspirale in einem von Kohlensäure schwach durchströmten Rohr, das „ideale“ Mikroblasen im Azotometer lieferte, erhitzt, so ließ sich unschwer eine Vergrößerung der aufsteigenden Blasen erkennen. Diese Erscheinung beruhte offenbar auf einer Störung

¹ KUHN, R. u. F. L'ORSA: Z. angew. Chem. 44, 847 (1931).

² Über die Korrektur von 2% vgl. S. 87.

des Gleichgewichtes zwischen Kohlendioxyd einerseits, Kohlenoxyd und Sauerstoff andererseits.

Als aber F. PREGL das reduzierte Kupfer über die Mitte des Langbrenners verlegte, von hier bis zum Schnabelansatz eine größere Menge Kupferoxyd einfüllte und schließlich das Verbrennungsrohr noch einige Zentimeter über den Langbrenner hinausragen ließ, kam es an dem herausragenden Rohrteil zu einem für die völlige Oxydation des entstandenen Kohlenoxydgases günstigen Temperaturgefälle. Im Azotometer stiegen dann auch aus dem erhitzten Rohr nur winzige Blasen auf, die bei halbstündiger Versuchsdauer kein meßbares Gasvolumen ergaben.

Nimmt man nun an, daß der Durchmesser der aufsteigenden Gasblasen etwa 0,2 mm beträgt — bei tadellos behandeltem KIPPschen Apparat wird man mit Leichtigkeit noch weit kleinere Blasen erhalten — so ergibt sich für eine solche Blase ein Volumen von rund 0,004 cmm, d. h. 250 solcher Blasen ergeben erst ein Volumen von 1 cmm = 0,001 ccm. Wenn man alle Sekunden eine solche Blase aufsteigen läßt, so ergibt dies in einer vollen Stunde erst ein Volumen von 0,014 ccm.

Aufmerksamen Beobachtern der früheren Zeit, wie E. LUDWIG und G. GOLDSCHMIEDT, waren diese Erscheinungen nicht vollkommen entgangen und sie und andere empfahlen schon, hinter die reduzierte Kupferspirale bei der Ausführung der DUMASSchen Bestimmung noch eine oxydierte Kupferdrahtnetzrolle zu bringen. Diese Versuche waren der Anlaß, die endständige Kupferspirale endgültig aufzugeben und das reduzierte Kupfer in das Innere des Rohres zu verlegen.

Wir müssen weiter mit der Tatsache rechnen, daß bei der Verbrennung organischer Substanzen teilweise auch Stickoxyde gebildet werden. N_2O wäre für das analytische Ergebnis belanglos, weil Stickoxydul dasselbe Gasvolumen wie Stickstoff ergibt. Da jedoch Stickoxydul bei sehr hohen Temperaturen der Dissoziation zu Stickstoff und Sauerstoff nach der Gleichung $N_2O = N_2 + \frac{1}{2}O_2$ unterliegt, würde bei unvollständiger Absorption des Sauerstoffes teilweise auch dieser im Azotometer aufgefangen werden. Das verhindert man am wirksamsten durch eine verhältnismäßig große Menge reduzierten Kupfers an der heißesten Stelle des Verbrennungsrohres.

Die weitere Beobachtung, daß nur mit Kupferoxyd gefüllte Rohre beim wiederholten Erhitzen im Azotometer etwas größere

Bläschen liefern, die aber beim Abkühlen wieder kleiner werden, schien auch hier auf einer eben noch merklichen Dissoziation wie oben zu beruhen. F. PREGL begegnete dieser Erscheinung, indem er das Rohr einige Zentimeter (40 mm) über den Langbrenner frei hinausragen ließ. Das so entstehende Temperaturgefälle gibt den durchstreichenden Gasen die Möglichkeit, daß sich das Gleichgewicht $2\text{CO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO}_2$ ganz nach rechts verschiebt.

Die Frage der endständigen Kupferspirale nach J. DUBSKY gegenüber der mittelständigen nach F. PREGL wurde in systematischen Vergleichen von H. FISCHER überprüft, der sich entschieden zugunsten der mittelständigen Kupfermasse aussprach. F. BÖCK und K. BEAUCOURT haben das Problem experimentell gründlich studiert und sind im Verein mit theoretischen Überlegungen ebenfalls zum Schluß gekommen, daß die Rohrfüllung mit mittelständigem Kupfer als Sicherheitsvorkehrung berechtigt erscheint. F. HERNLER teilte mit, daß sich die versuchsweise Verlegung der Kupferspirale vor den Schnabel des Verbrennungsrohres auf die Analysenergebnisse ungünstig auswirkte.

Für die Verbrennungsperiode hat F. PREGL eine Blasenfrequenz von nicht mehr als einer Blase in $1\frac{1}{2}$ Sekunden vorgeschrieben. Dies ergab sich aus sehr mühevoll gesammelten Erfahrungen über die Verbrennungsvorgänge, das Durchstreichen der Gase über die glühende Rohrfüllung (Länge der Füllung und Querschnitt des Rohres) und der Gasentwicklung.

Zur Erreichung einwandfreier Resultate darf die so bestimmte Geschwindigkeit des Gasdurchtrittes niemals überschritten werden.

B. FLASCHENTRÄGER¹ machte darauf aufmerksam, daß das grobe Kupferoxyd mitunter Ursache zu hoher Stickstoffwerte ist, die auf Einschlüsse von Luft zurückzuführen sind. Er empfahl, das grobe Kupferoxyd der beweglichen Füllung für einige Analysen im Rohr zu lassen. SHINTARO OGAWA² bestätigte diese Beobachtungen und entfernte die Luft aus den Hohlräumen in Anlehnung an E. BERL und H. BURKHART³ durch Evakuieren des Rohres und nachheriges Füllen mit Kohlendioxyd. F. HERNLER⁴ ließ das grobe

¹ FLASCHENTRÄGER, B.: Z. angew. Chem. **39**, 717 (1926).

² OGAWA, S.: Sci. Rep. Tohoku Imp. Univ. **16**, 667 (1927); C 1928 I, 380.

³ BERL, E. u. H. BURKHART: Ber. dtsch. chem. Ges. **59**, 897 (1926); vgl. Böck u. BEAUCOURT: Mikrochem. **6**, 69 (1928).

⁴ HERNLER, F.: PREGL Festschrift 1929, 143.

und feine Kupferoxyd nach wiederholtem Evakuieren in einem KJELDAHL-Kölbchen unter reiner Kohlensäure erkalten. Nach O. P. TRAUTZ¹ bedingt die „feste Füllung“ dann keine Fehlerquelle durch eingeschlossene oder adsorbierte Luft, wenn das Rohr immer unter gelindem Kohlensäureüberdruck aufbewahrt wird. Die „bewegliche Füllung“ dagegen, wenn sie wie üblich aus Kupferoxyd besteht, das man an der Luft ausglüht und erkalten läßt, und die dem KIPPSchen Apparat entnommene Kohlensäure geben eine annähernd konstante Gasquelle ab, da für jede Analyse etwa das gleiche Kohlensäurevolumen und auch die gleiche Menge Kupferoxyd verwendet wird. Es handelt sich um 0,003—0,006 ccm Stickstoff bei jeder Analyse, also um etwa 1 % des Stickstoffvolumens, das man normalerweise erhält. Neben dieser annähernd konstanten Korrektur ist noch eine dem aufgefangenen Stickstoffvolumen proportionale Korrektur vorzunehmen, die O. P. TRAUTZ mit 0,8 % bestimmt hat. Sie setzt sich zusammen aus 0,5 % für die raumbeschränkende Wirkung der 50 %igen Lauge (gravimetrisch und volumetrisch bestimmt) und 0,3 % für die Dampftension der Lauge. A. FRIEDRICH² evakuiert das gefüllte Rohr an der Hahnspindel des Zwischenstückes und läßt anschließend aus dem KIPPSchen Apparat Kohlensäure einströmen. Nach dreimaliger Wiederholung dieses Vorganges erhält er richtige Stickstoffwerte, wenn für die raumbeschränkende Wirkung der 50 %igen Lauge nur 0,5—1 % vom Gesamtvolumen abgezogen werden.

Eigene Versuche, die neue Rohrfüllung durch wiederholtes Evakuieren mit anschließendem Kohlensäureeinleiten von Gaseinschlüssen zu befreien, haben die von O. P. TRAUTZ und A. FRIEDRICH mitgeteilten Beobachtungen durchaus bestätigt. Wurde aber bei den folgenden Testanalysen nicht mehr evakuiert und das nach F. PREGL an der Luft ausgeglühte Kupferoxyd (grob und fein) für die bewegliche Füllung verwendet, so mußte schon nach der zweiten bis dritten Analyse die Korrektur von 2 % wieder eingeführt werden, die von da ab konstant blieb.

All diese Versuche bestätigen die von F. PREGL experimentell ermittelte Volumskorrektur von 2 %. Es handelt sich aber dabei nicht allein um die raumbeschränkende Wirkung der Kalilauge. Etwa 1—1,2 % entfallen auf die vom Kupferoxyd der beweglichen Füllung festgehaltene Luft, die unabhängig vom erhaltenen

¹ TRAUTZ, O. P.: Mikrochem. **9**, 300 (1931).

² FRIEDRICH, A.: Mikrochem. **10**, 355 (1932).

Stickstoffvolumen ist. Die Korrektur von 2% soll beibehalten werden. Sie ist allerdings nach dem Gesagten nur dann genau, wenn der „konstante Fehler“ 1,2% des Gasvolumens ausmacht, d. h. wenn 0,3–0,5 ccm Stickstoff erhalten werden, wie es schon F. PREGL vorgeschrieben hat. Fehlerhaft müssen die Resultate werden, wenn wir für Stickstoffvolumina unter 0,2 oder über 0,6 ccm ebenfalls 2% in Abzug bringen. Im ersten Falle sind zu hohe und im zweiten zu tiefe Stickstoffwerte zu erwarten. Die praktische Erfahrung aus zahlreichen Analysen steht damit in Einklang.

Verbrennungsrohre mit neuen festen Füllungen geben bei den ersten Bestimmungen (Azobenzol) um etwa 0,3–0,5% zu hohe Ergebnisse, die auf kapillar eingeschlossene und adsorbierte Gase zurückzuführen sind. Schon nach 2–3 Analysen werden aber die Werte ausgezeichnet, und bleiben so, wenn das Rohr ständig unter Kohlensäure gehalten wird. Es empfiehlt sich auf Grund dieser Erfahrungen, neue Rohre vor der ersten Testanalyse in einem schwachen Kohlensäurestrom (eine Blase je Sekunde) dreimal stark durchzuglühen. Bei etwa 10 in den letzten Jahren auf diese einfache Weise vorbehandelten Rohren ergaben schon die ersten Testanalysen (Azobenzol) Stickstoffwerte, die weniger als $\pm 0,1\%$ von der Theorie abweichen.

Die Mikro-DUMAS-Methode nach F. PREGL ist durch ihre Verlässlichkeit und Einfachheit der Handhabung nicht mehr Alleingut des Spezialisten, sie hat auch in Laboratorien, wo nur gelegentlich vom organisch arbeitenden Chemiker Analysen ausgeführt werden, mit Erfolg Anwendung gefunden und wird heute schon an manchen Universitäts- und Hochschul-Instituten an Stelle der Makro-DUMAS-Methode im normalen Unterrichtsgang gelehrt.

b) Der KIPPSche Apparat.

Da das Kohlendioxyd so rein sein muß, daß es bis auf einen kaum sichtbaren Rest (Mikroblasen) durch 50%ige Kalilauge absorbiert wird, ist dem KIPPSchen Apparat sowohl bei der Füllung als auch später bei der Benutzung besondere Aufmerksamkeit zu schenken.

Das Präparieren des Marmors. Sehr dichter, feinporiger Marmor, der nach Anätzen mit etwas Salzsäure sehr bald einwandfreie Mikroblasen liefert, steht nicht allwärts zur Verfügung. Nach folgendem Verfahren gelang es, aus jedem in den letzten 5 Jahren verwandten Marmor des Handels tadellose Mikroblasen zu erhalten:

Der Marmor wird auf Haselnußgröße zerklopft, mit verdünnter Salzsäure angeätzt, gewaschen, mit Wasser überschichtet und 10 Minuten ausgekocht. Nach dem Abkühlen bringt man ihn in einen größeren Exsiccator und überschichtet ihn mit Chlorcalciumlösung, die man aus dem erschöpften KIPPSchen Apparat abgehebert und mit einigen Stücken Marmor neutralisiert hat¹. Der Exsiccator wird nun an der Wasserstrahlpumpe evakuiert. Dabei kann man beobachten, wie die Luft aus den Poren des Marmors entweicht. Treten nach $\frac{1}{2}$ —1 Stunde keine Gasblasen mehr aus dem Marmor, so wird das Vakuum langsam aufgehoben, wobei sich die Poren mit der Chlorcalciumlösung füllen. Um die letzten Luftreste zu entfernen, wird noch einmal 30 Minuten lang evakuiert. Hernach ist der Marmor für die Füllung des KIPPSchen Apparates bereit².

Um alle Luft möglichst rasch aus dem KIPPSchen Apparat (2 l Inhalt) entfernen zu können, bringt man an das innere Ende des Rohres mit Glashahn ein hakenförmig gebogenes Glasrohr mit einem kurzen Schlauchstück an, so daß das Gas vom höchsten Punkt der mittleren Kugel entnommen werden kann (s. Abb. 22).

Die mittlere Kugel des Apparates füllt man bis zum Tubus mit dem präparierten Marmor. Als Trennung gegen die untere Kugel des Apparates sind kurz geschnittene Glasstäbe gegenüber einer Leder- oder Kautschukscheibe zu bevorzugen³. Dann setzt man den glycerinierten Gummistopfen mit dem durchgesteckten Glasrohr mit Hahn in den Tubus fest ein.

Die Zuleitung des Kohlendioxydes zum Verbrennungsrohr erfolgt von der höchsten Stelle der mittleren Kugel durch das Ableitungsrohr mit Glashahn. An das Glasrohr hinter dem Glashahn schmilzt man vorteilhaft eine kugelförmige Erweiterung an, die in ein gleichlumiges Glasrohr übergeht. Die Kugel füllt man mit Watte, die den Zweck hat, von der Kohlensäure mitgerissene Salzsäurenebel zurückzuhalten. Der erweiterte Glasansatz der dickwandigen Kapillare *R* (Thermometerrohr) wird mit einem sehr straff sitzenden, mit Glycerin befeuchteten, etwa 100 mm langen Druckschlauch an das Ableitungsrohr des KIPPSchen Apparates Glas an Glas angeschlossen.

¹ Zur Füllung neuer KIPPScher Apparate bereitet man sich die Lösung aus stark verdünnter Salzsäure und Marmor.

² Eine sehr ähnliche Vorbehandlung des Marmors empfiehlt auch A. FRIEDRICH: Mikrochem. 10, 358 (1932).

³ Die Firma P. Haack liefert seit letzter Zeit einen durchlochten Glaszylinder, der am Boden der mittleren Kugel über das Steigrohr gezogen wird.

Die beiden Glasrohre sollen an der Anschlußstelle möglichst gleiche Durchmesser haben. Um Knickungen des Schlauches zu vermeiden,

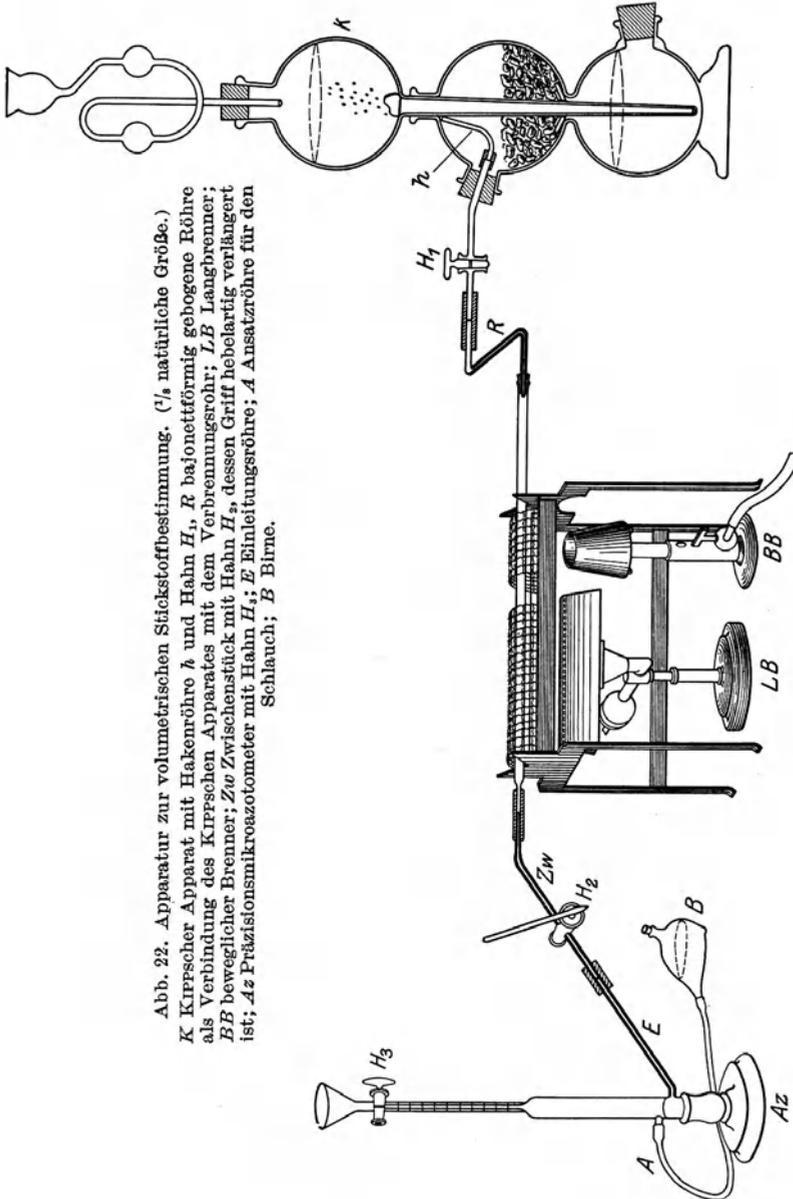


Abb. 22. Apparat zur volumetrischen Stickstoffbestimmung. ($\frac{1}{2}$ natürliche Größe.)
K Kippscher Apparat mit Hakenröhre *h* und Hahn *H*₁, *R* ballonförmig gebogene Röhre
als Verbindung des Kippschen Apparates mit dem Verbrennungsrohr; *LB* Leangbrenner;
BB beweglicher Brenner; *Zw* Zwischenstück mit Hahn *H*₂, dessen Griff hebelartig verlängert
ist; *Az* Präzisionsmikrozotometer mit Hahn *H*₃; *E* Einleitungsrohr; *A* Ansatzröhre für den
Schlauch; *B* Birne.

umwickelt man ihn mit einigen Streifen starken Papiers. Das andere Ende der Thermometerröhre, das in einer konisch verjüngten

Spitze endet, ragt durch die Bohrung eines Gummistopfens in die Mündung des Verbrennungsrohres. Zur Füllung des Apparates wird 1 Liter reine, rauchende Salzsäure mit dem gleichen Volumen Leitungswasser verdünnt. Außer der unteren Kugel soll noch etwa $\frac{1}{3}$ der oberen Kugel gefüllt sein.

Das Entlüften. Öffnet man den Hahn H_1 (Abb. 22), so entweicht Luft aus der mittleren Kugel und die Entwicklung von Kohlendioxyd kommt in Gang. Dieses Gas entspricht zunächst noch bei weitem nicht den hohen Anforderungen zur Stickstoffbestimmung, denn die Salzsäure enthält stets noch Luft gelöst, welche sich dem entwickelten Kohlendioxyd beimengt. Daher läßt man zwei oder drei haselnußgroße Marmorstücke von der oberen Kugel aus in den Apparat fallen. Sie bleiben im Steigrohr stecken und entwickeln dort reichlich Kohlendioxyd. Dadurch werden die in der Salzsäure gelösten Anteile der Luft namentlich dann vollständig entfernt, wenn man durch wiederholtes Öffnen und Schließen des Hahnes immer neue Säure in die obere Kugel steigen läßt. Ein vollkommen neuer KIPPScher Apparat, der in der geschilderten Weise behandelt worden ist, gibt in der Regel ein Gas, das noch nicht den höchsten Anforderungen entspricht; es ist am besten, vorerst den Apparat 1 oder 2 Tage unbenutzt stehen zu lassen und nach neuerlichem Hineinwerfen eines haselnußgroßen Marmorstückes die Entlüftung zu wiederholen. Neue Apparate enthalten offenbar größere Mengen von Luft, sowohl an den Glasoberflächen wie in den Kautschukstopfen, die erst nach tagelanger Umspülung mit Kohlendioxyd abgegeben werden. Bei Apparaten, die schon in Benutzung waren und nach völliger Reinigung sofort wieder gefüllt und in Betrieb gesetzt werden, ist meistens eine Wartezeit von einem Tag ausreichend.

Die ständige Berührung der Salzsäure in der oberen Kugel mit der Atmosphäre führt zum Eintritt von Luft (Stickstoff) in den bereits völlig entlüfteten KIPPSchen Apparat. Dies macht es notwendig, ihn vor neuerlichem Gebrauch, mindestens jeden Morgen, wieder in der beschriebenen Weise zu entlüften.

Eine von FR. HEIN¹ angegebene Anordnung gestattet, die ständige Berührung der Säure mit der atmosphärischen Luft zu vermeiden (Abb. 23). Einerseits wird der Gasraum der oberen Kugel gegen die Zimmerluft durch ein Quecksilberventil abgeschlossen und andererseits der Gasraum der mittleren Kugel mit dem der oberen Kugel

¹ HEIN, FR.: Z. angew. Chem. 40, 864 (1927).

durch eine Rohrleitung mit Glashahn verbunden. Bei sachgemäßer Bedienung kann man sehr rasch zu luftfreier Kohlensäure kommen, ja solche gewissermaßen auf Vorrat halten. Die Handhabung erfordert jedoch Umsicht und Erfahrung.

Vorläufige Prüfung auf Mikroblasen. Nach Ablauf der angegebenen Wartezeit wird man finden, daß das Kohlendioxyd fast vollständig von der Kalilauge absorbiert wird, d. h. die eintretenden Blasen verschwinden bis auf einen kaum sichtbaren Rest. Leitet man die Mikroblasen eine halbe Stunde lang, mit der Geschwindigkeit von einer Blase pro Sekunde, in das Azotometer ein, so darf noch keine Gasblase unter Hahn H_3 sichtbar werden¹.

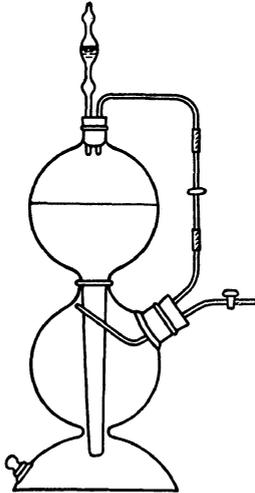


Abb. 23. KIPPScher
Apparat nach FR. HEINE
mit Quecksilber-
Gassinter-Ventil.

Die Erneuerung der Säure. Ist die Säure nach längerem Gebrauch schwach geworden, so empfiehlt es sich, den Apparat derart zu entleeren, daß keine Luft in die mittlere Kugel eintritt. Dies geschieht am besten durch Aushebern der Säure aus der oberen Kugel, nachdem man die Säure hat hochsteigen lassen oder auch durch Ablassen der Säure durch einen Glashahn, der im Tubus der unteren Halbkugel steckt. Die Hälfte der abgelassenen Säure wird mit dem gleichen Volumen konzentrierter reiner Salzsäure versetzt und diese chlorcalciumhaltige

Säure wieder in den Apparat gefüllt. Der Gehalt an Chlorcalcium bietet den Vorteil, daß der Absorptionskoeffizient für Luft gegenüber dem einer mit reinem Wasser verdünnten Säure wesentlich herabgesetzt ist.

c) Reagenzien.

Das Kupferoxyd und das metallische Kupfer. Für die Füllung des Verbrennungsrohres braucht man zwei Formen von Kupferoxyd, die man in Pulvergläsern mit Schliffstopfen aufbewahrt:

1. *Drahtförmiges Kupferoxyd*, welches vor dem Gebrauch in der Reibschale so zerdrückt wird, daß durchschnittlich 4—5 mm lange Stücke erhalten werden.

2. *Feines Kupferoxyd*, das man daraus durch Zerreiben in der Reibschale und Absieben von den noch drahtförmigen Stücken her-

¹ Über rasche Prüfung auf Mikroblasen siehe unter „Ausführung der Verbrennung“, S. 100.

stellt. Feinpulveriges oder gar gefälltes Kupferoxyd ist unbrauchbar, weil es dem Gasstrom einen zu großen Widerstand bietet.

Das metallische Kupfer kann man, wie später beschrieben, jeweils bei der Füllung des Rohres durch Reduktion mit Wasserstoff herstellen. Bei großem Bedarf empfiehlt es sich, eine größere Menge des drahtförmigen Kupferoxyds in einem Verbrennungsrohr völlig mit Wasserstoff zu reduzieren und für die Füllungen vorrätig zu halten.

Der nach jeder Analyse aus dem Rohr zu entfernende Teil der Füllung wird in einem Pulverglas aufbewahrt und in größeren Mengen, die aus etwa 5 Rohrfüllungen gesammelt werden, in einer Nickel- oder V₂A-Stahlschale 15 Minuten mit einer Bunsenbrennerflamme ausgeglüht. Nach dem Erkalten trennt man durch ein feinschichtiges Sieb die groben von den feinen Anteilen und füllt sie in die beiden Vorratsgefäße, wo sie für weitere Analysen bereit sind.

Die nichtschäumende 50%ige Kalilauge. Die Messung kleiner Gasvolumina erfordert unbedingt, daß das Niveau der 50%igen Kalilauge im Mikroazotometer absolut schaumfrei ist.

200 g Kaliumhydroxyd (Stangen- oder Plätzchenform) werden in 200 ccm Wasser gelöst und mit 5 g feingepulvertem Bariumhydroxyd versetzt. Man schüttelt um und läßt eine Viertelstunde lang stehen, um die Hauptmenge des ausgeschiedenen Bariumkarbonates absetzen zu lassen. Sodann gießt man die Lösung durch einen Trichter mit gewöhnlichem trockenem Filtrierpapier in eine Vorratsflasche, die man mit einem Gummistopfen verschließt.

d) Die Füllung und Herrichtung des Verbrennungsrohres.

In ein mit Schnabel versehenes Verbrennungsrohr von 500 mm Länge schiebt man mit einem Glasstab ein ausgeglühtes Asbestbäuschchen bis zum Schnabel vor und drückt es dort auf eine Länge von 5–6 mm mäßig zusammen. Dann füllt man drahtförmiges Kupferoxyd in einer Länge von 130 mm auf und fixiert diese „bleibende Füllung“ in ihrer Lage vermittels eines mäßig gestopften Asbestpfropfs.

Nun schiebt man eine kurze (40 mm) Drahtnetzrolle über das Rohr und legt es auf ein Verbrennungsgestell, wie es zur Kohlen- und Wasserstoff-Bestimmung (s. S. 29) verwendet wird. Sodann leitet man Wasserstoff, den man durch eine zwischengeschaltete Waschflasche mit saurer Permanganatlösung schickt, in das Rohr und reduziert durch Erhitzen, beim Asbestpfropf in der Mitte beginnend

und mit dem Brenner langsam gegen den Schnabel fortschreitend, eine etwa 40 mm lange Kupferoxydschicht zu metallischem Kupfer.

Es empfiehlt sich, das Rohr mit seiner „bleibenden Füllung“ vor der ersten Verwendung in seiner ganzen Ausdehnung dreimal im schwachen Kohlendioxidstrom auszuglühen und darin erkalten zu lassen. Bei Nichtgebrauch läßt man es stets im Verbrennungsgestell liegen und hält es in Verbindung mit dem KIPPSchen Apparat unter Kohlensäuredruck. Bei Beachtung dieser Vorsicht wird es erst nach einigen Hundert Analysen notwendig sein, die Kupferschicht frisch zu reduzieren oder zu erneuern. Das gefüllte Rohr stets unter Kohlensäuredruck stehen zu lassen, hat den weiteren Vorteil, daß die Luftverdrängung bei der Analyse rascher erfolgt. Aus beiden Gründen ist der Verwendung des KIPPSchen Apparates gegenüber der Entwicklung von Kohlendioxyd aus geschmolzenem Bicarbonat der Vorzug zu geben; ganz abgesehen davon, daß flüchtige Substanzen beim Überleiten von warmer Kohlensäure sehr merkbare Verluste erleiden können.

Auf die bleibende Füllung folgt die für jede Bestimmung neu anzufertigende „bewegliche Füllung“.

Auf die bleibende Füllung kann auch gleich grobes Kupferoxyd (vor das reduzierte Kupfer) gebracht werden, das 3—4 cm über den Langbrenner hinausreicht und dann erst durch neues ersetzt werden muß, wenn es schon teilweise reduzierte Stellen aufweist. Diese Füllung schützt bis zu einem gewissen Grade die bleibenden Schichten vor Lufteinschlüssen nach dem Ausglühen; deshalb kann das Ausspülen mit Kohlensäure vor der Verbrennung verkürzt werden. Die stets zu erneuernde Füllung besteht daher nur noch aus dem feinen Kupferoxyd.

e) Das Präzisions-Mikroazotometer.

Der Nullpunkt der Teilung liegt am Hahn. Die Skala beginnt etwa bei 0,05 ccm und reicht meist bis 1,2 ccm (1,5 ccm). Der Raum zwischen zwei Teilstrichen beträgt 0,01 ccm. Man kann namentlich mit Benutzung einer Ableselupe (Köhler, Leipzig) den zehnten Teil davon, also 0,001 ccm, leicht schätzen. Die einzelnen Teilstriche der Meßröhre umfassen $\frac{3}{4}$ des Umfanges. Dadurch ist es möglich, die Ablesung stets ohne parallaxtischen Fehler vorzunehmen; man muß nur bei der Ablesung Auge und Lupe so in eine (horizontale) Ebene bringen, daß die Teilstriche in der Nähe des abzulesenden Meniskus mit ihren hinteren Enden zur Deckung kommen.

Die Mikroazotometer von P. HAACK sind von der Hahnbegrenzung bis zu den betreffenden Teilstrichen mit Quecksilber im umgekehrten Azotometer geeicht. Der konvexe Quecksilber- und der

konkave Laugemeniskus sind nahezu kongruent. Die Physikalisch-Technische Reichsanstalt in Berlin-Charlottenburg hat die Differenz der beiden Menisken auf etwa 0,001 ccm bestimmt, wobei das mit Quecksilber gefundene Volumen kleiner ist.

Die mit Hg in umgekehrter Lage geeichten Azotometer tragen das Zeichen KOH am Trichter eingätzt. Azotometer, die mit Hg statt KOH gezeichnet sind, dürfen nicht verwendet werden. Sie zeigen eine Differenz von 0,007 ccm, weil sie mit Quecksilber als Sperrflüssigkeit in aufrechter Lage geeicht sind.

Es ist darauf zu achten, daß das Gaseinleitungsrohr auch an der Anschmelzstelle sein Lumen von 0,8—1,0 mm beibehält und nicht durch das Anblasen erweitert worden ist. Eine Erweiterung bedingt zu große Blasen. Da man die Verbrennungsgeschwindigkeit nach der Blasenfrequenz regelt, liegt eine beachtliche Fehlerquelle vor.

Zu jedem Präzisions-Mikroazotometer wird heute ein Eichschein geliefert, ferner ein passender Holzfuß und eine unter dem Trichter angeschraubte Metallgabel, die es ermöglicht, die Birne dauernd in Hochstellung zu erhalten. Ein weiteres wichtiges Zubehör ist das Zwischenstück *Zw* mit dem Hahn H_2 , das den Anschluß an den Schnabel des Verbrennungsrohres vermittelt. Es empfiehlt sich, in die Hahnspindel mit dem Glasmesser seichte Rillen einzuritzen, die von beiden Enden der Bohrung etwa 4 mm weit senkrecht zur Achse in die Peripherie hinein reichen¹.

A. FRIEDRICH² empfiehlt, das Zwischenstück vor dem Regulierhahn mit einem besonderen Schliffstück zu versehen, in das man Watte bringt. Diese verhindert das Übergehen von Wasser und Kupferoxydstaub in die Spindel; ein „Nachregulieren“ der einmal eingestellten Blasengeschwindigkeit wird dadurch unnötig.

Das Füllen des Azotometers. Man reinigt das Azotometer durch wiederholtes Spülen mit Schwefelchromsäure und Wasser und läßt es umgekehrt hängend trocknen. Dann erst verbindet man die ebenfalls gewaschene und getrocknete Birne mittels des Kautschukschlauches mit dem seitlichen Ansatz. Es ist empfehlenswert, über den beiden Schlauchenden Ligaturen anzubringen. Von der Birne

¹ Sollte sich im Zwischenstück Wasser angesammelt haben, was namentlich bei der Verbrennung wasserstoffreicher Verbindungen vorkommen kann, so ist es samt Hahn mit Alkohol durchzuspülen und an der Pumpe zu trocknen, um einer Verlegung der Rillen durch das bei der Verbrennung entstehende Wasser vorzubeugen.

² FRIEDRICH, A.: Die Praxis der quantitativen organischen Mikroanalyse, S. 64. Berlin-Wien: Franz Deuticke.

aus füllt man das Quecksilber bis etwa zur Mitte zwischen dem Einleitungsrohr *E* und dem höher gelegenen seitlichen Ansatz für den Schlauch *A*. Vor dem Einfüllen der 50 %igen Kalilauge wird der Hahn *H*₃ sorgfältig mit wenig Vaseline gleitend gemacht. Die Verwendung anderer Schmiermittel verbietet sich, weil sonst nach kurzer Zeit die Kalilauge zu schäumen beginnt. Die Lauge soll das Mikroazotometer ganz und überdies noch etwa $\frac{1}{3}$ der Birne füllen.

Bei Azotometern, die mit tadellos reinem Quecksilber und reiner 50 %iger Kalilauge frisch gefüllt sind, kann es im Anfang des Gebrauches vorkommen, daß die Gasblasen an der Grenzfläche zwischen Quecksilber und Lauge hängen bleiben und erst durch mühsames Schütteln zum Aufsteigen veranlaßt werden können. Diese Erscheinung hört nach den ersten Bestimmungen auf, sobald sich an der erwähnten Trennungsfläche feinsten Kupferoxydstaub angesammelt hat¹.

f) Die Ausführung der Bestimmung.

Die Einwaage der Substanz. Feste Substanzen werden jetzt allgemein in Wägeröhrchen mit kurzem und langem Stiel nach H. LIEB und H. G. KRAINICK² eingewogen (Abb. 24); man kann diese

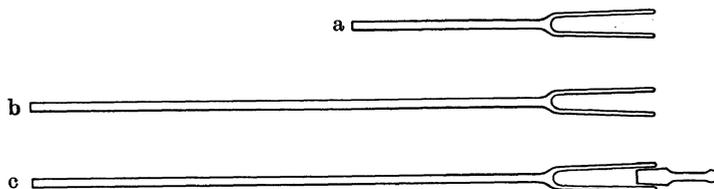


Abb. 24. Stickstoffwägeröhrchen nach H. LIEB und H. G. KRAINICK. a Mit kurzem Stiel; b mit langem Stiel; c mit Schliffstopfen zum Einwiegen hygroskopischer Substanzen. (Natürliche Größe.)

auch leicht selbst anfertigen. Das kurzstielige Röhrchen hat eine Gesamtlänge von 50—60 mm. Gegen den Stiel ist das 20 mm lange Röhrchen schwach verjüngt; am oberen Ende beträgt der Durchmesser 3,5 mm. Das Gewicht soll 500 mg + einige Zehntel mg betragen. Als Tara dient das 500 mg-Gewicht, daher kann man sämtliche Einwaagen mit dem Reiter allein vornehmen. Das Wägeröhrchen mit langem Stiel gleicht in der Form dem kurzen. Wegen des

¹ NICKOLS, C. M.: Ind. Chem., Analyt. Edit. 5, 149; C 1933 I, 3973, behebt das Hängenbleiben der Blasen durch Zusatz von etwas Quecksilberoxyd.

² LIEB, H. u. H. G. KRAINICK: Mikrochem. 9, 367 (1931).

schweren Stiels wird es auf etwas über 1000 mg austariert. Zur Wägung legt man es, wie die Filterröhrchen oder Absorptionsapparate, in die Haken des Waagegehänges. Das langstielige Röhrchen ist unentbehrlich für Substanzeinwaagen für die später zu besprechenden Bestimmungen des aktiven Wasserstoffes, der Isopropyliden- und Acetylgruppen. Von anhaftenden Substanzresten reinigt man die Röhrchen mit Alkohol und Aceton, zieht sie zur Trocknung einige Male durch eine nicht leuchtende Flamme, wischt sie mit Rehleder ab und legt sie neben die Waage. Für die Einwaage hygroskopischer Substanzen besitzen die Röhrchen (Abb. 24c) Schliffstopfen mit kurzem Stiel.

Ölige und sirupöse Substanzen wägt man wie für die CH-Bestimmung in Porzellan- oder Platinschiffchen ein und überschichtet die Substanz bis zum oberen Rand des Schiffchens mit feinem Kupferoxyd. Flüssigkeiten werden nach dem bei der CH-Bestimmung beschriebenen Verfahren (S. 62) eingewogen. In die Kapillare wird auch hier ein Krystall Kaliumchlorat eingeschmolzen und die Kapillare wie dort geschlossen. Nieder siedende Flüssigkeiten wägt man nach J. PIRSCH¹ ein, wobei unnötig große Kapillaren zu vermeiden sind, denn der Stickstoff der eingeschlossenen Luft gelangt bei der Verbrennung in das Azotometer.

In der Regel wägt man 2–5 mg Substanz ein, die ein Volumen von 0,3–0,5 ccm Stickstoff ergeben sollen. Bei sehr stickstoffreichen Substanzen muß man die Einwaage bis auf etwa 1,5 mg herabsetzen und die Wägung mit größtmöglicher Genauigkeit vornehmen. Substanzen, deren Stickstoffgehalt unter 2% liegt, und solche, die auf Spuren von Stickstoff geprüft werden sollen, gehören zu den Ausnahmen; um auch in solchen Fällen die Fehlergrenze von 0,2% nicht zu überschreiten, ist die Einwaage auf 8–10 mg, aber nicht darüber, zu vergrößern.

Die festen Substanzen füllt man, nachdem das Gewicht der Substanz + dem des Wägeröhrchens notiert ist, in ein „Mischröhrchen“ um. Das Mischröhrchen fertigt man sich am besten aus einem Mikrobombenrohr (S. 128) an, das auf eine Länge von 70–80 mm abgeschnitten wird, schleift den scharfen Rand sorgfältig mit feinem Glaspapier rund und läßt ihn an der Flamme eben glattlaufen.

¹ PIRSCH, J.: Ber. dtsch. chem. Ges. **65**, 865 (1932); vgl. S. 64.

Zum Überfüllen der Substanz nimmt man das Wägeröhrchen am Stiel mit Hilfe eines Rehleders in die linke Hand und bringt es, die Mündung schräg nach oben haltend, aus der Waage. Das Mischröhrchen, das in seinem oberen Drittel mit Watte von Kupferoxydstaub befreit wurde, wird mit der rechten Hand horizontal gehalten. Man schiebt die Mündung des Wägeröhrchens 1—2 cm in das Mischröhrchen und neigt so weit, bis die Substanz in das Mischröhrchen fällt. Haftet die Substanz fest, so klopft man vorsichtig oder dreht das Wägeröhrchen um seine Längsachse. Dann werden die noch ineinandergeschobenen Röhrchen wieder horizontal gehalten und die an der Mündung haftenden Substanzspuren sanft in das Mischröhrchen geklopft. Die Substanz wird mit 20 mm feinem Kupferoxyd überschichtet und das Mischröhrchen mit einem porenfreien Kork verschlossen.

Nach 5 Minuten wird das entleerte Wägeröhrchen zur Ermittlung der Substanzmenge zurückgewogen.

1. Das Beschieken des Verbrennungsrohres.

Man zieht den Verbindungsschlauch¹ vom Schnabel des Verbrennungsrohres ab, löst die Verbindung mit dem Zuleitungsrohr *R* des KIRPSchen Apparates und leert die bewegliche Füllung der vorangegangenen Bestimmung in ein Vorratsgefäß. Aus dem Pulverglas mit drahtförmigem Kupferoxyd wird durch schöpfende Bewegung mit dem Verbrennungsrohr frisches Kupferoxyd in einer Länge von 90—100 mm aufgenommen². Auf diese Füllung bringt man noch feines Kupferoxyd in einer Länge von 5—10 mm. Dieses soll verhindern, daß Teilchen der Substanz, die anschließend eingefüllt wird, in das grobe Kupferoxyd fallen und dort vorzeitig verbrannt werden.

Die im Mischröhrchen mit Kupferoxyd überschichtete Substanz wird mit diesem durch kräftiges Schütteln innig gemischt. Nachdem man den Kork unter langsamem Drehen und fortwährendem Klopfen entfernt hat, läßt man das Gemisch durch einen Einfülltrichter (Abb. 25), den man durch Ausziehen eines Reagensglases (in der Mitte) bis auf einen Durchmesser von 5 mm und eine Länge von 60 mm herstellt, in das Rohr gleiten. Zum weiteren Überspülen der Substanz aus dem Mischröhrchen schöpft man mit dessen offenem

¹ Absorptionsschlauch für CH-Bestimmung S. 30.

² Hat man die bleibende Füllung bis an das feine Kupferoxyd angefertigt, fällt diese Füllung weg.

Ende aus dem Vorratsgefäß etwa die früher angewandte Menge feines Kupferoxyd, verschließt neuerlich mit dem Kork und schüttelt gut. Um mit Sicherheit die ganze Substanz in das Rohr zu bringen, wird das Ausspülen noch dreimal wiederholt. Nachdem alles eingefüllt ist, befindet sich im Verbrennungsrohr eine Schicht von feinem Kupferoxyd, die insgesamt etwa 90 mm lang ist. Nach Entfernung des Fülltrichters bringt man noch eine 10–20 mm lange Schicht grobes Kupferoxyd in das Rohr.

Ist die Substanz im Platinschiffchen eingewogen worden, so werden auf das grobe gleich 50 mm feines Kupferoxyd eingebracht. Auf diese Schicht läßt man das Schiffchen entlang der Rohrwandung gleiten und überschichtet nachfolgend wieder mit feinem (40–50 mm) und schließlich mit grobem Kupferoxyd (10–20 mm).

Bei der Füllung des Verbrennungsrohres mit Flüssigkeitskapillaren nach F. PREGL und J. PIRSCH kommt an die Stelle, wo sich sonst die mit feinem Kupferoxyd gemischte Substanz befindet, zum Schutz der Kapillare, ein zylindrisches, frisch oxydiertes Kupferdrahtnetzröllchen von etwa 40 mm Länge und 5 mm innerem Durchmesser. In dieses Röllchen schiebt man die knapp zuvor durch Abbrechen des Griffes und der Spitze geöffnete Kapillare und läßt das Ganze, mit der Spitze der Kapillare voraus, in das Rohr hineingleiten. Darauf wird wie gewöhnlich noch eine Schicht von grobem Kupferoxyd rasch aufgefüllt.

Nachdem das Verbrennungsrohr mit einer passenden Drahtnetzrolle von 150 mm Länge für den Langbrenner und mit einer solchen von 40 mm für den beweglichen Brenner umgeben worden ist, legt man es auf das Verbrennungsgestell, so daß es auf der Seite des Schnabels noch 40 mm über dieses hinausragt und verbindet das offene Ende des Rohres mittels eines durchbohrten Kautschukstopfens mit dem Zuleitungsrohr des KIPPSchen Apparates.

2. Die Ausführung der Verbrennung.

Der Hahn H_1 (Abb. 22) wird vollkommen geöffnet und 3 Minuten lang Kohlendioxyd durch das Rohr ohne angeschaltetes Azotometer geleitet, um die beim Füllen in das Rohr gelangte Luft zu verdrängen. Dann verbindet man das Zwischenstück bei offener Hahnspindel H_2 und offenem Hahn H_3 des Azotometers mit dem Schnabel



Abb. 25.
Einfüll-
trichter.
(Natürl.
Größe.)

des Rohres, schließt den Hahn H_2 und füllt das Azotometer mit Lauge, indem man die Birne bis zum Hahn H_3 hebt. Ist die Luft aus dem Hahn H_3 durch Lauge verdrängt, so wird dieser geschlossen, die Birne gesenkt und durch langsames Öffnen des Hahnes H_2 die Blasenfrequenz auf 3—4 Blasen in der Sekunde eingestellt. Nun beginnt man den Langbrenner anzuheizen und steigert die Temperatur bis zur Rotglut des Verbrennungsrohres.

Als Kennzeichen einwandfreier Mikroblasen, die jetzt auftreten müssen, mag außer der messenden Betrachtung unter der Lupe auch ihre Eigentümlichkeit verwertet werden, daß sie infolge ihres weit langsameren Aufsteigens im Vergleich zu größeren Blasen einander im Meßbereich des Azotometers einholen und sich in kurzen Abständen voneinander zeilenweise langsam erheben.

Längeres Durchleiten von Kohlendioxyd hat gar keinen Vorteil und verbietet sich sogar bei Substanzen, welche nennenswert flüchtig sind, weil es zur vorzeitigen Verbrennung dampfförmiger Anteile kommt und die schließlich erhaltenen Stickstoffwerte zu niedrig ausfallen. Solche Beobachtungen konnten wiederholt bei Nitrosodimethylanilin und Dinitro-trichlorbenzol gemacht werden. Von diesen Präparaten wurden erst dann regelmäßig korrekte Werte erhalten, wenn die Entlüftung des Rohres im Kohlendioxydstrom nur so lange dauerte, bis die erforderliche Kleinheit der aufsteigenden Blasen eben erreicht war.

Sind die Mikroblasen gut, so wird mit der Verbrennung der Substanz begonnen, indem man zuerst den Hahn H_1 am Zuleitungsrohr schließt und den Hahn H_2 ganz öffnet. Das kleine Drahtnetzröllchen bringt man über das Ende der Kupferoxydschicht und stellt den beweglichen Bunsenbrenner so darunter, daß das Röllchen in die heißeste Zone der voll aufgedrehten, eben rauschenden Flamme kommt. Die zusätzliche Erhitzung des Rohres gibt sich sofort in einem neuerlichen Aufsteigen von Gasblasen im Azotometer kund; sie erlahmt nach einiger Zeit, wenn die Stellung des Brenners nicht geändert worden ist. Jetzt hebt man die Birne etwas über den Hahn H_3 , läßt den Schaum in den Trichter ab und legt die Birne wieder neben das Azotometer, wo sie von da ab während der ganzen Bestimmung verbleibt. Nun verschiebt man das Röllchen und den beweglichen Brenner B um ein kleines Stück in der Richtung zur Substanz und beläßt sie an dieser Stelle so lange, bis die Blasenentwicklung nachzulassen beginnt. Erst dann rückt man mit Röllchen und Brenner wieder vor und achtet stets darauf, daß in das Azoto-

meter niemals mehr als höchstens zwei Blasen in 3 Sekunden aufsteigen. Ein Überschreiten dieser maximalen Frequenz ist fast immer leicht zu vermeiden, erstens wenn im Bereich der Substanz das Vorrücken mit dem Brenner stets nur um wenige Millimeter erfolgt und zweitens wenn immer erst dann vorgerückt wird, wenn die Frequenz der aufsteigenden Blasen schon unter das höchst zulässige Maß gesunken ist. Ist in der geschilderten Weise der ganze die Substanz enthaltende Bereich schon im Glühen gewesen und beginnt die Blasenfrequenz bei weiterem Vorrücken abzunehmen, so kann man den beweglichen Brenner um größere Strecken verschieben, bis er endlich unmittelbar neben den Langbrenner *LB* zu stehen kommt.

Jetzt schließt man den Hahn H_2 und öffnet den Hahn H_1 zum KIPPSchen Apparat. Hernach stellt man den Hahn des Zwischenstückes H_2 , indem man sich des langen Hebelarmes am Griffe der Spindel bedient, mit größter Vorsicht so ein, daß wieder höchstens zwei Blasen in 3 Sekunden, niemals mehr, eher weniger hindurchstreichen können.

Diese Einstellung des Hahnes ist vielleicht der einzige Handgriff, der bei der volumetrischen Stickstoffbestimmung etwas Übung erfordert, denn er ist so vorzunehmen, daß auch nicht für wenige Sekunden ein Verstoß gegen die genannte Stromgeschwindigkeitsregel vorkommt. In einem solchen Falle ist zu befürchten, daß man etwas zu hohe Stickstoffwerte erhält. Die folgende Zeit der „Austreibungsperiode“ verwendet man dazu, um nochmals das ganze Rohr mit dem beweglichen Brenner in einem Zeitraum von 10 Minuten durchzuglühen. Dabei ist es hinreichend, dem Brenner innerhalb der durchzuglühenden Strecke (vom Ende der Füllung bis zum Langbrenner) etwa vier verschiedene Stellungen zu geben. Die Austreibungsperiode läßt sich abkürzen, wenn man, sobald die Gasblasen kleiner zu werden beginnen, beide Brenner auslöscht und die Strömungsgeschwindigkeit auf eine Blase in der Sekunde beschleunigt.

Nach einiger Zeit wird man bemerken, daß die in das Azotometer eintretenden Gasblasen allmählich wieder nahezu so klein werden wie jene, die wir zu Beginn schon als „Mikroblasen“ angesprochen haben. Es ist dann gleichgültig, ob man die Bestimmung sofort oder erst nach einigen Minuten beendet, denn das Volumen der Mikroblasen ist, wie die Rechnung (S. 85) gezeigt hat, so gering, daß sie auch bei längerer Austreibungsdauer das Resultat nicht fehlerhaft beeinflussen.

Seit Beginn der Verbrennung sind je nach dem Stickstoffgehalt der Substanz etwa 30—40 Minuten verflossen. Man hängt nun die Birne in die Metallgabel beim Trichter und nimmt das Azotometer ab. Um dabei das Eindringen von Luft in das Azotometer zu verhindern, schließt man den Hahn H_2 des Zwischenstückes, bevor man den Verbindungsschlauch des Zwischenstückes vom Schnabel des Verbrennungsrohres abzieht. Das noch warme Verbrennungsrohr wird sogleich mit einer Schlauchkappe verschlossen, worauf man es unter dem Kohlensäuredruck des KIPP-schen Apparates erkalten läßt.

Das Azotometer bringt man an einen geschützten Ort — im Sommer muß man es mitunter in einen kühleren Raum bringen, um mit der Reduktionstabelle das Auslangen zu finden — und hängt ein Thermometer so über den Trichter, daß dieser berührt wird, das Thermometer jedoch nicht in die Lauge taucht.

Sollten sich am Meniskus der Lauge Bläschen oder Schaum angesammelt haben, so klemmt man bei noch immer verschlossenem Hahn H_2 den zur Birne führenden Gummischlauch über der Mitte mit Zeigefinger und Daumen ab und führt mit der anderen Hand kurze Schläge auf das zum Azotometer führende Schlauchstück aus, wodurch Lauge in die Stickstoffatmosphäre geschleudert wird und die Bläschen zerplatzen. Dann erst wird der Hahn H_2 des Zwischenstückes zwecks Ablesung des Gasvolumens unter dem jeweiligen Atmosphärendruck geöffnet.

3. Das Ablesen des Stickstoffvolumens.

15 Minuten nach Abnahme des Azotometers ist der Temperaturausgleich erreicht und man schreitet zur Ablesung der Temperatur ($\pm 0,5^\circ$), des Barometerstandes (± 1 mm) und des Gasvolumens ($\pm 0,001$ ccm) am Azotometer. Zu diesem Zweck schiebt man die Lupe in die Höhe des Meniskus, erfaßt das Azotometer am Trichter mit der rechten Hand, während man mit der linken die Birne mit ihrem Niveau in die Höhe des Meniskus bringt, und liest am freihängenden Azotometer ab. Vielen fällt es leichter, die Ablesung vorzunehmen, wenn das Azotometer in seinem Fuß auf dem Tisch stehen bleibt. Zu beachten ist, daß man zur Vermeidung der Parallaxe erst dann ablesen darf, wenn die Lupe jene Stellung erhalten hat, bei der sich die dem Meniskus benachbarten Teilstriche mit ihren hinteren Enden decken. Man vermeide es, während der Ablesung die Meßröhre anzugreifen oder einer Lichtquelle zu nahe zu kommen, denn die

Erwärmung kann schon in verhältnismäßig kurzer Zeit zur Ausdehnung des Gases führen.

An dieser Stelle sei noch hervorgehoben, daß es gelegentlich nach längerem Gebrauch infolge mangelhaften Schmierens des Azotometerhahnes mit Vaseline zum Durchsickern von Kalilauge aus dem Trichter durch den geschlossenen Hahn in den obersten Teil der Meßröhre kommen kann. Dort wird die Lauge festgehalten, und die Ablesung ergibt ein zu hohes Resultat. Durch Hochhalten der Birne über das Niveau der Lauge im Trichter und vorsichtiges Öffnen des Hahnes gelingt es, die eingetretene Lauge ohne den geringsten Gasverlust in den Trichter zu drücken. Besser verfährt man, wenn man den Hahn fest in den Schliff drückt und die Lauge, wie vorher beschrieben, durch kurze Schläge auf den Schlauch herunterklopft.

4. Berechnung der Bestimmung.

Mit Rücksicht auf die raumbeschränkende Wirkung der 50%igen Kalilauge usw. müssen, wie schon früher auseinandergesetzt wurde, 2% vom abgelesenen Gasvolumen v_A in Abzug gebracht werden. Dabei sind die für abgekürzte Rechnungsverfahren geltenden Regeln zu beachten. Die Differenz stellt das wahre Stickstoffvolumen v dar.

Aus der Gasreduktionstabelle 7 in KÜSTERs Logarithmischen Rechentafeln¹ entnimmt man den Logarithmus des Gewichtes von 1 ccm Stickstoff bei der abgelesenen Temperatur t^0 und dem Barometerstande p (Millimeter). Daraus ergibt sich der Stickstoffgehalt der Substanz wie folgt:

$$\log N \% = \log v + \log (\text{aus Tabelle 7}) + (1 - \log s).$$

$$v = \text{ccm Stickstoff, } s = \text{Einwaage in mg.}$$

Beispiel: 2,280 mg Nitrobenzol; $p = 712$ mm, $t = 22^0$,
 $v_A = 0,246$ ccm, $v = 0,241$ ccm
 $C_6H_5NO_2$ Ber. N 11,38; Gef. N 11,46.

5. Bemerkungen.

Die Bestimmung des Stickstoffes nach dem eben beschriebenen Verfahren erfordert nur in seltenen Fällen kleine, nicht prinzipielle Änderungen. Zuerst sei nochmals auf das schon von F. PREGL empfohlene möglichst kurze Verdrängen der Luft vor der Verbrennung von flüchtigen Flüssigkeiten und festen Körpern hohen

¹ KÜSTER, F. W.: Logarithmische Rechentafeln für Chemiker, 35.—40. Aufl. 1929.

Dampfdruckes aufmerksam gemacht. Man erhält leicht zu tiefe Stickstoffwerte, wenn nicht beim Anheizen des beweglichen Brenners den im Azotometer aufsteigenden Blasen besondere Aufmerksamkeit geschenkt wird und man das Ablassen des Schaumes in den Trichter zu spät vornimmt. Schwer verbrennliche, nicht schmelzende Substanzen müssen in einer Achatschale fein pulverisiert und mit einer größeren Menge feinem Kupferoxyd gemischt werden.

Das aus der Makroanalyse übernommene und auch in der Mikroanalyse empfohlene Mischen sehr schwer verbrennlicher, Stickstoffkohle bildender Substanzen mit etwa der dreifachen Menge Kaliumchlorat gibt keine unbedingte Gewähr für richtige Ergebnisse. Bei der Analyse zahlreicher Chlorophyllderivate, die mit Kaliumchlorat und Kaliumchlorat-Kaliumbichromat gemischt zur Bestimmung gelangten, konnten nur selten brauchbare Werte erhalten werden. Die Ursache scheint darin zu liegen, daß das Kaliumchlorat schon vor der restlosen Oxydation der Stickstoffkohle zerfällt; von Kaliumbichromat mußten zu große Mengen verwandt werden, um die auf ein großes Volumen verteilte Substanz vollständig oxydieren zu können.

Durch langsames Verbrennen mit starkem Brenner kam man der Theorie nahe. Aber brauchbare Ergebnisse wurden erst erzielt, als die ganze Füllung auf gute Rotglut gebracht wurde. Mit der gewöhnlichen Drahtnetzrolle war in dem der Flamme gegenüberliegenden oberen Teil des Rohres die Kupferoxydfüllung nicht genügend heiß zu bekommen. Es wurde daher die Rolle in der Mitte quer durchgeschnitten und an die eine Hälfte eine gleich lange Rolle aus Platinblech befestigt. Außerdem wurde noch die obere Hälfte der Drahtnetz-Platinblechrolle mit Asbestpapier überzogen, um den Wärmeverlust nach außen möglichst zu verhindern. Zur Bestimmung wurde die Drahtnetzrolle als Vorwärmer über das Rohr gesteckt und die Platinrolle mit voller, rauschender Flamme geheizt. Wegen der hohen Temperaturen (vgl. S. 86) wurde für das erforderliche Temperaturgefälle der herausragende Teil des Rohres auf 60 mm verlängert. Auf diese Weise, die wohl die Verbrennungsröhre stark beansprucht, gelang es, nach DUMAS-PREGL gute Ergebnisse zu erzielen.

Nach Mitteilung von Herrn Dr. E. WIEDEMANN, Basel, lassen sich in den vorgenannten Fällen auch noch auf andere Weise korrekte Stickstoffwerte erzielen: Die Verbrennung wird zunächst in ganz normaler Weise bis zur Austreibungsperiode durchgeführt. Sodann läßt man das Rohr durch Ablöschen beider Brenner etwa 5 Minuten lang abkühlen und klopft die Zone, in der sich noch ungenügend verbrannte Substanzreste (stickstoffhaltige Kohle) befinden können, vorsichtig ab.

Dadurch fallen die während der Verbrennung durch Gasentwicklung gebildeten Hohlräume in der Rohrfüllung zusammen und die unverbrannten Reste gelangen wiederum in Kontakt mit Kupferoxyd. Wird nun ein weiteres Mal durchgeglüht, so tritt schließlich restlose Verbrennung unter abermaliger Entbindung von Stickstoff ein. Diese Methodik bewährte sich sowohl bei der Analyse von Chlorophyll als auch Secale-Abkömmlingen ausgezeichnet, setzt aber natürlich voraus, daß die Mikroblasen den höchsten Grad von Kleinheit aufweisen, da sonst bei der längeren Dauer der Bestimmung fehlerhafte Volumenvergrößerungen auftreten können.

Bei schwer verbrennlichen Substanzen bevorzugt A. FRIEDRICH¹ die Bestimmung nach der Mikro-KJELDAHL-Methode, wobei die Substanz vor der Veraschung mit Jodwasserstoffsäure nach S. 110 reduziert wird.

III. Die maßanalytische Bestimmung des Stickstoffes (Mikro-KJELDAHL). Methode von F. PREGL.

a) Geschichtliches und Grundlagen.

Das Prinzip der Methode von C. KJELDAHL ist: 1. Die Veraschung der Substanz mit Schwefelsäure, wobei der Stickstoff in Ammoniumsulfat übergeht. 2. Übertreiben des durch Alkalisieren entbundenen Ammoniaks mit Wasserdampf. 3. Titrimetrische Bestimmung des Ammoniaks durch n/100-Säure. Sehr kleine Ammoniakmengen werden mit n/200-Lösungen jodometrisch (oder auch mit NESSLERS Reagens colorimetrisch) bestimmt.

Die erste Mikro-KJELDAHL-Methode wurde von F. PILCH² ausgearbeitet, der die organische Substanz mit 1 ccm Schwefelsäure, 1 Kryställchen Kaliumsulfat und 1 Tropfen Quecksilber aufschloß. F. PREGL³ verwandte zum Aufschluß 1 ccm Schwefelsäure und ein Gemisch aus 1 Teil Kaliumsulfat und 3 Teilen Kupfersulfat. Bei schwer veraschbaren Substanzen konnte er die Zerstörung durch wiederholten Zusatz einiger Tropfen Perhydrol beschleunigen. Für Eiweißkörper empfahl F. PREGL einen Zusatz von Quecksilber.

Nach PREGLs Veraschungsverfahren wurden bei Azokörpern, Nitro- und Nitrosoverbindungen sehr häufig zu tiefe Stickstoffwerte erhalten. Setzt man aber diesen Verbindungen nach A. ELEK und H. SOBOTKA⁴ Glucose als Reduktionsmittel zu, so läßt sich der Stickstoff quantitativ in Ammoniak überführen. Dadurch erhielt

¹ FRIEDRICH, A.: Z. physiol. Chem. **216**, 68 (1933).

² PILCH, F.: Monatshefte für Chemie **32**, 21 (1911).

³ PREGL, F.: Dieses Buch, 3. Aufl. S. 121.

⁴ ELEK, A. u. H. SOBOTKA: J. amer. chem. Soc. **48**, 501 (1926).

die Mikro-KJELDAHL-Methode eine wesentlich erweiterte Anwendbarkeit.

Hydrazinverbindungen der Kohlehydrate ergeben nach A. FRIEDRICH¹ bei Zusatz von Glucose bedeutend bessere Werte als nach den früheren Aufschlußmethoden, aber noch nicht richtige Ergebnisse. Erst als A. FRIEDRICH das ausgezeichnete reduzierende Veraschungsverfahren mit Jodwasserstoffsäure durchführte, ließen sich auch hier genaue Ergebnisse erreichen. Da dieses Verfahren neben Nitro-, Nitroso- und Azoverbindungen auch Hydrazine, Dinitrohydrazone, Osazone, Oxime u. a., ja selbst gewisse Diazoverbindungen mit großer Genauigkeit erfaßt, wird es als zur Zeit bestes Verfahren hier ausführlich beschrieben.

Es muß jedoch betont werden, daß auch durch die Anwendung von Jodwasserstoffsäure der Mikro-KJELDAHL noch nicht jene allgemeine Anwendbarkeit erlangt hat wie der Mikro-DUMAS. Er versagt, wie ich gefunden habe, völlig bei Diazoketonen $R-CO-CHN_2$, die mit Jodwasserstoffsäure schon in der Kälte fast allen Stickstoff elementar abspalten. Die Vorteile des Mikro-KJELDAHLS treten andererseits in Erscheinung: 1. bei Serienbestimmungen, 2. bei der Bestimmung des Stickstoffgehaltes in wäßrigen Lösungen (Blut, Harn usw.), 3. bei heterocyclischen Verbindungen, die beim Mikro-DUMAS zur Bildung schwer verbrennlicher, stickstoffhaltiger Kohle neigen.

b) Die Apparatur nach I. K. PARNAS und R. WAGNER².

(Abb. 26.)

1. Der Dampfentwickler *A* ist ein 1 Liter-Rundkolben aus Jenaer Geräteglas, der bis zur Hälfte mit dest. Wasser gefüllt wird, das man mit einigen Tropfen Schwefelsäure ansäuert. Auf den Boden bringt man Siedesteine, um Siedeverzüge zu verhüten und gleichmäßige Dampfentwicklung zu erreichen.

2. Der Rezipient *D* von etwa 400 ccm Inhalt ist durch einen Kautschukschlauch mit dem Dampfentwickler verbunden. Im Hals *K* sitzt ein durchbohrter Gummistopfen, durch den der Dampf zum Destillierkolben gelangt. Am unteren Ende ist der Rezipient verjüngt. Über das Abflußrohr *d* ist ein Gummischlauch mit Quetschhahn gezogen, durch den jederzeit angesammeltes Kondenswasser abgelassen werden kann.

¹ FRIEDRICH, A.: Z. physiol. Chem. **216**, 68 (1933).

² PARNAS, I. K. u. R. WAGNER: Biochem. Z. **125**, 253 (1921).

3. Der Destillierkolben *B* aus Jenaer Geräteglas ist etwa 30 cm lang und hat einen äußeren Durchmesser von oben etwa 3 cm und unten etwa 5 cm. Dieser Kolben bildet das eigentliche Destillationsgefäß, welches oben in zwei Schaumkugeln *b* und *c* übergeht. Das eingeschmolzene Einleitungsrohr *e* für den Dampf reicht bis auf den Grund. Der Destillierkolben ist ganz mit einem Glasmantel *a* umkleidet, der Mantelraum ist evakuiert. Durch diese Isolierung wird die zum quantitativen Übertreiben des Ammoniaks erforderliche Zeit

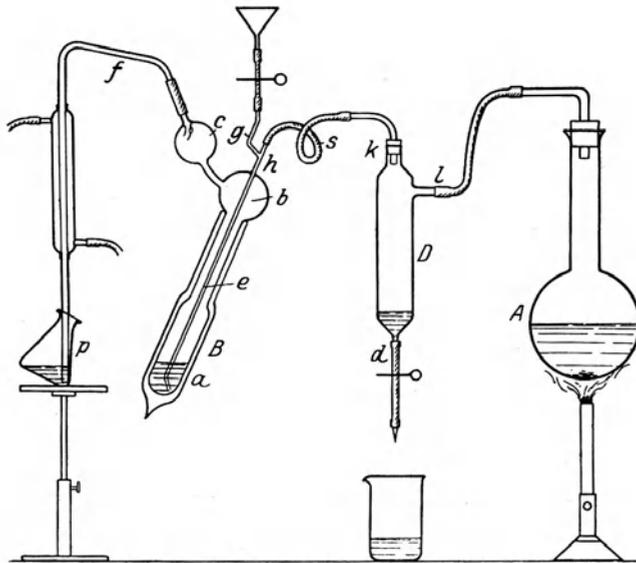


Abb. 26. Mikro-KJELDAHL-Apparat, verbessert nach PARNAS und WAGNER.
(Buchstabenerklärung im Text.)

auf wenige Minuten herabgesetzt. Das Dampfeinleitungsrohr, das am oberen Ende mit der Schaumkugel *b* verschmolzen ist, gabelt sich in den Schenkel *h*, der durch einen Kautschukschlauch *s* mit dem Rezipienten *D* verbunden ist. Der zweite aufsteigende Schenkel *g* stellt mittels eines Gummischlauches, der mit einem Quetschhahn versehen ist, die Verbindung mit dem Trichter her, durch den die Füllung des Destillierkolbens vorgenommen wird. Das bei schiefstehendem Destillierkolben annähernd vertikal in die Höhe ragende Ansatzrohr der zweiten Schaumkugel wird durch ein Schlauchstück mit dem Silberkühlrohr *f* so verbunden, daß Glas und Silber sich unmittelbar berühren. Der zwischen beiden vertikalen Teilen des Silberrohres befindliche Teil steigt schräg vom kürzeren, an der

Schaumkugel befestigten Ende zum längeren, vom Kühlmantel umschlossenen Teil des Silberrohres auf, so daß in diesem Teil sich kondensierende Dämpfe noch nicht in das Destillat gelangen, sondern zurückfließen. Unter das freie Ende des Kühlrohres bringt man ein durch längeres Ausdämpfen vorbehandeltes Kölbchen *p* (100 ccm Inhalt, aus Jenaer Geräteglas), in dem sich die vorgelegte Säure befindet. Die Verwendung von Quarzkölbchen ist empfehlenswerter, weil dadurch das immer wieder erforderliche Ausdämpfen überflüssig wird.

Ebenso gut wie Kühlrohre aus Silber haben sich solche aus Quarz bewährt. Ihre Zerbrechlichkeit jedoch und auch ihr relativ hoher Preis waren die Ursache, daß F. PREGL zum Silberrohr zurückgekehrt ist.

c) Das Aufschlußgestell.

Für Serienbestimmungen verwendet man ein Zersetzungsgestell (Abb. 27), das mit sechs kleinen Brennern versehen ist. Die Zersetzungskölbchen liegen in Löchern einer Eternitplatte frei über den Brennern und ragen mit dem Hals in eine Absaugvorrichtung, die mit der Wasserstrahlpumpe verbunden wird. Die Absaugvorrichtung ist namentlich in Laboratorien, die schlechte oder keine Digestorien haben, sehr zweckmäßig.

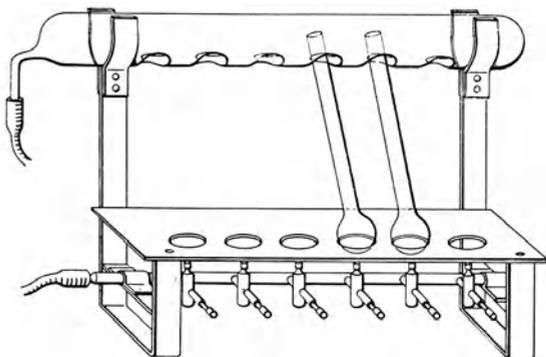


Abb. 27. Aufschlußgestell mit Absaugvorrichtung, die an die Wasserstrahlpumpe angeschlossen wird.

Die Zersetzungskölbchen liegen in Löchern einer Eternitplatte frei über den Brennern und ragen mit dem Hals in eine Absaugvorrichtung, die mit der Wasserstrahlpumpe verbunden wird. Die Absaugvorrichtung ist namentlich in Laboratorien, die schlechte oder keine Digestorien haben, sehr zweckmäßig.

d) Die Reagenzien.

Roter Phosphor.

Jodwasserstoffsäure ($d = 1,7$).

Schwefelsäure ($d = 1,84$).

Quecksilberacetat p. a.

Kaliumsulfat p. a.

30%ige Kalilauge, die 5% Natriumthiosulfat enthält. Sie wird durch Lösen von 60 g Kaliumhydroxyd (Plätzchenform) in 200 g Wasser hergestellt. Der Lauge werden noch 10 g Natriumthiosulfat

zugesetzt. Das Thiosulfat hat den Zweck, beim Aufschluß der Substanz gebildete Quecksilber-Ammonium-Verbindungen zu zerstören.

n/100-Salzsäure und

n/100-Natronlauge, die mit Methylrot als Indikator genau eingestellt werden.

Methylrot (p-Dimethylamino-azobenzol-o-carbonsäure), gesättigte Lösung in *n/10*-Natronlauge.

e) Die Ausführung der Bestimmung.

Um Mißerfolge zu vermeiden, ist es sehr wünschenswert, zu wissen, in welcher Form der Stickstoff gebunden ist, z. B. ob die Substanz unter dem Siedepunkt der Jodwasserstoffsäure flüchtig ist oder mit Jodwasserstoffsäure flüchtige Spaltprodukte liefert. Bei gewissen heterocyclischen Verbindungen (Antipyrin) und flüchtigen Substanzen ist die Veraschung in der Mikrobombe vorzunehmen. Diazoverbindungen, die leicht elementaren Stickstoff abspalten, können mitunter durch Kuppeln mit Phenol (Bildung beständiger Azoverbindungen) der KJELDAHL-Methode zugänglich gemacht werden. Dazu löst man die Substanz in der 3—4fachen Menge Phenol im Wasserbad und behandelt sie nach dem Erkalten wie sonst. Alle anderen Substanzen können direkt über offener Flamme im KJELDAHL-Kölbchen aufgeschlossen werden. Das KJELDAHL-Kölbchen aus Jenaer Geräteglas ist 16 cm lang, der Hals hat einen Durchmesser von 15 mm und ist am unteren Ende zu einer Kugel von 30 mm Durchmesser aufgeblasen.

1. Die Einwaage der Substanz.

Feste Substanzen, die in der Bombe oder auch im KJELDAHL-Kölbchen aufgeschlossen werden sollen, wägt man mit dem bei der Stickstoffbestimmung nach DUMAS beschriebenen Wägeröhrchen mit langem Stiel ein. Zeigen feste Körper starke elektrische Ladungen (scheinbares Kleben), so können sie zu Pastillen (S. 282) gepreßt werden. *Zähflüssige* Substanzen bringt man in einem Porzellanschiffchen zur Wägung und läßt dieses entlang der Wandung in das Kölbchen gleiten. *Flüssigkeiten* werden nach F. PREGL und J. PIRSCH in einer Kapillare ohne Kaliumchlorat eingewogen. Die Kapillare wird mit der geöffneten Spitze nach unten in die schon in der Mikrobombe befindliche Jodwasserstoffsäure geschoben und

dort zerdrückt. Ist die Flüssigkeit *sehr flüchtig*, so muß beim Zuschmelzen der Bombe mit Eis gekühlt werden, das Zerdrücken der Kapillare erübrigt sich.

Physiologische Flüssigkeiten (Harn, Blut u. a.) bringt man mit der Präzisionsauswaschpipette nach F. PREGL (Abb. 28), die einen Inhalt von 0,1 ccm hat, in das KJELDAHL-Kölbchen oder in die Mikrobombe. Diese Pipetten sind in verschiedenen Größen bei P. Haack erhältlich. Sie sind mit Quecksilber ausgewogen; in dem beigelegten Eichschein ist das genaue Volumen, das Leergewicht und auch der Inhalt des auf einen Millimeter der Kapillare entfallenden Volumens angegeben; dadurch ist das Einstellen auf die Marke nicht unbedingt nötig. Die Weite der Kapillare und der Ausflußspitze ist so gewählt, daß unter Ausnützung der Oberflächenspannung und der inneren Reibung die gefüllte Pipette vertikal gehalten werden kann, ohne daß die Lösung ausfließt. Die Lösung kann mit einer Genauigkeit von $\pm 0,0001$ ccm entnommen werden. Da die Pipette auf Auswaschen geeicht ist, müssen an der Wandung haftende Lösungsreste durch die Erweiterung am Aufsaugende mit Wasser oder gleich mit Jodwasserstoffsäure zur abgelassenen Lösung nachgespült werden.

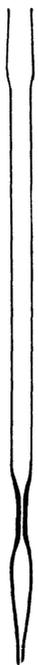


Abb. 28.
Präzisions-
auswasch-
pipette.
($\frac{1}{2}$ natürl.
Größe.)

2. Die Veraschung nach A. FRIEDRICH.

a) **Das Vorbehandeln der Substanz im Mikrobombenrohr.** Zur eingewogenen Substanz läßt man 1 ccm der Jodwasserstoffsäure ($d = 1,70$) entlang der Wandung fließen und dreht dabei das Rohr um seine Längsachse, um hängengebliebene Substanzteilchen herunterzuspülen. Kapillaren werden erst nach der Jodwasserstoffsäure in das Bombenrohr eingeführt. Wie bei der CARIUS-Bestimmung (S. 130) schmilzt man nun die Bomben zu und erhitzt sie im Bombenofen 1 Stunde lang auf 200° ; bei Verbindungen, die benachbarte N-Atome in einem Ring enthalten, auf 300° . Nach dem Erkalten wird die in der Spitze befindliche Jodwasserstoffsäure durch schwaches Erwärmen mit einer entleuchteten Flamme vertrieben, die Bombe geöffnet und der Inhalt mit wenig Wasser quantitativ in ein KJELDAHL-Kölbchen gespült. Der nun folgende Aufschluß wird in gleicher Weise wie bei den „nicht vorbehandelten“ Substanzen ausgeführt.

β) Das Aufschließen. Die in das KJELDAHL-Kölbchen eingewogene Substanz wird mit einigen Körnchen roten Phosphors und aus einer Meßpipette mit 1 ccm Jodwasserstoffsäure ($d = 1,7$) versetzt. Zur „vorbehandelten“ Substanz bringt man nur Phosphor. Auf dem Veraschungsgestell, das mit der Wasserstrahlpumpe zu verbinden ist, erhitzt man mit kleiner Flamme, bis die Jodwasserstoffsäure siedet. Nach $\frac{1}{2}$ Stunde ruhigen Kochens spritzt man den Hals des Kölbchens gründlich mit soviel Wasser aus, daß das Kölbchen bis zur Hälfte gefüllt ist. Aus einer Pipette gibt man 2 ccm konz. Schwefelsäure zu, schüttelt um und beginnt mit kräftiger Flamme, die den Boden des Kölbchens berührt, bis zum lebhaften Sieden zu erhitzen, so daß das Wasser und die Jodwasserstoffsäure abdestillieren. Nach etwa 1 Stunde ist das Jod und der größte Teil der Jodwasserstoffsäure abdestilliert und die Lösung vollkommen klar. Ist auch der Hals frei von sublimiertem Jod, so bringt man eine kleine Messerspitze Quecksilberacetat und etwa die 2–3fache Menge Kaliumsulfat in das Kölbchen, legt es wieder auf das Verbrennungsgestell und läßt noch $\frac{1}{2}$ Stunde kochen. Dann dreht man die Flamme ab und verdünnt vorsichtig mit 2–3 ccm destilliertem Wasser.

γ) Das Ausdämpfen. Schon während der Veraschung beginnt man die Apparatur auszudämpfen, indem man den Brenner unter dem Destillierkolben anheizt, den Quetschhahn am Rezipienten und unter dem Trichter schließt und unter den Kühler ein Sammelgefäß bringt. Zuletzt dämpft man den Trichter durch Öffnen des Quetschhahnes aus und reinigt den Silberkühler von außen durch Abspritzen mit destilliertem Wasser. Durch Wegziehen der Flamme unter dem Wasserdampfentwickler entsteht Unterdruck, der die im Destillierkolben angesammelte Flüssigkeit in den Rezipienten zurücksaugt. Dann stellt man die Flamme wieder unter und entwickelt neuerdings Dampf. Man öffnet schließlich den Quetschhahn am Rezipienten und läßt die gesammelte Flüssigkeit in ein untergestelltes Becherglas abfließen, ohne den Quetschhahn wieder zu schließen.

δ) Das Vorlegen der Säure. In das Quarzkölbchen von 100 ccm Inhalt bringt man 8 ccm der genau geprüften n/100-Säure¹ und fügt mit einem Glasfaden ganz wenig Methylrot hinzu. Das Quarzkölbchen wird etwas schräg so unter den Kühler gebracht, daß das

¹ Im Bedarfsfall muß mehr Säure vorgelegt werden.

Kühlerende gut in die Säure eintaucht. Sodann kontrolliert man, ob das Kühlwasser läuft.

ε) **Das Einfüllen der Substanz.** Aus dem KJELDAHL-Kölbchen wird nun die Substanz durch den Trichter in den Destillierkolben gebracht. Dabei ist darauf zu achten, daß kein Tropfen verlorenght. Es ist zweckmäßig, den äußeren Rand des Kölbchenhalses kaum merklich zu fetten, um ein Überkriechen der Lösung und des Spülwassers zu verhindern. Hat man aus dem Kölbchen unter viermaligem Nachspülen mit wenig Wasser die Substanz quantitativ in den Destillierkolben gebracht, wird zuletzt noch der Trichter ausgespült. Zum Nachspülen sollen insgesamt höchstens 10 ccm Wasser verwandt werden. Für die Alkalisierung bringt man aus einem kleinen Meßzylinder durch den Trichter 15 ccm der 30 %igen Lauge ins Kölbchen, spült mit höchstens 1 ccm Wasser aus einer Spritzflasche mit feiner Spitze den Trichter ab und schließt sogleich beide Quetschhähne.

ζ) **Die Destillation.** Nachdem man den Quetschhahn am Rezipienten geschlossen hat, tritt der Dampf bald durch das Einleitungsrohr zur alkalischen Lösung und erwärmt diese rasch. Dank der Isolierung durch den Vakuummantel kondensiert sich nur wenig Wasser im Destillierkolben und der Dampf nimmt nach kurzer Zeit den Weg durch die Schaumkugeln zum Kühler. Vom Beginn des Dampfeintrittes in den Kühler an gerechnet, ist in 3 Minuten alles Ammoniak in der Vorlage; zur Vorsicht läßt man jedoch die Destillation 4 Minuten laufen. Dann senkt man die Vorlage, bis das Kühlerende etwa 2 cm über der Oberfläche der Säure steht. Während man die Destillation noch weitere 2 Minuten fortsetzt, spült man mit einer Spritzflasche das Kühlerende mit 2–3 ccm Wasser ab und entfernt hierauf das Kölbchen. Bevor man zur Titration schreitet, zieht man die Flamme unter dem Wasserdampfentwickler weg.

η) **Die Titration.** Man kocht die saure Lösung, die zur scharfen Erkennung des Endpunktes nur mit wenig Indikator versetzt sein darf, kurz auf und titriert mit $n/100$ -Lauge von rot kommend bis zur kanariengelben Färbung, die 2 Minuten bestehen bleiben soll. Die Differenz von vorgelegter und zurücktitrierter Säure entspricht dem als Ammoniak entbundenen Stickstoff.

Inzwischen ist durch den Unterdruck im Dampfentwickler die Lauge in den Rezipienten zurückgesaugt worden, und nach dem Öffnen des Quetschhahnes am Rezipienten ist die Apparatur für die nächste Bestimmung bereit.

9) Berechnung der Analyse.

1 ccm n/100-Salzsäure entspricht 0,14 mg Stickstoff. $\log = 14638$
 $\log \% N = \log \text{ccm } n/100\text{-HCl} + 14638 + (1 - \log \text{Einwaage}).$

Beispiel: 4,372 mg Tyrosin: 2,39 ccm n/100-HCl
 $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}$ (181,1) Ber. N = 7,73 %, Gef. N = 7,65 %.

3. Bemerkungen.

Bei einer neuen Apparatur sind zuerst alle Glasbestandteile gründlich mit Chromschwefelsäure und Wasser zu waschen. Die Schlauchverbindungen sind auszukochen und hernach gut durchzudämpfen. Beim Überziehen des Vakuumschlauches zur Verbindung des Destillierkolbens mit dem Kühler muß unbedingt Glas an Silber geschaltet werden; ist nämlich der weiche und feuchte Schlauch einmal trocken geworden, so ist sein Verschieben mit Bruchgefahr oder Undichtwerden des Anschlusses verbunden.

Vor der ersten Bestimmung dämpft man die Apparatur gründlich aus ($1/2$ —1 Stunde), saugt einige Male das Kondenswasser in den Rezipienten zurück und stellt einen Blindversuch an. Einwandfreie Reagenzien und Apparaturen ergeben keine Blindwerte. Treten solche auf, so muß zuerst die Apparatur und anschließend jedes Reagens überprüft werden. Ältere Schläuche sind frisch auszudämpfen oder durch neue zu ersetzen.

Namentlich bei stickstoffarmen Substanzen kann die Titration der vorgelegten n/100-Salzsäure vorteilhaft nach I. BANG¹ jodometrisch vorgenommen werden. Es sei vorausgeschickt, daß in diesem Falle der Aufschluß der organischen Substanz nicht mit Perhydrol ausgeführt werden darf². Als Vorlage für die jodometrische Bestimmung kann ein unausgedämpftes Jenaer Schliffkölbchen von 100 ccm verwendet werden. Man beschickt es mit etwa 5 ccm n/100-Säure (ohne Indikator). Nach der Destillation wird die Kohlensäure ausgekocht (3 Sekunden) und nach dem Erkalten werden 2 ccm einer 5%igen Kaliumjodidlösung und 2 Tropfen einer 4%igen Kaliumjodatlösung zur Salzsäure gebracht. Nach 5 Minuten Stehen (verschlossen) titriert man das ausgeschiedene Jod mit n/200-Thiosulfat zurück.

¹ BANG, I.: Methoden zur Mikrobestimmung einiger Blutbestandteile. Wiesbaden: J. F. Bergmann 1916.

² Vgl. A. FRIEDRICH: Die Praxis der quantitativen organischen Mikroanalyse, S. 84. 1933.

Die Berechnung des Stickstoffgehaltes gleicht derjenigen der acidimetrischen Bestimmung, nur ist entsprechend der $n/200$ -Lösung der Thiosulfatverbrauch (ccm) durch 2 zu dividieren, bevor man ihn von der vorgelegten Menge $n/100$ -Salzsäure abzieht.

IV. Die Bestimmung der Halogene.

a) Geschichtliches und Grundlagen der Methoden.

Zur Bestimmung von Chlor und Brom stehen heute verschiedene ganz ausgezeichnete gravimetrische und maßanalytische Methoden zur Verfügung.

Unter diesen wird die PREGLSche Verbrennung im Perlen- oder Spiralrohr an erster Stelle angeführt. Obgleich diese Methode in der Bereitung der Reagenzien und in ihrer experimentellen Ausführung gewisse Anforderungen an den Experimentator stellt, ist sie heute noch immer die allgemeinste Methode. Sie gestattet, nicht nur Substanzen jedes Aggregatzustandes zu analysieren, sondern ermöglicht gleichzeitig, auch Metalle (Au, Pt und viele andere) durch Zurückwägen des Schiffchens zu bestimmen.

Nach dem Mikro-CARIUS-Verfahren sind ebenfalls sehr genaue Ergebnisse zu erzielen. Nur in den seltensten Fällen versagt die Methode. Sie eignet sich besonders für Serienbestimmungen und führt auch bei Flüssigkeiten zu genauen Ergebnissen.

Die Chlor- und Brombestimmung nach K. J. ZACHERL und H. G. KRAINICK unterscheidet sich von den genannten gravimetrischen Bestimmungen dadurch, daß die organische Substanz durch Chromsäure auf nassem Wege verbrannt und das Chlor und das Brom maßanalytisch bestimmt werden. Diese elegante und einfache Methode, die sich im Kaiser-Wilhelm-Institut seit längerer Zeit gut bewährt hat, erleidet insofern eine Einschränkung, als flüchtige und niedersiedende Substanzen sich der quantitativen Oxydation entziehen. Das Jod kann nach diesem Verfahren nicht bestimmt werden.

Das organisch gebundene Jod nach den gravimetrischen Mikromethoden von F. PREGL oder CARIUS zu bestimmen, ist insofern mit einer Unsicherheit behaftet, als der ausgewogene Jodsilberniederschlag nur etwa dem doppelten Gewicht des vorhandenen Jods entspricht. Dadurch zählte dieses Verfahren lange Zeit mit Recht zu den empfindlichsten Mikromethoden. TH. LEIPERT hat

nun ein sehr genaues maßanalytisches Verfahren ausgearbeitet, bei dem das Jod als Jodat titriert wird. Man wird heute wohl allgemein dieser Methode den Vorzug geben.

b) Die Chlor- und Brombestimmung nach F. PREGL.

Da F. PREGL bei Chlormethylanthon im Bombenrohr bei 300° nach CARIUS keine korrekten Chlorwerte erhalten konnte, hat er nachfolgendes Verfahren ausgearbeitet. Die organische Substanz wird in einem „Perlenrohr“ im Sauerstoffstrom verbrannt. Die Verbrennungsprodukte streichen über glühende Platinkontaktsterne und werden in natriumbisulfithaltiger Sodalösung absorbiert. Das Natriumbisulfit hat den Zweck, etwa entstandene Halogenate oder Hypohalogenite zu reduzieren. Das durch Zusatz von Silbernitrat und konzentrierter Salpetersäure gefällte Halogensilber wird gewogen.

Das ursprünglich von F. PREGL auch für die Bestimmung des Jods angegebene Verfahren wird hier nur für Chlor und Brom angeführt.

1. Das Spiral- oder Perlenrohr.

(Abb. 29.)

Die Zersetzung der organischen Substanz erfolgt in einem Verbrennungsrohr aus Jenaer Hartglas von 500, besser 600 mm Länge. An dem einen Ende ist das Rohr zu einer dickwandigen Spitze ausgezogen, dessen Lumen $\frac{1}{2}$ mm betragen soll. Die feine Öffnung gestattet dem Waschwasser nach vollzogener Verbrennung nur langsam den Durchtritt und verlängert dadurch die Berührungsdauer mit den Perlen oder der Spirale, wodurch mit kleinen Flüssigkeitsmengen eine quantitative Ausspülung zu erzielen ist. Vor der ausgezogenen Spitze besitzt das Rohr zwei Einbuchtungen, die verhindern, daß eine Perle beim Auswaschen den Abfluß verlegt. Das anschließende Verbrennungsrohr ist in einer Länge von 200 mm mit massiven Jenaer Geräteglasperlen *Ps* von etwa 3,5 mm Durchmesser oder einer Glasspirale gefüllt¹. Um ein Herausfallen der Glasperlen oder der Spiralen zu vermeiden, sind hinter der Perlenschicht wiederum zwei Einbuchtungen am Rohr angebracht, die aber nur so

¹ Perlenrohre sind bei der Firma P. Haack, Wien, erhältlich und nach A. FRIEDRICH Spiralrohren ebenbürtig. Am Kaiser-Wilhelm-Institut und anderwärts wurden mit Spiralrohren für Halogen- und Schwefel-Bestimmungen sehr gute Erfahrungen gemacht. Die ersten Rohre enthielten Porzellanperlen, die mitunter porös waren oder im Laufe der Zeit Sprünge erhielten und trotz sorgfältigen

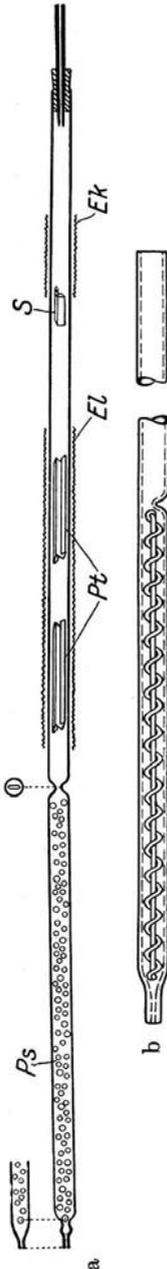


Abb. 29. a Das Perlen-Rohr. b Das Spiralrohr zur Halogen- und Schwefel-Bestimmung der Firma P. Haack, Wien.
($\frac{1}{3}$ natürliche Größe.)

Ps Hartglasperlen; Pt Platinkontaktsterne; EL lange Eisenrahtnetzrolle; EK kurze Eisenrahtnetzrolle; S Schiffchen.

tief sein sollen, daß sie gerade das Herausfallen der Perlen verhindern. Eine zu starke Verengung des Lumens des Rohres bringt den Nachteil mit sich, daß es nur schwer gelingt, den mit den Perlen angefüllten Rohrteil luftfrei mit Wasser zu füllen.

2. Die Platinkontaktsterne.

Die Platinkontaktsterne der Firma C. Heraeus, Hanau (Abb. 30) bestehen aus 70 mm langen Platinzylindern, die stellenweise durchlocht sind. Ihre Durchmesser betragen etwa 7 mm; sie sollen nur einige

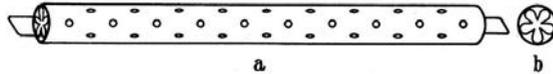


Abb. 30. a Platinkontaktstern aus zwei durchlochten, ineinandergeschobenen Zylindern und angeschweißten Bügeln der Platinschmelze W. C. Heraeus, Hanau a. M. b Schnitt durch den Platinzylinder. ($\frac{1}{3}$ natürliche Größe.)

Zehntel Millimeter kleiner als das Lumen des Verbrennungsrohres sein. Zum Herausholen nach der Verbrennung sind an beiden Enden der verstärkten Zylinderränder kleine Bügel aus Platindraht angeschmolzen. In dem äußeren Zylinder sitzt der eigentliche Platinsterne, der im Querschnitt die Form eines fünfblättrigen Kleeblattes hat. Streichen die mit Sauerstoff gemischten Verbrennungsprodukte langsam durch die beiden Sterne, so wird auch bei flüchtigen Substanzen gänzliche Oxydation erreicht.

Nach F. PREGL fertigt man sich Platinsterne wie folgt an:

Ausspülens Verbrennungsprodukte in ihren Ritzen festhielten, was zu erheblichen Verlusten führen konnte. A. SOLTYS hat es als erster unternommen, die Porzellanperlen durch ein selbstangefertigtes Spiralrohr aus

Glas zu ersetzen. Schon in den ersten Bestimmungen zeigte sich die Überlegenheit dieser Füllung gegenüber der mit Porzellanperlen.

Dünnes Platinblech (0,05 mm) von 50 mm Länge und 15—18 mm Breite biegt man so der Länge nach zusammen, daß der Querschnitt an ein großes lateinisches Z mit etwas verlängertem Anfangs- und Endstrich erinnert. Zu diesem Zweck zieht man sich auf einem etwas größeren Blatt Papier zwei parallele, 5 mm voneinander entfernte Linien, legt darüber das Platinblech, so daß seine Längsmitte über diesen 5 mm breiten Streifen zu liegen kommt und daß gleich breite Stücke beiderseits darüber hinausragen. Die Halbierungspunkte für die zwei herausragenden Teile trägt man sich jederseits auf dem Papier auf und biegt den so gewonnenen Hilfslinien entsprechend das Platinblech, indem man für jeden gewünschten Bug auf das Platinblech einen gerade geschnittenen Karton auflegt, niederdrückt und durch Emporheben des über den Karton hinausragenden Papiers dem Platinblech die gewünschte Biegung erteilt. Sind auf diese Weise die orientierenden Knickstellen im Platinblech angebracht, so gelingt es dann leicht, aus freier Hand die Biegungen so weit zu vervollständigen, daß das ganze Gebilde in einer Länge von 50 mm den oben erwähnten Querschnitt eines lateinischen „Z“ zeigt und dabei trotz der Dünneheit des Materials eine große Festigkeit gegen seitliche Verschiebungen und Verbiegungen gewährt. Solche Platinsterne lassen sich mit Leichtigkeit in das Perlenrohr einschieben. Um sie daraus wieder zu entfernen, kann man sie mit einem an einem langen Glasstabe angeschmolzenen Platinhaken namentlich dann leicht herausziehen, wenn man die Ecken des Sternes etwas umgebogen oder die Ränder der Schmalseite des Platinbleches mit einigen Löchern versehen hat, um daran den Haken angreifen zu lassen.

Vor dem Gebrauch sind die beiden Platinsterne in verdünnter Salpetersäure auszukochen und in der Flamme auszuglühen, worauf sie sogleich in das Perlenrohr gebracht werden. Es kann vorkommen, daß die Sterne infolge sog. „Vergiftung“ ihre katalytische Wirksamkeit verlieren; durch vorsichtiges Anätzen in heißer verdünnter Salpetersäure, der wenige Tropfen Salzsäure zugesetzt werden, wird ihre Wirksamkeit wieder hergestellt.

Auf jeden Fall bewahre man die Sterne wohlgeschützt in einer mit Uhrglas bedeckten Schale auf und greife sie nie anders als mit einer Platinspitzenpinzette an.

3. Das Filterröhrchen.

Bis zum Jahre 1912 verwendete F. PREGL zum Absaugen von Halogensilberniederschlägen einen Mikro-GOOCH-Tiegel (Asbest), der bald dem NEUBAUER-Tiegel (Platin) Platz machte. Der Wunsch, mittels eines Hebers die Halogensilberniederschläge automatisch auf die Filterschicht überzuführen, führte schließlich zur Anfertigung des Filterröhrchens.

Die ersten Filterröhrchen hatten an der Ansatzstelle des Schaftes eine Verjüngung, auf die ein spiralig gedrehter Platindraht gebracht wurde, der die Asbestfüllung trug. Beim Auswaschen des Röhrchens trat manchmal durch Quellung des Asbestes Undichtigkeit ein. Mit Filterröhrchen, die eine Ausbauchung zur Aufnahme des Asbestmasse besitzen (Abb. 31 a), konnte das Quellen und damit ein Durchkriechen des Halogensilberniederschlags vermieden werden, aber wegen der

großen Asbestmasse war während der einzelnen Trocknungen dem Luftstrom größte Aufmerksamkeit zu schenken, um nicht Störungen durch unvollständige Trocknung des Filtrerröhrchens zu erhalten.

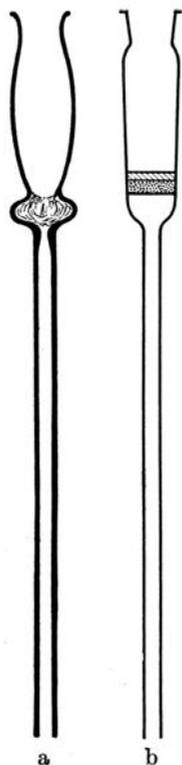


Abb. 31.
Filtrerröhrchen
zum Sammeln von
Halogensilber- und
Phosphorammo-
niummolybdat-
Niederschlägen.
a Alte Form;
b neues Glassinter-
röhrchen von
Schott & Gen.,
Jena.
($\frac{2}{3}$ natürl. Größe.)

Heute finden die Filtrerröhrchen (Abb. 31 b) von Schott & Gen., Jena, überall Verwendung. Durch eine auf die Glassintermasse aufgesaugte dünne Asbestschicht ist die erwünschte Dichtigkeit des Filters bei stets gleichbleibender Filtrationsgeschwindigkeit leicht zu erreichen.

Das Filtrerröhrchen hat eine Gesamtlänge von 15 cm. Die oberen 4,5 cm bestehen aus einem Glasrohr von 1 cm lichter Weite für die Aufnahme der zu filtrierenden Lösung. Eine 2—3 mm starke Glassintermasse schließt diesen Teil nach unten ab. Etwa 1 cm unter der Filterschicht ist das Röhrchen konisch verjüngt und geht in einen Schaft von etwa 10 cm Länge und 3 mm lichter Weite über.

An dieser Stelle sei auch besonders auf die Methode des Arbeitens mit dem Saugstäbchen von F. EMICH¹ hingewiesen, welche das Sammeln und Waschen der verschiedensten Niederschläge gestattet. Dieses Verfahren hat bereits mit Erfolg bei den verschiedensten quantitativen Bestimmungen an organischen Substanzen Verwendung gefunden. Es ist allerdings notwendig, die im folgenden beschriebene Arbeitsweise in manchen Belangen dem genannten Verfahren anzupassen².

Das Präparieren des Filtrerröhrchens wird auf der Absaugvorrichtung (Abb. 32) ausgeführt.

4. Die Absaugvorrichtung

(Abb. 32)

besteht aus einer Absaugflasche von 250 ccm Inhalt mit weitem Hals. In den Hals wird ein gut-sitzender, durchbohrter Gummistopfen gebracht, in dessen Bohrung ein 8 cm langes Glasrohr (lichte Weite 8 mm) sitzt. Über das obere Ende dieses Glasrohres zieht man ein 20 mm langes Schlauchstück, das 10 mm über den Rand hinausragen soll. In diese Gummimanschette wird der Gummistopfen, durch den der Schaft des Filtrerröhrchens geht, eingepaßt.

¹ EMICH, F.: Lehrbuch der Mikrochemie, 2. Aufl., S. 84—88. 1926.

² HELLER, K. u. K. MEYER: Z. analyt. Chem. 71, 117 (1927).

Die Halogensilberniederschläge werden mit Hilfe eines Hebers in das Filtrerröhrchen gesaugt. Den Heber fertigt man sich aus einem dünnen Glasrohr von 3 mm lichter Weite über einem Schwalbenschwanzbrenner am besten selbst an. Der lange vertikale Teil, der die Niederschläge aus dem Fällungsgefäß oder Bombenrohr aufsaugt, ist 20–25 cm lang und oben etwas über 90° abgelenkt, damit der Niederschlag längs der Wandung leicht weitergleitet. Nach 8–10 cm ist das Rohr unter einem stumpfen Winkel wieder parallel zum ersten Teil gebogen und etwa 6 cm lang.

5. Das Präparieren des Filtrerröhrchens.

Dazu wird zunächst das Filtrerröhrchen (ohne Heber) in die befeuchtete Gummimanschette der Saugflasche gebracht. Unter langsamem Saugen an der Wasserstrahlpumpe oder dem Hausvakuum (Quetschhahn) wird eine Aufschlemmung von mittelfeinem GOOCH-Tiegelasbest in eine Höhe von 2 mm auf die Sintermasse gebracht, mit einem scharfkantigen Glasstab gleichmäßig verteilt und festgedrückt. Diese Operation wird noch zweimal mit ganz feinen Aufschlemmungen wiederholt, bis die festgepreßte Asbestschicht bei ganz ebener Oberfläche

eine Höhe von 1,5–2 mm erreicht hat. Dann wäscht man mit viel Wasser, dreimal mit heißer Chromschwefelsäure und wieder mit Wasser. Zur endgültigen Reinigung wird heiße Salpetersäure, Wasser und Alkohol durchgesaugt. Das nun reine Filtrerröhrchen wird im Trocken- oder Regenerierungsblock bei 120° unter gleichzeitigem Durchsaugen eines schwachen Luftstromes (Staubfilter) getrocknet¹.

6. Der Trockenblock (Regenerierungsblock).

Er besteht im wesentlichen, wie aus der Abb. 33 hervorgeht, aus zwei aufeinandergeschliffenen Kupferblöcken, deren jeder mit

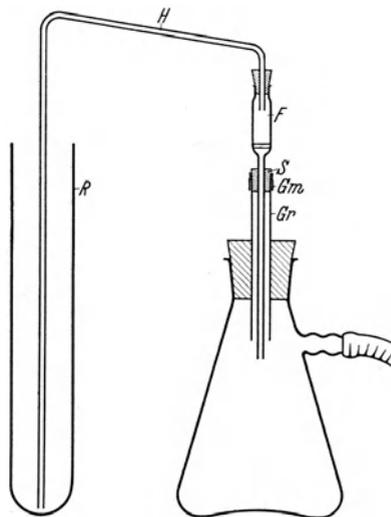
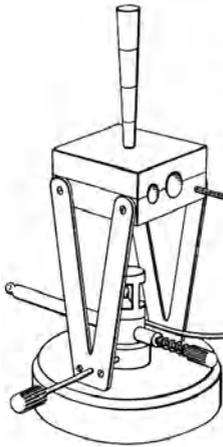


Abb. 32. Absaugvorrichtung zur Halogen- und Phosphorbestimmung. ($\frac{1}{2}$ natürliche Größe.)
R weites Reagenzglas; *H* Heber;
F Filtrerröhrchen; *S* Gummistopfen;
Gm Gummimanschette; *Gr* verschiebbares Glasrohr.

¹ Über Trocknung s. S. 124.

zwei Halbrinnen versehen ist, die sich zu zylindrischen Kanälen ergänzen. Der eine der beiden hat einen Durchmesser von 12 mm



und dient zur Aufnahme des erweiterten Teiles des Filterröhrchens. Der zweite Kanal ist enger und besitzt einen Durchmesser von 8 mm. Die beiden aufeinandergeschliffenen Kupfermassen werden durch die Flamme eines Mikrobrenners erwärmt. Die Temperatur wird an einem Thermometer abgelesen, das in horizontaler Lage in einer besonderen Bohrung der unteren Kupfermasse steckt. Es gelingt mit der feinen

Abb. 33. Trockenblock, sog. Regenerierungsblock. (1/2 natürliche Größe.)

Regulierschraube, die an dem Mikrobrenner angebracht ist, die Temperatur auf 2–3° genau einzustellen.

c) Die Reagenzien.

Es ist selbstverständlich, daß alle erforderlichen Reagenzien absolut frei von Halogen sein müssen.

Das destillierte Wasser darf in einer Menge von 10 ccm, mit 5 Tropfen Salpetersäure und ebensoviel Silbernitrat (5%ig) versetzt, nach 10 Minuten langem Erwärmen im siedenden Wasserbad keine Spur einer Opaleszenz zeigen. Man verschließt die Mündung der Vorratsflasche zweckmäßigerweise mit einem Natronkalkrohr.

Die konzentrierte Salpetersäure wird, wenn sie chlorhaltig sein sollte, durch Destillation (Vakuum) über Silbernitrat gereinigt und in einer braunen Glasflasche mit Schliffstopfen und Glaskappe aufbewahrt.

Die halogenfreie „Sodalösung“ wird nach B. REINITZER¹ dargestellt. Man rührt etwa 500 g reines käufliches Natriumbicarbonat mit wenig Wasser zu einem Brei an, saugt auf der Nutsche ab und wiederholt dies, bis die Chlorreaktion des letzten Filtrates kaum mehr erkennbar ist. Von dem so vorgereinigten Natriumbicarbonat²

¹ REINITZER, B.: Z. analyt. Chem. **34**, 574 (1895).

² E. MERCK'S Natriumbicarbonat p. a. braucht der geschilderten Vorreinigung nicht unterworfen zu werden.

trägt man in ein Becherglas aus Jenaer Geräteglas, in dem sich etwa 2 l Wasser von 80° befinden, so viel unter Umrühren ein, bis ein Teil ungelöst bleibt. Jeder Eintragung folgt starke Kohlensäureentwicklung. Hierauf filtriert man die heiße Lösung durch ein zuvor sorgfältig mit heißem, halogenfreiem Wasser gewaschenes Faltenfilter und kühlt das Filtrat unter der Wasserleitung. Nach längerem Stehen scheidet sich ein Salz von der Zusammensetzung $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ krystallisiert aus. Nach dem Absaugen und Waschen mit wenig Wasser prüft man das „Carbonat-Bicarbonat“ auf Abwesenheit von Halogen, indem man 1 g in Wasser aufschwemmt, mit Salpetersäure und Silbernitrat versetzt und 5 Minuten im siedenden Wasserbad erwärmt. Die einwandfreie Lösung darf nach dem Abkühlen nicht die geringste Opaleszenz zeigen. Das Carbonat-Bicarbonat wird sorgfältig getrocknet und in gut schließenden Pulvergläsern, die zur Vorsicht noch mit Pergament verbunden werden, für die Herstellung der Lösungen vorrätig gehalten.

Von dem Carbonat-Bicarbonat trägt man soviel (20—25 g) in 100 ccm kochendes destilliertes Wasser ein, daß man eine gesättigte Lösung erhält. Diese füllt man noch warm in eine Vorratsflasche ein, in der beim Abkühlen Natriumbicarbonat auskrystallisiert. Als Vorratsflasche (Gummistopfen) verwendet man nur solche aus Jenaer Geräteglas, weil gewöhnliche Flaschen angegriffen werden. Ist die Lösung im Laufe der Zeit verbraucht worden, so kann man durch Nachfüllen von destilliertem Wasser aus dem Bodenkörper wieder eine neue Lösung bereiten.

Die halogenfreie Bisulfitlösung bereitet man aus der konzentrierten halogenfreien Sodalösung durch sehr langsames Einleiten von halogenfreiem Schwefeldioxyd unter Kühlung. Steigt die Temperatur während des Einleitens, so kommt es zur Bildung oft nicht unbeträchtlicher Mengen von Thiosulfat, das beim späteren Ansäuern zu Schwefelabscheidung führt. Das Schwefeldioxyd bereitet man aus konz. Natriumbisulfitlösung durch langsames Zutropfen von konz. Schwefelsäure p. a. und leitet das entbundene Gas, bevor es in die vorgelegte halogenfreie, gekühlte Sodalösung eintritt, durch eine Röhre, die mit konzentrierter halogenfreier Sodalösung befeuchtete Glaswolle enthält.

Mit der Bisulfitlösung füllt man Reagensgläser halbvoll und schmilzt sie hierauf unter Bildung einer langen Kapillare zu. Auf diese Weise kann man einen größeren Vorrat an reiner Bisulfitlösung bereithalten. Zum Gebrauch schneidet man die ausgezogene Spitze

der Kapillare ab, entnimmt daraus durch Anwärmen mit der Hand tropfenweise die Lösung und schmilzt die Spitze wieder zu.

Zur Prüfung wird die Bisulfitlösung (20–40 Tropfen) mit halogenfreier Sodalösung alkalisch gemacht, mit 3–5 Tropfen Perhydrol versetzt und durch 5 Minuten im Wasserbad erwärmt. Nach dem Abkühlen wird mit 1–2 ccm halogenfreier Salpetersäure und $\frac{1}{2}$ ccm 5%iger Silbernitratlösung versetzt. Nach 10 Minuten langem Erhitzen im siedenden Wasserbad darf keine Trübung auftreten.

Perhydrol (E. Merck, garantiert säurefrei).

Die Silbernitratlösung (5%ig) wird durch Lösen von 5 g Silbernitrat in 100 ccm Wasser hergestellt. Etwa vorhandene Trübungen setzen sich über Nacht zu Boden und beeinträchtigen die Verwendbarkeit nicht.

Die Spritzflaschen. Zum Ausspülen des Fällungsgefäßes und des Filterröhrchens benötigt man zwei Spritzflaschen mit Schliff von 250 ccm Inhalt, die einen ganz feinen Strahl liefern. Die eine wird mit 96%igem Alkohol, die andere mit destilliertem salpetersäurehaltigem Wasser (Wasser : konz. Salpetersäure = 200 : 1) gefüllt.

d) Die Ausführung der Bestimmung.

Vor jeder Bestimmung reinigt man ein weites Reagensglas aus Jenaer Geräteglas (Fällungsgefäß) und das Verbrennungsrohr sorgfältig mit warmer Chromschwefelsäure. Zur Reinigung des Rohres verschließt man zuerst den Schnabel durch einen Gummischlauch mit Quetschhahn und gießt in das Rohr von der weiten Öffnung aus zuerst wenig Chromschwefelsäure, bis die Luft aus dem Spiralengang hochgestiegen ist; dann erst füllt man das Rohr voll und spannt es in ein Stativ ein. Nach 15 Minuten wird die Chromschwefelsäure abgelassen, das Rohr gründlich mit Wasser, destilliertem Wasser, Alkohol oder Aceton gewaschen und zur Trocknung mit dem Schnabel an die Wasserstrahlpumpe angeschlossen, wobei man nicht vergesse, ein Luftfilter (Abb. 34) auf die weite Mündung zu bringen. Durch vorsichtiges Erwärmen des Rohres über der Flamme läßt sich die Trocknung beschleunigen.

Die Einwaage. Die Substanzen werden ebenso wie bei der Kohlenstoff-Wasserstoff-Bestimmung in Platinschiffchen eingewogen. Zweckmäßig wählt man die Substanzmenge etwas größer, 4–8 mg. Werden Flüssigkeiten in Kapillaren verbrannt, ist selbstverständlich nicht Kaliumchlorat, sondern Ammonitrat als Treibmittel zu verwenden.

Das Herrichten des Verbrennungsrohres. In das gereinigte weite Reagensglas werden 2 ccm der gesättigten *Sodalösung* und drei Tropfen der *Bisulfidlösung* gebracht. Das Gemisch saugt man durch den Schnabel langsam so hoch in das Rohr auf, daß der ganze Spiralgang oder die ganze Perlenschicht benetzt wird. Höheres Aufsaugen ist auf jeden Fall zu vermeiden. Nun läßt man die Lösung wieder in das Reagensglas zurückfließen, was sehr leicht gelingt, wenn man keine Luft mit eingesaugt hat. Sonst drückt man die Lösung durch vorsichtiges Blasen aus dem Rohr. Das Reagensglas wird nach dem Weggießen der Lösung als Schutz über den Schnabel gezogen und verbleibt dort bis zum Ende der Verbrennung. Nun legt man das Verbrennungsrohr so auf das Verbrennungsgestell, daß die Spirale oder die Perlenschicht und noch 4 cm des leeren Teiles des Rohres über das Verbrennungsgestell hinausragen, und stützt das überstehende Ende, dessen bedeutendes Gewicht leicht zum Verbiegen des heißen Rohres führen kann, mit einem Mikrostativ. Die in der Salpetersäure ausgekochten und ausgeglühten Platinkontaktsterne werden mit der Platinspitzenpinzette in das Rohr gebracht und mit einem Glasstab über den Langbrenner geschoben. Bevor man die lange und kurze Drahtnetzrolle über das Rohr schiebt, verschließt man die Mündung mit einem Kork, um ein etwaiges Hineinfallen von Eisenteilchen zu verhindern. Man entfernt, nachdem die lange Rolle über dem Langbrenner und die kleine etwa 7 cm weiter vorne liegt, den Stopfen und schiebt das Schiffchen oder die Kapillare (Spitze abbrechen) mit der eingewogenen Substanz etwa 5 cm vor den Langbrenner. Über die Drahtnetzrollen bringt man die grobmaschigen Drahtnetz-tunnels. Nun verschließt man das Rohr mit einem durchbohrten Gummistopfen, in den man eine Glaskapillare zum Einleiten des Sauerstoffes gut eindreht. Der Sauerstoff wird am zweckmäßigsten direkt mittels eines Reduzier-(Nadel-)Ventils einer Bombe entnommen. Zwischen Bombe und Verbrennungsrohr ist eine Waschflasche, die mit gesättigter Natriumcarbonatlösung beschickt ist, einzuschalten. Wird der Sauerstoff aus Gasometern entnommen, ist es zweckmäßig, in das Schlauchverbindungsstück zwischen Waschflasche und Verbrennungsrohr etwas locker zusammengedrehte Watte oder einige Bindfadenstücke einzuführen. An dieser Stelle wird mit einem Schraubenquetschhahn die Blasengeschwindigkeit so eingestellt, daß in einer Minute 4 ccm Sauerstoff den Querschnitt des Verbrennungsrohres passieren. Die Strömungsgeschwindigkeit aus der Bombe entnommenen Sauer-

stoffs läßt sich mittels eines Nadelventils ohne Schwierigkeit auf diese Blasenfrequenz einstellen; ein Quetschhahn erübrigt sich daher.

Die Verbrennung. Zuerst wird durch langsames Anheizen des Langbrenners unter den Platinsternen das Rohr auf Rotglut gebracht. Dann beginnt man mit der Verbrennung der Substanz. Dazu nähert man die kurze Drahtnetzrolle dem Schiffchen auf 1 cm und heizt mit der entleuchteten Flamme des beweglichen Brenners unter der Mitte der Rolle an. Die Verbrennung wird mit allen bei der Kohlenstoff-Wasserstoff-Bestimmung ausführlich beschriebenen Vorsichtsmaßnahmen ausgeführt. Nur hat man die Verbrennung, einerseits wegen der weniger wirksamen Platinsterne und andererseits wegen der langsameren Absorption durch die Sodalösung etwa 3mal langsamer, also in einem Zeitraum von etwa $\frac{1}{2}$ Stunde, durchzuführen. Man vergesse nicht, daß hier kein Bremspfropf vorhanden ist und daher Substanzen bei zu rascher Vergasung leicht teilweise unverbrannt in die Sodalösung gelangen. Ist man mit dem beweglichen Brenner bis an den Langbrenner vorgerückt, so heizt man noch 2 Minuten, worauf man beide Brenner ausdreht und das Rohr im Sauerstoffstrom erkalten läßt.



Abb. 34.
Luftfilter
mit Kork-
stopfen.

Das Trocknen und Wägen des Filterröhrchens. Inzwischen wird der Trockenblock auf 120° angeheizt und das nach S. 119 präparierte leere Filterröhrchen mit dem Schaft in einen vorher mit Wasser befeuchteten Gummistopfen gesteckt, der in die Gummimanschette der Filtriervorrichtung gut paßt. Bei geschlossenem Quetschhahn¹ wird die Wasserstrahlpumpe (Hausvakuum) angestellt, dann reguliert man einen sanften Luftstrom ein und wäscht das Filterröhrchen 2mal mit salpetersäurehaltigem Wasser und hernach mit Alkohol. Die Mündung des Filterröhrchens verschließt man mit einem Luftfilter, um eine Gewichtsvermehrung durch Einsaugen von Staubteilchen der Laboratoriumsluft zu vermeiden. Das Luftfilter (Abb. 34) besteht aus einem mit Watte gefüllten Trichterchen, das vermittels eines auf seinem Schaft sitzenden Korks auf das Filterröhrchen gesetzt wird.

Nach dem Auswaschen zieht man das Filterröhrchen aus dem Gummistopfen, wischt es mit einem Tuch außen ab und steckt das Schaftende in einen Gummischlauch, der durch ein Zwischenstück

¹ Man kann mit Vorteil auch einen Hahn mit langer Spindel wie beim MikrodUMAS verwenden.

mit dem Druckschlauch des Vakuums verbunden wird. Unter Durchsaugen eines schwachen Luftstromes wird das Filterröhrchen in die weite Bohrung des auf 120° angeheizten Regenerierungsblockes gelegt, wo es 5 Minuten zur Trocknung verbleibt. Anschließend legt man noch den Schaft für 5 Minuten in die enge Bohrung, um dort allenfalls haftende Feuchtigkeitsspuren zu entfernen. Das getrocknete Filterröhrchen wird hierauf von der Pumpe abgenommen und nach Entfernen des Luftfilters gewischt. Dabei mache man es sich zur Gewohnheit, das Röhrchen stets mit der Mündung nach oben zu halten, denn nicht immer haften die Halogensilberniederschläge auf dem Asbest fest. Das Wischen wird wie bei den Absorptionsapparaten (S. 52) zuerst mit zwei feuchten Flanelläppchen und dann mit zwei Paar Rehlederläppchen vorgenommen. Auf dem Auflegestell für die Absorptionsapparate läßt man das Röhrchen 15 Minuten neben der Waage auskühlen, legt es hierauf mit der Gabel auf die Haken des Waagegehänges und bestimmt nach 5 Minuten das Gewicht auf 0,005 mg genau. Neue Filterröhrchen sind gegen ein Schrotfläschchen (S. 16) auszutauschen.

Außer für die Wägung von Chlor- und Bromsilberniederschlägen werden die Filterröhrchen auch bei der Bestimmung von Alkoxygruppen zur Wägung von Jodsilber fortlaufend benützt. Sind 60 bis 80 mg Halogensilber gesammelt, so macht sich ein Nachlassen der Filtriergeschwindigkeit bemerkbar und es empfiehlt sich, durch warme Cyankaliumlösung die Niederschläge aus dem Filterröhrchen zu lösen und das Röhrchen wie oben mit Wasser, Chromschwefelsäure, salpetersäurehaltigem Wasser und Alkohol wieder zu reinigen.

Das Ausspülen des Rohres. Von dem inzwischen abgekühlten Verbrennungsrohr entfernt man den Gummistopfen mit der Kapillare und zieht mit einem Platindrahtaken zuerst das Schiffchen und dann die Platinsterne aus dem Rohr. Hat man mit der Lupe einen Rückstand im Schiffchen festgestellt, so ist dieser durch Zurückwägen des Schiffchens zu bestimmen. Bevor die Drahtnetzrollen abgezogen werden, wird wieder ein Kork (wie oben) in die Mündung des Rohres gebracht. Das Rohr wird mit einem Tuch sorgfältig von Eisenteilchen der Rollen gereinigt. Während man das Reagensglas über den Schnabel des Rohres hält, spannt man dieses unter einem spitzen Winkel gegen die Vertikale so in ein Stativ ein, daß das Reagensglas auf der Tischplatte aufsteht und der Schnabel des Rohres sich etwa 4 cm über dem Boden im Reagensglas befindet. Jetzt erst entfernt man den Kork, bringt 2—3 Tropfen der *Bisulfidlösung* in das

Rohr und spritzt aus der Spritzflasche in ununterbrochenem Strahl soviel *Wasser* ein, daß die Perlen oder die Spirale des Rohres ganz bedeckt werden. Bei Perlenrohren bilden sich manchmal Luft-einschlüsse, die eine vollständige Benetzung der Perlen mit dem Spülwasser verhindern. Das Drehen des Rohres um seine Längs-achse begünstigt das Entweichen der Luftblasen. Ist das erste Waschwasser in das Reagensglas abgelaufen, so spritzt man noch-mals die gleiche Menge Wasser in das Rohr. Zur Sicherheit wird diese Operation noch ein drittes Mal durchgeführt und zum Schluß der Schnabel auch außen abgespritzt.

Das Ausfällen des Niederschlages. Die gesammelten Waschwässer werden zur Oxydation des Sulfit zu Sulfat mit 2 Tropfen *Per-hydrol* versetzt. Nachdem man das Reagensglas durch ein über-gestülptes kleines Becherglas geschützt hat, wird es im siedenden Wasserbad 5 Minuten lang erhitzt.

Zur Fällung des Halogensilbers bereitet man sich unterdessen ein Gemisch aus 1 ccm *konz. Salpetersäure* und 2 ccm der *Silbernitrat-lösung* und gießt dieses zu den heißen Waschwässern, wobei zuerst nur eine opaleszierende Trübung auftritt. Bringt man dann das Reagensglas für 10–15 Minuten wieder in das Wasserbad, so wird die Ausscheidung des Niederschlages quantitativ und das zusammen-geballte Halogensilber kann nach dem Erkalten der Lösung ab-filtriert werden.

Das Filtrieren des Niederschlages. Das schon während des Er-kaltens des Verbrennungsrohres gewogene Filterröhrchen wird in den Saugkolben eingesetzt. Den Heber, der vor jeder Serie von Be-stimmungen mit warmer Chromschwefelsäure, Wasser und Alkohol zu reinigen ist, steckt man vermittels eines Gummistopfens so in die Mündung des Filterröhrchens, daß er 2 cm unter dem Stopfen endet. Um vollkommene Dichtigkeit zu erreichen, ist der Gummistopfen mit einem Tropfen destillierten Wassers zu benetzen. Durch die zentrale Lage des Hebers wird eine Benetzung der Wand des Filter-röhrchens und des Stopfens durch die zu filtrierende Lösung ver-mieden und diese tropft frei auf die Asbestfilterschicht ab. Zum Abhebern taucht man den langen Schenkel des Hebers bis knapp über den Niederschlag in das Reagensglas und stellt das Vakuum vorsichtig an, bis allmählich 2 Tropfen in der Sekunde von dem Heber auf die Asbestauflage fallen. Hat man die ganze Lösung bis auf einen kleinen Rest abgesaugt, spritzt man die Innenwand des Reagensglases von oben beginnend mit dem salpetersäurehaltigen

Wasser ab, schüttelt gut, um den Niederschlag aufzuwirbeln und hebert dann die ganze Lösung mit dem Niederschlag ab. Haften noch Halogensilberteilchen an der Wandung, so spült man sie zunächst so weit wie möglich mit dem feinen Strahl der Spritzflasche auf den Boden des Reagensglases.

Um die letzten Halogensilberteilchen auf das Filter zu bringen, spritzt man schließlich in feinem Strahl Alkohol längs der Wandung in das Reagensglas und entfernt damit, unter Ausnutzung der Oberflächenerscheinung der Grenzflächen von Alkohol und Wasser, die letzten noch anhaftenden Spuren des Niederschlages. Das abwechselnde Abspritzen mit salpetersäurehaltigem Wasser und Alkohol wird noch zweimal wiederholt. Nur in den seltensten Fällen wird man das bei der Schwefelbestimmung beschriebene Federchen zum Loslösen des Niederschlages benötigen.

Ist aller Niederschlag auf dem Filter, so wird der Gummistopfen mit dem Heber vorsichtig von der Mündung des Filterröhrchens gehoben und das innere Heberstück mit Alkohol abgespritzt. Um das Waschwasser aus dem Filterröhrchen gänzlich zu verdrängen, wird dieses bis zum oberen Rand mit Alkohol gefüllt. Sobald der Alkohol durchgelaufen ist, wird das Luftfilter aufgesetzt. Die Trocknung und Wägung des Röhrchens mit dem Halogensilberniederschlag erfolgt genau so wie auf S. 124 beschrieben wurde.

Die Berechnung.

1 mg Cl entspricht 4,043 mg AgCl

1 mg Br entspricht 2,348 mg AgBr

$\log \% \text{ Halogen} = \log (\text{mg Ag-halogenid} + \log F) + (1 - \log \text{Einwaage})$

$F (\text{Cl}) = 0,2474 \quad \log F = 39\,334$

$F (\text{Br}) = 0,4255 \quad \log F = 62\,894$

Beispiel: 3,615 mg Chlorbenzoesäure: 3,33 mg AgCl

$\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_2\text{Cl}$ (156,5) Ber. Cl = 22,66 %, Gef. Cl = 22,79 %.

e) Bestimmung von Chlor und Brom nach dem Prinzip von CARIUS.

Die ersten Mikrobestimmungen der Halogene und des Schwefels nach CARIUS haben F. EMICH und J. DONAU¹ ausgeführt. Die Wägung wurde auf einer NERNST-Waage vorgenommen, wobei die Wägeobjekte der Belastbarkeit dieses Instrumentes angepaßt waren.

¹ EMICH, F. u. J. DONAU: M. 30, 745 (1909).

Die folgende Ausführungsform der Methode wurde im Jahre 1910 von F. PREGL ausgearbeitet, der sie für Reihenanalysen empfahl. Sie hat sich für diesen Zweck auch am Kaiser-Wilhelm-Institut ausgezeichnet bewährt; sie erfordert viel weniger Zeit und steht an Genauigkeit der Verbrennung im Perlenrohr in der Regel nicht nach. Mit Hydrochinon-di-(ω -brom)-hexyläther konnte ich aber trotz Erhitzen der Bomben bis zu 7 Stunden auf 300° nur viel zu niedrige, schwankende Werte erhalten. Die Verbrennungen im Perlenrohr ergaben sogleich die richtigen Werte! Obwohl also die Methode in einzelnen Fällen versagt, ist sie doch sehr wertvoll; sie ist auch von nichtgeschulten Mikroanalytikern leicht zu handhaben und erfordert besonders im kontinuierlichen Betrieb wenig Zeit. Sie soll daher ausführlich beschrieben werden.

1. Das Mikrobombenrohr.

Von den verschiedenen Glassorten, die in den letzten Jahren für die Anfertigung von Bombenrohren überprüft wurden, ist das Jenaer Geräteglas 20 am geeignetsten. Die Rohre sollen einen Innendurchmesser von 10–12 mm und eine Wandstärke von 1–1,3 mm besitzen. Um sie öfter benützen zu können, fertigt man sie in einer Länge von 250 mm an.

Vor der Verwendung werden sie, mit Chromschwefelsäure gefüllt, für 15 Minuten in ein siedendes Wasserbad (hohes Becherglas) gebracht, sodann mit destilliertem Wasser gereinigt und im Trockenschrank bei 115° getrocknet. Das gründliche Trocknen ist wichtig im Hinblick auf die Technik der Substanzeinwaage.

2. Der Bombenofen.

Das Erhitzen der Bombe kann in jedem Bombenofen erfolgen. Von den verschiedenen im Handel befindlichen Öfen mit Gasheizung ist der nach den Angaben von F. PREGL bei der Firma P. Haack erhältliche sehr zu empfehlen. Die Einlegerohre sind den Dimensionen der Mikrobomben gut angepaßt. Der Ofen besitzt den Vorzug, daß die gewünschte Temperatur rasch erreicht wird und er ebenso rasch wieder erkaltet. Um die Temperatur leicht kontrollieren zu können, stellt man ihn vorteilhaft in das Digestorium des Mikro-Laboratoriums und bringt zum Schutz vor das Hängetürchen ein starkes Brett. Bei elektrisch geheizten Bombenöfen¹ ist es sehr praktisch, zwischen Relais und Ofen

¹ W. C. Heraeus, Hanau a. M.

ein Uhrwerk einzuschalten, das den Strom nach 5 Stunden automatisch ausschaltet¹. Man kann so Bomben auch abends in den Ofen legen und findet sie am nächsten Morgen erkaltet vor.

3. Die Ausführung der Bestimmung.

Die Einwaage der Substanz. F. PREGL empfahl, feste Substanzen in eine beiderseits offene Hartglaskapillare zu pressen und die Kapillare auf einem Aluminiumdrahtbänkchen in horizontaler Lage zu wägen. Von dieser Art des Einwägens bin ich schon vor 4 Jahren abgekommen, um die Halogensilberniederschläge ohne weiteres aus dem Bombenrohr abhebern zu können. Zu diesem Zweck werden alle *festen Substanzen* (3—8 mg) mit dem Wägeröhrchen mit langem Stiel² möglichst tief in das Bombenrohr gebracht und an der Wandung hängengebliebene Teilchen mit einem Holzgriff zu Boden geklopft. Nur Substanzen, die schon bei der Berührung mit Salpetersäure in der Kälte Halogen abspalten, sind nach A. FRIEDRICH³ in einseitig geschlossenen Hartglasröhrchen von 15 mm Länge und 3 mm lichter Weite einzuwägen, die man nach der Beschickung des Bombenrohres mit Silbernitrat und Salpetersäure längs der Wandung bis auf den Boden schiebt.



Abb. 35.
Mikrowä-
gläschen mit
und ohne
Schliffstopfen.
(Natürliche
Größe.)

Das Mikrowägläschen (Abb. 35), das man sich sehr leicht aus einem Hartglasreagensglas anfertigen kann, eignet sich besonders zur Einwaage von *Flüssigkeiten*⁴. Schleift man einen Stopfen ein, so können damit sogar Substanzen mit geringem Dampfdruck eingewogen werden.

Sind die Flüssigkeiten *flüchtig*, hat man sie nach J. PIRSCH (S. 293) einzuwägen; der Stiel der Kapillare soll für den vorliegenden Zweck aus einem verhältnismäßig schweren, 3 mm starken und 10—15 mm langen Glasstab bestehen. Die mit der Substanz gefüllte Kapillare wird bis auf den Boden des mit Silbernitrat und Salpetersäure beschickten Rohres — mit der Haarkapillare nach unten — geschoben und das Rohr sogleich zugeschmolzen. Zur Sprengung der Kapillare wird das erkaltete Rohr mit der Spitze nach oben in die eine Hand genommen und einige Male rasch auf die Handfläche

¹ Zu beziehen bei A. Huber, München.

² Vgl. Einwaage zur N-Bestimmung S. 96.

³ FRIEDRICH, A.: Die Praxis der quantitativen organischen Mikroanalyse, S. 86.

⁴ Es findet weiter für Einwaagen von Flüssigkeiten zur Bestimmung der Alkoxyl-, Acetyl-, Isopropyliden-Gruppen und des aktiven Wasserstoffs Anwendung.

der anderen Hand nach unten gestoßen, dabei zerspringt die Kapillare durch den schweren Glasstab. Es ist selbstverständlich, daß der Halogensilberniederschlag, der mit feinen Glassplittern (den Glasstab entfernt man mit einem Platinhaken) durchsetzt ist, zuerst in einem frisch präparierten Filterröhrchen gewogen und dieses nach dem Herauslösen des Halogensilbers mit Cyankaliumlösung noch einmal gewogen werden muß. Bei flüchtigen Flüssigkeiten ist die vorsichtige Verbrennung der Substanz im Perlenrohr zu bevorzugen, falls man dafür eingerichtet ist.

Öle und *Flüssigkeiten* von Sirupkonsistenz werden mit einem dünnen Glasstab in ein Porzellanschiffchen gebracht oder in dem Mikrowägegläschen (Abb. 35) eingewogen.

Nun bringt man zur Substanz 1–2 Krystalle *Silbernitrat* (10 bis 20 mg) und mit einer feinen Pipette 0,5–0,8 ccm halogenfreie *konz. Salpetersäure*. Dazu führt man die Spitze der Pipette etwa 5 cm in das schräggehaltene Bombenrohr ein und läßt unter ständigem Drehen des Rohres um seine Längsachse die Salpetersäure langsam aus der Pipette fließen, um die letzten Substanzteilchen mit der Salpetersäure abzuspülen.

Das Zuschmelzen. In der leuchtenden Flamme eines Gebläses werden ein starker Glasstab und das offene Ende des beschickten Bombenrohres vorgewärmt. Sodann stellt man die rauschende Flamme ein und schmilzt den Glasstab am inneren Rand des Rohres fest. Hierauf wird das Rohr in dem heißesten Flammenteil 2–3 cm unter der Mündung unter langsamem, axialem Drehen solange erhitzt, bis das Glas zu schmelzen beginnt und zusammenfließt. Nicht ausziehen! Ist schließlich die Rohrwandung bis zu einer Kapillare zusammengefallen, zieht man die weiche Schmelzstelle außerhalb der Flamme (wobei man das Rohr ständig weiterdreht) zu einer dickwandigen Kapillare aus und schmilzt sie zu. Zur Vermeidung von Glasspannung wird die Schmelzstelle in der kleinstgestellten leuchtenden Flamme 2 Minuten abgekühlt.

Das Zerstören der organischen Substanz wird in der Regel bei 280° (5 Stunden) vorgenommen; bei aromatisch gebundenem Halogen erhitzt man den Bombenofen besser auf 300°.

Das Öffnen des Bombenrohres und das Behandeln des Niederschlages. Das im Schießofen auf Raumtemperatur erkaltete Rohr wird in seiner schrägen Lage etwa 50 mm aus dem Ofen herausgezogen. Bevor man die Bombe öffnet, wird die Salpetersäure durch öfteres Berühren mit der eben entleuchteten Flamme eines Bunsen-

brenners aus der Kapillare und dem oberen Teil des Rohres vertrieben. Dann wird die Spitze der Kapillare mit der rauschenden Flamme des Brenners erweicht, wobei sie sich von selbst durch den noch schwachen Innendruck öffnet. Die geöffnete Bombe wird 1 cm unter der Verjüngungsstelle mit einem Glasmesser in einer Länge von 1 cm angeritzt und mit einem glühenden Glastropfen gesprengt. Um ein Herabfallen von Glasteilchen in die Salpetersäure zu verhindern, wird die Bombe dabei nahezu horizontal gehalten und, ohne diese Lage zu verändern, die abgesprengte Spitze vorsichtig abgezogen. In der Gebläseflamme wird der scharfe Rand des Rohres rund geschmolzen und das Rohr noch 2–3 cm weiter nach unten erweicht, um allenfalls hineingefallene Glassplitterchen festzuschmelzen. Auf diese Vorsichtsmaßnahme ist strengstens zu achten, denn zu hohe Halogenwerte sind nahezu immer auf mitgewogene Glassplitterchen zurückzuführen.

4. Das Öffnen der Mikro-CARIUS-Bomben nach J. UNTERZAUCHER¹.

Über dieses elegante Verfahren teilte mir Herr Dr. J. UNTERZAUCHER in liebenswürdiger Weise mit:

„Die beim Öffnen der CARIUS-Röhren durch Absprengen immer vorhandene Gefahr der Verunreinigung des Niederschlages durch Glassplitter wird vollkommen vermieden durch ein neues und elegantes Verfahren, das von meinem ehemaligen Laboranten PAUL RÖSCHEISEN gefunden und in die Praxis eingeführt wurde. Dasselbe besteht im Aufschmelzen und Abschneiden der CARIUS-Röhren mittels einer Sauerstoff-Leuchtgasflamme, und stellt sich folgendermaßen dar:

Die abgekühlten noch im Ofen befindlichen CARIUS-Röhren werden zunächst zwecks Abblasen des Druckes in der üblichen Weise durch Erweichung des äußersten Kapillarenendes mittels kräftiger Bunsenflamme geöffnet, und hernach durch einfaches Zusammen-

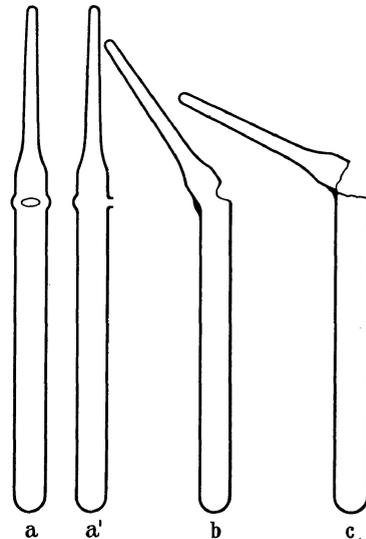


Abb. 36. Splitterfreies Öffnen der Mikro-Bombenröhre nach J. UNTERZAUCHER und P. RÖSCHEISEN.

¹ Nicht veröffentlicht.

laufenlassen in einer Sauerstoff-Leuchtgasflamme an derselben Stelle wieder geschlossen.

Nun macht man sich das Gebläse zurecht, indem man in der Leuchtgasflamme durch entsprechende Sauerstoffzufuhr eine 2 bis 3 cm lange Sauerstoffstichflamme erzeugt. Das zu öffnende CARIUS-Rohr wird nun in einer Entfernung von 3—4 cm vom Gebläse unter beständigem Drehen in der die Sauerstoffstichflamme umgebenden Leuchtgasflamme erwärmt, wobei man die Berührung mit der ersteren zunächst vermeidet. Hat man genügend vorgewärmt, bringt man das Rohr in tangentialer Berührung mit dem blauen Kegel der Sauerstoffflamme. Nach einigen Umdrehungen, wobei man etwas weiter in die Sauerstoffflamme gehen kann, kommt es alsbald zu einer ringförmig um das Rohr führenden Erweichung des Glases. Nun hält man mit dem Drehen inne, und erhitzt an einer Stelle des erweichten Ringes mit direkt darauf gerichteter Stichflamme, bis der durch die Erwärmung entstandene Innendruck die Rohrwandung unter Knall und Bildung einer ovalen Öffnung durchbrochen hat, wie aus der Zeichnung in Abb. 36 (a von vorne, a' von der Seite) zu ersehen ist.

Die Sauerstoffstichflamme richtet man nun auf das seitliche Ende der ovalen Öffnung und dreht das Rohr unter gleichzeitigem Biegen nach rückwärts in dem Maße, als das Glas zum Erweichen und Einreißen kommt (b), so daß die seitliche Erweiterung der ovalen Öffnung wie ein Schnitt um das ganze Rohr geführt wird (c).

Ein Explodieren oder Springen der Rohre ist hierbei nicht zu befürchten; jedoch ist die Benützung einer dunklen Brille wegen des beim Schneiden mit der Sauerstoffstichflamme auftretenden grellen Lichtes dringend geboten.

Das Verfahren besitzt neben dem oben erwähnten Vorteil noch den Vorzug der leichten Durchführbarkeit und bedeutenden Zeiterparnis.“

In der abgekühlten Bombe wird die Salpetersäure mit 2 cm salpetersäurehaltigem Wasser verdünnt, das man aus der Spritzflasche (S. 122) längs der Wandung unter Drehen des Rohres zugibt. Bei viel Halogensilber kann es vorkommen, daß der zusammengeballte Niederschlag Einschlüsse von Silbernitrat aufweist, die Ursache falscher Analysenergebnisse sein können. Um einem solchen Fehler zu entgehen, zerdrückt man den in der Salpetersäure in Klumpen zusammengeballten Niederschlag mit einem abgeschmolzenen, sorgfältig gereinigten Glasstab und spült diesen in

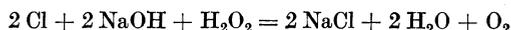
dem Bombenrohr mit salpetersäurehaltigem Wasser ab. Wurde die Substanz im Porzellanschiffchen oder in einem Mikrowägeläschen eingewogen, holt man diese mit dem Platinhaken bis zur Mündung des schräggehaltenen Rohres hervor, ergreift sie mit Hilfe der Platinspitzenpinzette und spült sie in die Bombe hinein gut ab; verdünnt die Salpetersäure auf etwa 3 ccm mit Wasser und stellt die Bombe für 5 Minuten in ein kochendes Wasserbad, wozu man am zweckmäßigsten ein hohes 1 Liter-Becherglas benützt. Sobald die Lösung abgekühlt ist, hebert man den Niederschlag direkt aus dem Bombenrohr in das Filterröhrchen (S. 118) ab.

Die Berechnung der Analyse wird nach S. 127 ausgeführt.

Zum Schluß sei noch darauf hingewiesen, daß geöffnete Bombenrohre nicht tagelang am Licht stehen sollen, da es sonst zu Silberabscheidung kommt, die zu hohe Resultate bedingt. Bei Reihenanalysen empfiehlt es sich daher, nach dem Öffnen der Bomben die Niederschläge gleich hintereinander zu filtrieren.

f) Die alkalimetrische Bestimmung von Chlor und Brom nach M. K. ZACHERL und H. G. KRAINICK¹.

In Anlehnung an das Verfahren von H. BAUBIGNY und G. CHAVANNE² wird die organische Substanz im Sauerstoffstrom mit konz. Schwefelsäure bei Anwesenheit von Kaliumbichromat und Silberbichromat oxydiert. Dabei verflüchtigen sich Chlor und Brom, während Jod als Jodat quantitativ zurückgehalten wird. Die vom Sauerstoff mitgeführten Halogene gelangen in eine Absorptionsvorrichtung, wo sie nach E. RUPP, W. WEGNER und P. MAISS³ mit gemessener Lauge und Perhydrol nach der Gleichung:



reagieren. Die unverbrauchte Lauge wird mit Methylrot als Indikator zurücktitriert und der in einem getrennten Versuch ermittelte Säuregehalt des Perhydrols in Abzug gebracht.

¹ ZACHERL, M. K. u. H. G. KRAINICK: Mikrochem. **11**, 61 (1932).

² H. BAUBIGNY u. G. CHAVANNE [C. r. Acad. Sci. Paris **136**, 1197 (1903)]. S. NOMURA u. J. MURAI [Bull. Soc. Chim. France s. 4, **35**, 217 (1924)] sowie H. DIETERLE [Arch. Pharmaz. **261**, 73 (1925)] haben das Makroverfahren unter Beibehalten des gravimetrischen Prinzips in die Mikroanalyse übertragen.

³ RUPP, E., W. WEGNER u. P. MAISS: Arch. Pharmaz. **262**, 3 (1924).

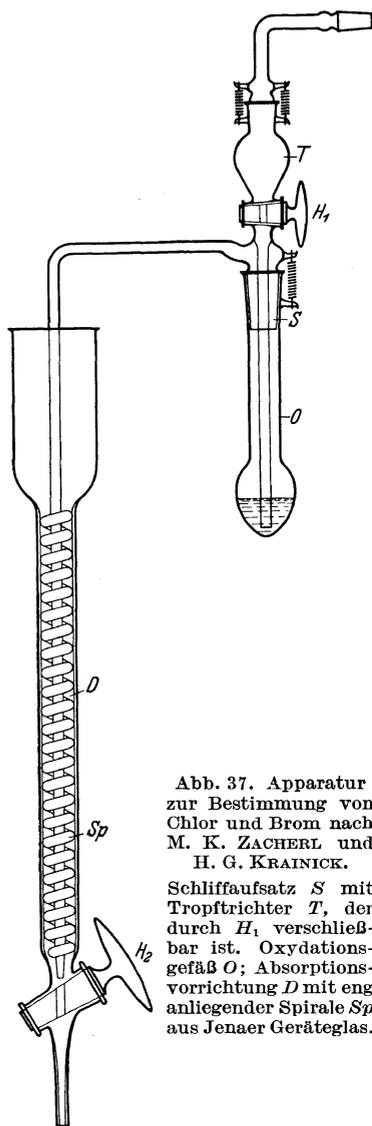


Abb. 37. Apparat zur Bestimmung von Chlor und Brom nach M. K. ZACHERL und H. G. KRAINICK.

Schliffaufsatz *S* mit Tropftrichter *T*, der durch *H*₁ verschließbar ist. Oxydationsgefäß *O*; Absorptionsvorrichtung *D* mit eng anliegender Spirale *Sp* aus Jenaer Geräteglas.

1. Die Apparat.

Sie ist aus Jenaer Geräteglas angefertigt und besteht aus dem Oxydationsgefäß mit Schliffaufsatz und der Absorptionsvorrichtung (Abb. 37).

Das Oxydationsgefäß ist 100 mm lang und hat am Hals einen Innendurchmesser von 10 mm. Nach etwa 80 mm ist es herzförmig erweitert und besitzt an der weitesten Stelle ein Lumen von 18 mm. Der Hals trägt einen 20 mm langen Schliff, in dem der Schliffaufsatz durch Haken und Stahlfedern festgehalten wird. Durch den Schliff führt das Einleitungsrohr (2 mm lichte Weite), das 90 mm lang ist und 4 mm über dem Boden des Oxydationsgefäßes endet. Über dem Schliff ist das Einleitungsrohr durch einen Hahn *H*₁ mit dem Tropftrichter *T* verbunden, der bei einem Inhalt von 4 bis 5 ccm an der oberen Öffnung ein eingeschliffenes, rechtwinklig abgebogenes Einleitungsröhrchen von 8 mm lichter Weite besitzt, das ebenfalls mit Stahlfedern zu sichern ist.

Unmittelbar über dem Schliff des Oxydationsgefäßes zweigt das Ableitungsrohr zur Absorptionsvorrichtung seitlich ab. Nach 5 cm ist es rechtwinklig nach unten abgebogen und an der Spitze schwach

verjüngt. Das absteigende Rohr ist etwa 27 cm lang und hat ein Lumen von 2 mm.

Die Absorptionsvorrichtung besteht aus einem Glasrohr von 12 mm Durchmesser, das am oberen Ende trichterförmig erweitert ist, wodurch das Nachspülen am Ende der Bestimmung erleichtert wird. Am unteren Ende trägt das Rohr einen gut eingeschliffenen Glas-

hahn H_2 und endet in einer 4 cm langen dickwandigen Abflußspitze von 1—2 mm lichter Weite. Das zentrisch hineinragende Einleitungsrohr wird von einer massiven Spirale aus Jenaer Geräteglas, die bis zur trichterförmigen Erweiterung reicht, eng umgeben. Die Spirale ist so breit, daß sie gleichzeitig an der Wandung des Rohres anliegt. Dadurch werden die an der Spitze austretenden Gasblasen gezwungen, in kreisender Bewegung an die Oberfläche zu steigen und möglichst lange mit der Absorptionslösung in Berührung zu bleiben.

Der Aluminiumheizblock. Die Halogenbestimmungen werden im allgemeinen in demselben Raum, in dem auch die Kohlenstoff-Wasserstoff-Apparatur aufgestellt ist, ausgeführt. Es ist daher selbstverständlich, daß organische Dämpfe (Öl- oder Paraffinheizbäder) nach Möglichkeit vermieden werden müssen.

Der in Abb. 38 abgebildete Aluminiumheizblock mit Mikrobrenner hat sich seit einiger Zeit sehr gut bewährt und ermöglicht es, die Temperatur auf $\pm 2^\circ$ genau einzuhalten. Er besteht aus einem vollen Aluminiumzylinder (Durchmesser = 80 mm, Höhe = 70 mm), der durch einen angeschraubten Messingstab an einem Stativ befestigt ist. Die zentrale zylindrische Bohrung (24 mm lichte Weite) dient zur Aufnahme des Oxydationsgefäßes, während in die enge (8 mm) das Thermometer gebracht wird. An dem vertikalen Messingstab kann der Mikrobrenner in jeder beliebigen Höhe festgeschraubt werden. Die Flamme wird mittels eines Quetschhahnes am Gasschlauch reguliert.

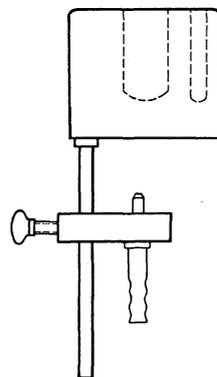


Abb. 38. Aluminiumheizblock mit Mikrobrenner.
($\frac{1}{2}$ natürliche Größe.)

2. Die Reagenzien.

Konzentrierte Schwefelsäure ($d = 1,84$) p. a., 2 ccm-Pipette.

Ein Gemisch gleicher Gewichtsteile *Kaliumbichromat* p. a. und *Silberbichromat*. Das Silberbichromat stellt man sich am besten nach der Vorschrift von W. AUTENRIETH¹ wie folgt her:

10 g Silbernitrat und 6 g Chromsäure p. a. werden mit 1 l destilliertem Wasser zum Sieden erhitzt und so lange gekocht, bis alles gelöst ist. Aus der noch heiß filtrierte Lösung beginnt sich das Silberbichromat nach einigen Stunden in braun-schwarzen,

¹ AUTENRIETH, W.: Ber. dtsch. chem. Ges. **35**, 2057 (1902).

glänzenden Krystallen abzuscheiden. Man läßt am besten über Nacht stehen und gießt dann die überstehende Flüssigkeit ab, wäscht die Krystalle auf der Nutsche 2mal mit destilliertem Wasser und trocknet sie im Exsiccator über Phosphorpentoxyd. Das getrocknete und pulverisierte Silberbichromat dient zur Darstellung des Oxydationsgemisches, das man in einem braunen Pulvergläschen aufbewahrt.

Reinstes Perhydrol (E. Merck, garantiert säurefrei). Da selbst das „garantiert säurefreie“ Perhydrol schwach sauer reagiert, ist sein Aciditätsgrad bei jeder neuen Flasche zu ermitteln. Dazu wird 1 ccm Perhydrol mit 1—2 ccm n/100-Salzsäure versetzt, aufgekocht und mit Methylrot als Indikator mit n/100-Natronlauge neutralisiert. Der so bestimmte Säuregehalt ist bei der Berechnung der Analysen in Abzug zu bringen.

Genau eingestellte n/100-Salzsäure und
n/100-Natronlauge in automatischen Mikrobüretten.
*Methylrot*¹.

3. Die Ausführung der Bestimmung.

Von der mit Chromschwefelsäure und destilliertem Wasser gereinigten und im Trockenschrank sehr gut getrockneten Apparatur wird der Schliffaufsatz an dem horizontalen Stück des Ableitungsrohres in eine Stativklammer eingespannt (Kork) und der Aluminiumheizblock auf 115—120° erwärmt.

Das Beschicken der Apparatur. Mit dem Wägeröhrchen mit langem Stiel werden bis auf den Boden des Oxydationsgefäßes zur Chlorbestimmung 4—6 mg, für die Brombestimmung 5—8 mg Substanz gebracht. Nieder siedende Flüssigkeiten wägt man zweckmäßig in dem Mikrowägegläschen (S. 129) ein.

Zur eingewogenen Substanz fügt man eine Messerspitze (0,5 g) des *Kaliumbichromat-Silberbichromat*-Gemisches, benetzt den Schliff mit etwas konz. Schwefelsäure, schließt das Kölbchen an und sichert diese Verbindung durch zwei Stahlfedern. Bei geschlossenem Hahn H_1 werden in den Trichter 2 ccm konz. Schwefelsäure gebracht, das Einleitungsrohrchen eingesetzt und befestigt. Jetzt bringt man mit einer Pipette in die Absorptionsvorrichtung (mit der Spirale) 1 ccm *Perhydrol* und aus der Bürette etwa 7,5 ccm n/100-Lauge und schließt die Absorptionsvorrichtung so an, daß das Einleitungsrohr einige Millimeter über dem Hahn H_2 , aber noch unter der Spirale endet.

¹ Herstellung s. KJELDAHL-Bestimmung S. 109.

Der Sauerstoff wird mittels eines Nadel-(Reduzier-)Ventils einer Bombe entnommen. Die Blasenfrequenz ist in einer zwischengeschalteten, mit Natriumcarbonatlösung beschickten Waschflasche mit Hilfe der MARIOTTESchen Flasche (S. 55) ein für allemal so einzustellen, daß der Bombe 8 ccm in der Minute entströmen. Der Sauerstoff kann auch aus Gasometern entnommen werden.

Die Bestimmung wird damit eingeleitet, daß der Verbindungsschlauch der Waschflasche mit dem Einleitungsrohr des Trichters verbunden wird. Nach Öffnen des Hahnes H_1 wird die Schwefelsäure durch den Sauerstoff in das Oxydationsgefäß gedrückt. Sodann bringt man das Kölbchen in die Bohrung des Heizblockes, wo es für 30 Minuten verbleibt.

Während dieser Zeit kann man die Apparatur sich selbst überlassen und die Einwaage für die nächste Bestimmung machen.

Die Titration. Nach Ablauf der vorgeschriebenen Zeit schließt man zuerst den Hahn H_1 unter dem Trichter und zieht den Schlauch vom Sauerstoffzuleitungsstück ab. Sodann bringt man unter die Abflußspitze der Absorptionsvorrichtung ein Quarzkölbchen von 100 ccm Inhalt, läßt die Lauge in dieses abfließen und wäscht mit Wasser nach. Bei offenem Hahn H_2 spritzt man in die Mündung der Absorptionsvorrichtung etwa 4 ccm Wasser und wartet, bis es entlang der Spirale abgeflossen ist. Ohne den Hahn zu schließen, wird noch 2mal mit der gleichen Menge Wasser nachgewaschen und zum Schluß die Ausflußspitze auch noch von außen abgespritzt. Zur Titration wird mit einem Glasfaden ein kleiner Tropfen Methylrot und aus der Bürette $n/100$ -Salzsäure bis zur deutlich sauren Reaktion zugegeben. Dann kocht man tüchtig auf, um die Kohlensäure auszutreiben, gibt neuerdings einen Tropfen Methylrot hinzu und titriert mit $n/100$ -Lauge bis zum Auftreten kanariengelber Färbung.

4. Die Berechnung.

Von der insgesamt (Beschickung der Vorlage und Titration) aus der Bürette abgelassenen Menge $n/100$ -Natronlauge ist abzuziehen: 1. die für das Ansäuern benötigte Menge $n/100$ -Salzsäure und 2. die zum Neutralisieren von 1 ccm Perhydrol schon früher ermittelte Menge $n/100$ -Natronlauge. 1 ccm $n/100$ -Natronlaugeverbrauch entspricht 0,3546 mg Chlor oder 0,7992 mg Brom.

$\log \% \text{ Halogen} = \log (\text{Atomgewicht Halogen}) + \log \text{ ccm } n/100\text{-NaOH} + (1 - \log \text{ Einwaage}).$

Wie schon früher gesagt wurde, können nach dieser Methode nieder siedende Flüssigkeiten und auch sehr flüchtige feste Substanzen nicht analysiert werden, da sie sich teilweise der Reaktion entziehen. Es sei indessen bemerkt, daß am Kaiser-Wilhelm-Institut auch bei stickstoffhaltigen Substanzen gute Halogenwerte erhalten wurden. Sehr wesentlich für das Gelingen der Analyse ist die vollkommene Trockenheit der Apparatur. Störungen durch Reagenzien sind bei sachgemäßer Aufbewahrung nicht zu beobachten gewesen. Die maßanalytische Methode bedeutet einen wesentlichen Fortschritt gegenüber den gravimetrischen; sie gestattet, das Halogen in 35 Minuten zu bestimmen und ist in ihrer Ausführung sehr einfach.

Eine neue Methode, Chloride jodometrisch zu bestimmen, teilt N. BEREND¹ mit: Zuerst wird das Chlor in salpetersaurer alkoholischer Lösung mit einer bekannten Silbernitratlösung gefällt. Dann wird mit überschüssigem Kaliumjodat das unverbrauchte Silber als Jodat ausgeschieden und im Filtrat das unverbrauchte Jodat nach Zusatz von Jodkalium mit Thiosulfat (Stärke) titriert. Aus dem Verbrauch des Thiosulfats wird das Chlor berechnet. Nach Angaben des Verfassers beträgt die Genauigkeit $\pm 1\%$. Sind reduzierende Verbindungen, z. B. Zucker, zugegen, versagt das Verfahren.

g) Die Bestimmung von Chlor und Brom nebeneinander nach L. MOSER und R. MIKSCH².

Die Methode beruht auf der abgestuften thermischen Dissoziation der einzelnen Ammoniumhalogenide. Wird ein Gemisch von Chlor- und Bromsilber mit überschüssigem Jodammonium (Bromammonium) bei 300° abgeraucht, so geht das gesamte Halogensilber in Jodsilber (Bromsilber) über.

Die Ausführung der Bestimmung.

Die organische Substanz wird nach F. PREGL oder CARIUS zerstört, der Halogensilber-Niederschlag aber nicht wie sonst in einem Filtrerröhrchen, sondern in einem Mikro-NEUBAUER-Tiegel, wie er zur Schwefelbestimmung (S. 144) verwendet wird, gesammelt, bei 150° getrocknet und gewogen. Nun bringt man in den Tiegel ungefähr die sechsfache Gewichtsmenge trockenes, analysenreines Ammoniumjodid³ und erhitzt den zuerst bedeckten, später offenen

¹ BEREND, N.: Biochem. Z. **252**, 362 (1932).

² MOSER, L.: PREGL Festschrift, S. 293. 1929.

³ Man kann auch Ammoniumbromid verwenden und den gesamten Niederschlag in Silberbromid verwandeln.

Tiegel in einem Muffelofen oder im Aluminiumheizblock (S. 135) auf 250–300°, bis sich alles Ammoniumsalz verflüchtigt hat. Nachdem der Tiegel auf dem Kupferblock erkaltet ist, wird er gewogen. Zur Prüfung auf Gewichtskonstanz ist das Abrauchen mit Ammoniumjodid zu wiederholen.

Aus dem Gewicht des Chlorsilber- und Bromsilberniederschlages (1. Wägung) und dem des gebildeten Jodsilbers oder Bromsilbers (2. Wägung) wird der Chlor- und Bromgehalt der Substanz unter Benutzung der Tafel 6 von F. W. KÜSTER¹ berechnet. Die indirekte Bestimmung von Chlor und Brom nebeneinander läßt sich mit einer Genauigkeit von $\pm 0,5\%$ durchführen.

h) Die Bestimmung von Jod nach TH. LEIPERT².

Das im PREGLSchen Spiral- oder Perlenrohr gebildete freie Jod wird in verdünnter Natronlauge aufgefangen und mit Bromwasser zu Jodsäure oxydiert. Das überschüssige Brom entfernte TH. LEIPERT ursprünglich durch Einleiten von Wasserdampf. Neuerdings wird nach F. VIEBÖCK und C. BRECHER³ zur Zerstörung des überschüssigen Broms Ameisensäure verwendet⁴. Zur gebildeten Jodsäure gibt man Kaliumjodid und titriert das ausgeschiedene Jod mit n/50-Natriumthiosulfat.

1. Die Reagenzien.

Natronlauge: In 100 ccm Wasser⁵ werden 5 g Ätznatron (Plättchenform) gelöst.

Wäßrige Natriumacetatlösung: Hergestellt durch Lösen von 40 g Natriumacetat (+ 3 H₂O) p. a. in 200 ccm Wasser⁵. 5 ccm-Pipette.

Lösung von Natriumacetat in Eisessig: Man löst 10 g Natriumacetat (+ 3 H₂O) in 100 g Eisessig p. a., Meßpipette (4 ccm).

Brom (jodfrei) bewahrt man in einer Tropfflasche im Digestorium auf.

¹ KÜSTER, F. W.: Logarithmische Rechentafel für Chemiker, 35.—40. Aufl., S. 58, Tafel 6. 1929.

² LEIPERT, TH.: PREGL Festschrift, S. 266. 1929.

³ VIEBÖCK, F. u. C. BRECHER: Ber. dtsch. chem. Ges. **63**, 3207 (1930).

⁴ Privatmitteilung von TH. LEIPERT an A. FRIEDRICH, S. 102. Nach L. J. GOLDBERG [Mikrochem. **14**, 161 (1934)] kann man das überschüssige Brom auch durch Phenol entfernen.

⁵ Das destillierte Wasser ist auf seine Eignung sorgfältig zu prüfen; 50 ccm dürfen kein Thiosulfat verbrauchen. Es wird empfohlen, zur Jodometrie doppelt destilliertes Wasser zu verwenden.

Ameisensäure (80—100%ig): Tropfflasche oder Tropfpipette.

Jodkalium (jodatfrei): 10%ige Lösung in Wasser¹, 2 ccm-Pipette.

n/50-Natriumthiosulfat: In einen 250 ccm-Meßkolben werden mit einer geeichten Pipette 50 ccm n/10-Thiosulfat gebracht, nach Zusatz von 1,5 ccm Amylalkohol wird bis zur Marke aufgefüllt. Der Faktor der Lösung wird mit n/20-Kaliumbichromat nach S. 255 (Bestimmung von Isopropylidengruppen) bestimmt. Mikrobürette.

2 n-Schwefelsäure, 5 ccm-Pipette.

Stärkelösung, nach S. 255 hergestellt.

Methylrot, nach S. 109 bereitet.

2. Die Ausführung der Bestimmung.

Das Spiral- oder Perlenrohr wird wie bei der Chlor- und Brombestimmung nach F. PREGL (S. 109) gereinigt und getrocknet. Zur Absorption des Jods werden nun aus einem Reagensglas 4—5 ccm 5%ige *Natronlauge* durch den Schnabel des Rohres bis zum oberen Rand der Spirale (Perlenschicht) aufgesaugt. Man läßt die Lauge wieder durch den Schnabel ausfließen, schüttet sie fort und stülpt das leere Reagensglas über das Rohrende. In das Perlenrohr werden, wie auf S. 123 beschrieben, zuerst die Platinkontaktsterne, dann die in einem Schiffchen oder einer Kapillare eingewogene Substanz (3—6 mg) gebracht und Sauerstoff aus der Bombe durch eine Waschflasche mit Sodalösung mit einer Blasengeschwindigkeit von 3 ccm in der Minute durchgeleitet. Die Verbrennung soll in 25 bis 30 Minuten beendet sein, wobei man sehr darauf zu achten hat, daß besonders während der Zersetzung der Substanz kein Jod hinter den beweglichen Brenner gelangt. In solchen Fällen muß der Jodbelag, wenn er nicht zu nahe am Gummistopfen sitzt, wieder durch langsames Erwärmen vorgetrieben werden.

Bevor man das Rohr im Sauerstoffstrom erkalten läßt, hat man sich zu überzeugen, ob alles Jod von der Lauge absorbiert wurde. An der kalten Rohrwandung zwischen Langbrenner und Spirale abgeschiedenes Jod treibt man vorsichtig mit einem Brenner in die Absorptionslösung vor. Während das Rohr im Sauerstoffstrom abkühlt, macht man die Einwaage für die nächste Bestimmung und bereitet alles für die Titration vor.

In ein 100 ccm-ERLENMEYER-Kölbchen mit Schliff, worin später die Titration ausgeführt wird, werden mit einer Pipette 5 ccm der

¹ Siehe Fußnote 5, S. 139.

20%igen wäßrigen *Natriumacetatlösung* gebracht. Zum späteren Ausspülen des Rohres gibt man in ein Reagensglas 4 ccm der 10%igen *Natriumacetatlösung in Eisessig* und fügt aus der Tropf- flasche 2–3 Tropfen *Brom* hinzu (Brom-Eisessiglösung).

Dann füllt man die Bürette mit der genau eingestellten n/50-Thiosulfatlösung und stellt auf die Nullmarke ein. Hierauf werden aus dem abgekühlten Rohr das Schiffchen (zurückwägen) und die Platinkontaktsterne herausgezogen, die Drahtnetzrollen entfernt und das Rohr mit dem Reagensglas vom Verbrennungs- gestellt genommen. In das Reagensglas, das während der Ver- brennung über den Schnabel des Rohres gestülpt war, gießt man die vorbereitete *Brom-Eisessiglösung* und saugt diese in das Rohr 1–2 cm über die Spirale oder Perlenschicht auf. Indem man die Mündung des Rohres mit dem Finger verschließt, bringt man den Schnabel des Rohres in das ERLLENMEYER-Kölbchen mit der wäßrigen *Natriumacetatlösung*, spannt das Rohr unter einem Winkel von 60–70° gegen die Horizontale in ein Stativ und läßt die Lösung ausfließen. Hierauf wird das leere Rohr aus der Klammer genommen; aus dem inzwischen neuerdings mit etwa 6 ccm Wasser gefüllten Reagensglas wird das Wasser wie oben auf- gesaugt und zur Lösung in das ERLLENMEYER-Kölbchen abgelassen. Zuletzt spritzt man durch die Mündung des Rohres mit der Spritz- flasche zweimal 6–8 ccm Wasser, wobei man das Rohr um seine Längsachse dreht.

Vor der Titration muß das Brom zerstört werden. Dazu läßt man 2–3 Tropfen *Ameisensäure* entlang der Wandung zufließen und schüttelt vorsichtig. Ist die Lösung entfärbt, so prüft man, ob noch freies Brom vorhanden ist, zunächst durch den Geruch, wartet 2 Minuten und bringt zur letzten Kontrolle einen ganz kleinen Tropfen Methylrot mit einem Glasfaden in die Lösung. Wird der Indikator entfärbt, so ist noch Brom vorhanden und man muß noch 1 Tropfen *Ameisensäure* zugeben. Behält die Lösung schwache Rosa- färbung bei, so bringt man 2 ccm der 10%igen *Jodkalilösung* und 5 ccm 2 n-*Schwefelsäure* hinzu und läßt 5 Minuten verschlossen stehen. Dann kontrolliert man nochmals den Stand der Lösung in der Bürette und titriert das Jod in rascher Tropfenfolge mit n/50-*Thiosulfat* bis zu schwacher Gelbfärbung, fügt 4–6 Tropfen Stärke- lösung hinzu und titriert auf schwache Rosafärbung (Methylrot) zu Ende. 1 ccm n/50-Thiosulfat entspricht 0,4231 mg Jod.

3. Die Berechnung.

$$\log \% J = \log \text{ccm } n/50\text{-Natriumthiosulfat} + \log F + (1 - \log \text{Einwaage})$$

$$F = 0,4231 \quad \log F = 62\,644$$

Beispiel:

5,492 mg Jodbenzoesäure: 6,55 ccm n/50 Natriumthiosulfat
 3,572 mg „ „ : 4,32 ccm n/50 „ „
 $C_7H_5O_2J$ (247,97) Ber. J = 51,19%, Gef. J = 51,08%; 51,17%.

Durch die vorliegende Multiplikationsmethode (1 Atom Jod der Substanz liefert 6 Atome Jod zur Titration) erhält man mit sorgfältig hergestellten Lösungen sehr genaue Werte, die selten mehr als $\pm 0,2\%$ von der Theorie abweichen. Bei Verwendung analysenreiner Reagenzien und mit doppelt destilliertem Wasser hergestellter Lösungen ist es nicht nötig, einen Blindwert bei der Berechnung der Ergebnisse in Abzug zu bringen. Die Methode hat sich in verschiedenen Laboratorien¹ sehr gut bewährt und ist der gravimetrischen unbedingt vorzuziehen.

TH. LEIPERT² hat vor kurzem ein neues Verfahren beschrieben, das kleinste Jodmengen auch in biologischem Material (0,2–3 g) mit großer Genauigkeit zu bestimmen ermöglicht. Die organische Substanz wird mit Chromschwefelsäure und Cerisulfat als Katalysator zerstört; dabei wird das Jod in nicht flüchtige Jodsäure umgewandelt. Hernach wird die Jodsäure mit arseniger Säure quantitativ zu Jod reduziert und dieses mit Wasserdampf im Vakuum in eine alkalische Absorptionslösung übergetrieben, mit Bromwasser zu Jodat oxydiert und mit n/200- bis höchstens n/300-Thiosulfat (Stärke) titriert.

V. Die Schwefelbestimmung.

a) Allgemeines.

Der Schwefelgehalt organischer Substanzen läßt sich sowohl gravimetrisch als auch maßanalytisch bestimmen; den Titrationsmethoden geht stets die Verbrennung im Perlenrohr voraus.

Die gravimetrische Bestimmung kann vorgenommen werden:

1. Nach Verbrennung der Substanz im Perlenrohr (F. PREGL), wobei die Verbrennungsprodukte in wäßriger Perhydrol-

¹ FRIEDRICH, A.: Die Praxis der quantitativen organischen Mikroanalyse, S. 103. W. MÜNSTER: Mikrochem. 14, 23 (1934).

² LEIPERT, TH.: Biochem. Z. 261, 436 (1933).

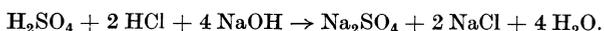
lösung absorbiert werden. Das Wasserstoffperoxyd hat die Aufgabe, allenfalls gebildete schweflige Säure zu Schwefelsäure zu oxydieren. Die Schwefelsäure wird als Bariumsulfat gefällt und dieses gewogen.

2. Nach dem Prinzip von CARIUS (F. PREGL)¹. Der Aufschluß der Substanz erfolgt in der Mikrobombe mit konz. Salpetersäure und einem Krystall Bariumchlorid. Das gebildete Bariumsulfat gelangt wie oben zur Wägung.

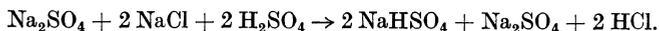
Die Grundlagen der maßanalytischen Verfahren sind folgende:

1. Die im Perlenrohr gebildete Schwefelsäure kann bei stickstoff- und halogenfreien Substanzen nach F. PREGL direkt mit n/100-Lauge (Methylrot) titriert werden.

2. A. FRIEDRICH und O. WATZLAWECK² haben es ermöglicht, die bei der Verbrennung im Perlenrohr gebildete Schwefelsäure auch bei gleichzeitiger Anwesenheit von Salpetersäure (Stickstoff), Chlorwasserstoff (Chlor) und Bromwasserstoff (Brom) zu titrieren. Zu diesem Zweck werden zunächst alle in einer Quarzschale gesammelten Säuren mit Lauge (Phenolphthalein) neutralisiert. Nach Zufügen der genau äquivalenten Menge Schwefelsäure werden durch wiederholtes Eindampfen auf dem Wasserbad die flüchtigen Säuren unter Bildung von Natriumsulfat Na_2SO_4 verdrängt, während die ursprünglich vorhandene Schwefelsäure Bisulfat NaHSO_4 bildet. Angenommen, daß bei der Verbrennung im Perlenrohr neben 1 Mol Schwefelsäure 2 Mole Chlorwasserstoff entstanden sind, werden zur Neutralisation (Phenolphthalein) 4 Mole Natronlauge erforderlich sein:



Dampft man nun mit 2 Molen Schwefelsäure (den zur Neutralisation verbrauchten 4 Molen Natronlauge genau entsprechend) ein, so vollzieht sich die Umsetzung:



Die Titration des Bisulfats entspricht daher der ursprünglich vorhandenen Schwefelsäure. Für 1 Atom Schwefel der Substanz kommen 2 Mole Natriumbisulfat zu Titration.

¹ CARIUS-PREGL: Diesem Verfahren liegen ebenso wie der Halogenbestimmung die Versuche von F. EMICH und J. DONAU zugrunde: M. 30, 754 (1909).

² FRIEDRICH, A. u. O. WATZLAWECK: Z. analyt. Chem. 89, 401 (1932).

b) Die Perlenrohrmethode von F. PREGL.

1. Der Mikro-NEUBAUER-Tiegel.

Die Bariumsulfatniederschläge werden im Mikrotiegel aus Platin der Firma C. Heraeus gesammelt und gewogen. Zu dem Mikrotiegel gehört ein Deckel und eine Bodenkappe. Der Tiegel ist 14 mm hoch, hat einen oberen Durchmesser von 12 mm und einen unteren von 10 mm. Die Filterschicht besteht aus einem festgepreßten Platin-Iridium-Schwamm, der bei verhältnismäßig hoher Filtriergeschwindigkeit selbst in der Kälte gefälltes Bariumsulfat quantitativ zurückhält.

Mitunter werden Tiegel mit übermäßig dichter Filterschicht geliefert, so daß das Filtrieren zu lange Zeit erfordert. Sorgfältige Untersuchungen haben ergeben, daß ein korrekt funktionierender Mikro-NEUBAUER-Tiegel im Mittel 4 ccm Filtrat in der Minute beim Saugen mit dem Munde liefern soll. Vor jeder Bestimmung wischt man den Bariumsulfatniederschlag mit einem auf ein Streichholz (nicht Stahldraht) aufgedrehten Wattebäuschchen unter dem Strahl der Wasserleitung aus und wäscht den Tiegel nachher in der Gummimanschette der Saugvorrichtung (S. 145) wiederholt mit Wasser durch. Nur in seltenen Fällen und nach sehr langem Gebrauch wird es notwendig, auch die im Innern der Filterschicht zurückgebliebenen Bariumsulfat-Anteile durch etwas erwärmte konz. Schwefelsäure zu entfernen. Es ist empfehlenswert, in dem so gereinigten Tiegel einen frisch bereiteten Bariumsulfatniederschlag abzusaugen und gründlich zu waschen, um die Poren sicher zu dichten. Es können auch Porzellan-NEUBAUER-Tiegel mit poröser Porzellanschicht der Berliner Porzellan-Manufaktur verwendet werden, aber nur solche, deren äußere Glasur bis über die abgerundete untere Kante reicht. Ist nämlich die untere Tiegelkante und deren Umgebung scharf und unglasiert, so

Abb. 39. Das „Federchen“ ($\frac{1}{3}$ natürliche Größe.)

treten leicht Fehler auf, weil einerseits Tiegelmateriale beim Eindrehen in die Gummimanschette abgeschabt wird und andererseits Gummiteilchen in der rauhen Porzellanwandung festgehalten werden.

2. Das Federchen.

Das Überführen der Bariumsulfatniederschläge aus der Schale in den Tiegel wird mittels des „Federchens“, das in einem dünnen Glasrohr eingekittet ist, durchgeführt. Dieses feine Instrument fertigt man sich am besten nach Abb. 39 selbst an. Ein 2–2,5 mm starkes Glasrohr (äußerer Durchmesser) von 120–150 mm Länge wird an dem einen Ende über der Flamme zugeschmolzen. Zum Einkitten des Federchens „Schnepfenfeder“¹ benutzt man den bei der Kohlenstoff-Wasserstoff-Bestimmung beschriebenen Glaskitt (S. 43), von dem man ein kleines Stück in das offene Ende des Glasrohres klebt und durch Erwärmen auf dem Regenerierungsblock zum Schmelzen bringt. Nun schiebt man unter ständigem Warmhalten die Federspule langsam in das Glasrohr. Nachdem der außen anhaftende Kitt mechanisch entfernt ist, wäscht man das Federchen der Reihe nach kurz in Benzol, Alkohol und ammoniakalischem Seifenwasser durch vorsichtiges Reiben zwischen den Fingern. Zum Schutz gegen Beschädigung wird es in einem Glasrohr, das durch einen Kork verschlossen ist, aufbewahrt.

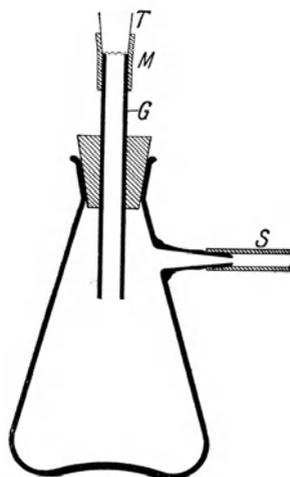


Abb. 40. Vorrichtung zum Absaugen von Bariumsulfat. ($\frac{1}{2}$ natürl. Größe.)

T Mikro-NEUBAUER-Tiegel; *M* Gummimanschette; *G* verschiebbares Glasrohr von 10 mm äußerem Durchmesser; *S* Schlauch 50 cm lang mit Glasmundstück und Quetschhahn am nicht gezeichneten Ende.

3. Die Filtriervorrichtungen.

Zum Sammeln des Bariumsulfatniederschlags dient die Absaugvorrichtung, die auch zur Halogenbestimmung benutzt wird, wobei der Tiegel *T* in die Gummimanschette *M* (Abb. 40) eingesetzt wird. Da das Filtrieren nur bei geringer Druckdifferenz vor sich gehen soll, wird das Evakuieren des Absaugkolbens durch Saugen mit dem Munde vermittelt eines 50–60 cm langen Schlauches, der mit einem Quetschhahn versehen ist, vorgenommen. Bei einiger Übung kann das Filtrieren auch an der Pumpe ausgeführt werden. Dazu wird in den Druckschlauch zwischen Saugkolben und Pumpe ein Glashahn

¹ Sie zeichnet sich einerseits durch große Steifheit und Widerstandsfähigkeit und andererseits durch eine Form aus, die keiner nachträglichen Korrektur mit der Schere bedarf.

eingesetzt, in dessen Hahnspindel wie beim Zwischenstück der Stickstoffbestimmung (S. 95) feine Rinnen eingeritzt werden. Von der Regulierung mit Quetschhahn ist abzuraten, denn es kommt leicht zu einem plötzlichen Anspringen des Vakuums.

4. Die automatische Filtriervorrichtung nach O. WINTERSTEINER¹.

Mit dieser Vorrichtung werden die Bariumsulfatniederschläge durch einen englumigen (0,8 mm) Heber in den Platintiegel gebracht.

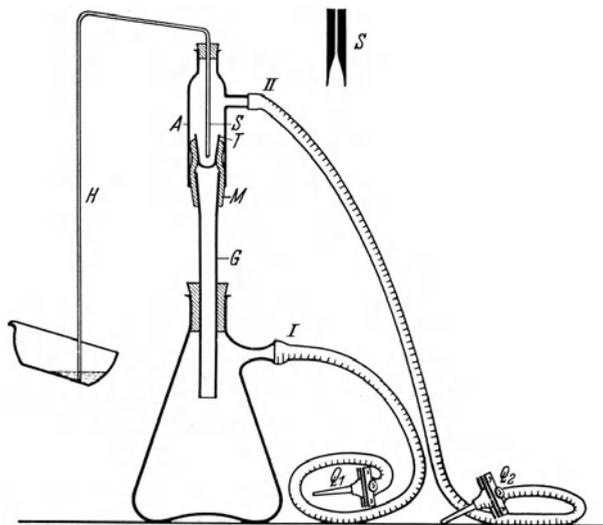


Abb. 41. Absaugvorrichtung zum automatischen Absaugen von Bariumsulfat nach O. WINTERSTEINER. (Buchstabenerklärung im Text.)

Abb. 41 stellt die Absaugvorrichtung in der Form vor, die sich am besten bewährt hat. Auf das in einem kleinen Absaugkolben steckende Glasrohr von 12,5 mm äußerem Durchmesser wird in der üblichen Weise der Mikro-NEUBAUER-Tiegel *T* mittels der Kautschukmanschette aufgesetzt. Darüber wird der Glasaufsatz *A* gestülpt, der mit seinem unteren weiten Teile auf die mit Wasser befeuchtete Kautschukmanschette aufgesetzt wird. Durch den oberen verengten Teil ist der kürzere Schenkel des kapillaren Heberrohres so hindurchgesteckt, daß sein erweitertes Ende die Bildung größerer Tropfen gestattet, die in halber Tiegelhöhe austreten sollen. Ein seitlicher Tubus trägt einen etwa 50 cm langen Gummischlauch *II* mit Glasansatz und Quetschhahn *Q*₂, während der seitliche Tubus des Ab-

¹ WINTERSTEINER, O.: Mikrochem. 2, 14 (1924).

saugkolbens *I* in üblicher Weise ebenso ausgestattet wird. Ist die Filterschicht des Tiegels bei Beginn des Versuches noch trocken und saugt man bei *I* an, so überträgt sich das Vakuum durch die Filterschicht in den Glasaufsatz: die bariumsulfathaltige Flüssigkeit wird durch den Heber angesaugt und auf die Filterschicht gebracht. Die Filtration und die automatische Überführung des Niederschlages geht so lange anstandslos vor sich, als die Filterschicht des Mikro-NEUBAUER-Tiegels von etwas Flüssigkeit bedeckt ist. Steigt aber einmal der Druck im Glasaufsatz *A*, so daß nicht mehr genug Flüssigkeit gefördert wird, dann kann sich der verminderte Druck, der im Absaugkolben herrscht, nicht mehr auf den Raum in dem Aufsatz übertragen, weil die nun feuchte Filterschicht einen zu großen Widerstand bietet. Ein vorsichtiges Ansaugen mit dem Munde bei *II*, nach Lüften des Quetschhahnes Q_2 , bringt dann die Förderung der Flüssigkeit mit dem Niederschlag und die Filtration wieder in Gang. Das Ansaugen hat vorsichtig zu erfolgen, weil nur so viel Flüssigkeit auf die Filterschicht gelangen darf, als gleichzeitig durchfiltriert. Saugt man zu stark an, so besteht die Gefahr, daß die Flüssigkeit über den Rand des Tiegels läuft und die Bestimmung infolge Verlustes von Niederschlag verlorenght. Ist der Inhalt des Schälchens auf die Filterschicht gebracht, so wäscht man das Schälchen mit salzsaurem Wasser, ohne die Filtration zu unterbrechen. Durch abwechselnde Anwendung von Alkohol und salzsaurem Wasser in der üblichen Weise gelingt es, auch die letzten Niederschlagsreste aus dem Schälchen auf die Filterschicht überzuführen. Zuletzt öffnet man Q_2 , entfernt den Glasaufsatz, aus diesem das Heberrohr und spült über dem Tiegel das kürzere Ende des Heberrohres noch tüchtig ab.

c) Die Ausführung.

1. Die Verbrennung und die Fällung des Bariumsulfats.

Die Verbrennung wird im Perlen- oder Spiralrohr wie bei der Chlor- und Brombestimmung nach F. PREGL ausgeführt. Es werden daher nur die wesentlichen Unterschiede beschrieben.

Die Substanzeinwaage soll 4—7 mg betragen. Zur Benetzung der Perlen (Spirale) werden 10 ccm *verdünntes Perhydrol*, das man sich in einem Meßzylinder aus 2 ccm Perhydrol (säurefrei) und 8 ccm Wasser herstellt, durch den Schnabel des Rohres aufgesaugt. Dann läßt man die Lösung durch den Schnabel in ein ERLLENMEYER-

Kölbchen abfließen und bewahrt sie dort für weitere Bestimmungen am selben Tage auf. Man legt hierauf das Rohr auf das Verbrennungsgestell und schiebt über das spitze Ende ein reines Reagensglas. Nach dem Beschicken des Rohres mit der Substanz stellt man die Blasengeschwindigkeit des Sauerstoffes auf 3 ccm in der Minute ein und führt die Verbrennung wie die Halogenbestimmung nach S. 124 durch. Das Vorrücken des beweglichen Brenners ist vorsichtig zu bewerkstelligen, weil die Absorption des Schwefeltrioxyds in wäßrigen Lösungen eine längere Berührungsdauer mit diesen erfordert, wenn sie vollständig sein soll. Zur Verbrennung werden 30—40 Minuten benötigt. Bei Substanzen von ganz geringem Schwefelgehalt wird mit entsprechend größeren Einwaagen gearbeitet. Die Verbrennung muß dann auf 1 Stunde oder noch mehr ausgedehnt werden.

Das im Sauerstoffstrom erkaltete Rohr wird nach dem Entfernen des Schiffchens und der Platinkontaktsterne wie bei der Halogenbestimmung schräg eingespannt und unter das Schnabelende eine Glasschale aus Jenaer Geräteglas¹ von 7 cm Durchmesser oder eine Platinschale gebracht, in der die Absorptionslösung und die Waschwässer gesammelt werden.

Aus einer Spritzflasche bringt man durch die Mündung des Rohres soviel *salzsäurehaltiges Wasser* (1 ccm konz. Salzsäure in 100 ccm Wasser), daß der ganze Spiralgang oder die Perlenschicht mit der Flüssigkeit gefüllt ist. Ist das Spülwasser durch den Schnabel abgelaufen, wird das Ausspülen auf gleiche Weise zweimal wiederholt und zum Schluß noch das Reagensglas, das über den Schnabel des Rohres gezogen war, ausgespült.

Zu den in der Schale vereinigten Waschwässern werden nun 1—2 Krystalle *Bariumchlorid* (etwa 20 mg) gebracht; die Lösung wird auf dem Wasserbad mit einem Uhrglas (konvexe Fläche nach unten) bedeckt und eingedampft. Zuerst beobachtet man die Zersetzung des Perhydrols und während dieser Zeit beginnt auch schon die Ausscheidung des Bariumsulfates.

Für das folgende Abfiltrieren ist es wünschenswert, einen möglichst grobkristallinen Niederschlag zu erhalten. Man verdampft daher bis zur Trockne, nimmt den Rückstand in wenig Wasser auf und filtriert erst dann ab.

¹ Glasschalen aus gewöhnlichem Glas müssen einige Stunden ausgedämpft werden, da besonders bei neuen Schalen zu hohe Schwefelwerte erhalten wurden, die auf Ausscheidung von Kieselsäure beruhen.

2. Das Wägen des Tiegels.

Während die Lösung auf dem Wasserbad eingeengt wird, setzt man den vom Bariumsulfatniederschlag der vorherigen Bestimmung nach S. 144 befreiten Tiegel (Bodenkappe abnehmen) in die befeuchtete Kautschukmanschette der Filtriervorrichtung (Abb. 40) so ein, daß er auf der Glasröhre *G* aufsteht, und wäscht ihn gut mit destilliertem und salzsäurehaltigem Wasser durch; nimmt ihn dann mit drei Fingern aus der Manschette, setzt die Bodenkappe und den Deckel auf und stellt ihn am besten auf einen großen Platindeckel von etwa 30 mm Durchmesser, der auf einem Quarzdreieck liegt. Man heizt zuerst mit schwacher Flamme, wobei häufig ein „Herumtanzen“ des Tiegels infolge der Dampfentwicklung zwischen diesem und der Bodenkappe zu beobachten ist. Sobald der Tiegel trocken ist, wird er mit kräftiger Flamme 3 Minuten auf Rotglut erhitzt. Um auch den Deckel zum Glühen zu bringen, erfaßt man ihn mit der Platinspitzenpinzette und hält ihn kurz in die Flamme. Dann wird die Flamme weggezogen, der Tiegel, der auf mindestens 150° abgekühlt ist, mit der Platinspitzenpinzette auf einen dicht daneben gehaltenen Kupferblock gestellt und auf diesem im Mikroexsiccator neben die Waage gebracht.

Die vor der Wägung notwendige Wartezeit kann dadurch abgekürzt werden, daß man nach einigen Minuten die Abkühlung durch Übertragen des Tiegels auf einen zweiten Kupferblock beschleunigt. Wenn man diesen Handgriff vornimmt, kann der Tiegel 10 Minuten nach dem Glühen gewogen werden¹. Zum Übertragen des Tiegels auf die Waagschale dient eine Platinspitzenpinzette, mit der man ihn in der Mitte ohne starken Druck erfaßt.

3. Das Filtrieren.

Den leeren, gewogenen Tiegel setzt man wieder auf den Kupferblock im Exsiccator und trägt ihn zur Absaugvorrichtung. Für das Filtrieren werden Deckel und Kappe abgenommen, auf den Kupferblock gelegt und der Tiegel in die mit Wasser benetzte Gummimanschette der Filtriervorrichtung geschoben. Der Bariumsulfatniederschlag hat sich inzwischen am Boden der Schale abgesetzt. Um ihn in den Tiegel zu bringen, erfaßt man die Schale mit der linken Hand und läßt, ohne den Niederschlag darin aufzurühren, die klare Lösung an dem Federchen entlang, das man dabei

¹ Der Tiegel wird immer mit Deckel und Kappe gewogen.

vertikal über die Mitte des Tiegels hält, in den Tiegel fließen, bis er fast voll ist. Man saugt jetzt mit dem Mund oder der Pumpe (S. 145) an und gießt erst, wenn fast alles durchgelaufen ist, neue Lösung nach.

Bei diesen immerhin heiklen Operationen ist es von Vorteil, 1. den Schnabel der Schale am äußeren Rand mit dem Finger schwach zu fetten; 2. während des Aufgießens beide Ellbogen fest an den Körper gedrückt zu halten, damit man den Schalenrand und das Federchen stets über der Mitte der Tiegelöffnung in Berührung halten kann und 3. mit der Spitze des Federchens das Flüssigkeitsniveau im Tiegel nicht zu berühren, weil der schon im Tiegel befindliche Niederschlag am Federchen wieder in die Höhe kriechen kann.

Nachdem so die überstehende Flüssigkeit abgegossen worden ist, spritzt man in dünnem Strahl, an den Rändern beginnend, die Schale mit dem *salzsäurehaltigen Wasser* (1—2 ccm) ab, rührt mit der Spitze des Federchens den Niederschlag auf und füllt ihn sofort in den leeren Tiegel über. Nach neuerlichem Abspritzen der Innenfläche der Schale reibt man diese mit dem Federchen allseits vom Rande gegen das Zentrum zu ab und gießt wieder in den leer gelaufenen Tiegel. Nun spritzt man mit feinem Strahl in einem Zug die ganze innere Peripherie der Schale mit Alkohol ab und führt die gesammelte Flüssigkeit wieder mit Hilfe des Federchens in den Tiegel. Darauf wiederholt man das Abspritzen des Innenrandes mit einem feinen Wasserstrahl und unterstützt die Loslösung der letzten kaum sichtbaren Niederschlagsteilchen durch Reiben mit dem Federchen. Die geschilderte abwechselnde Reinigung der Schale mit Alkohol und Wasser wiederholt man mindestens noch einmal. Bei einiger Übung wird man schon nach zweimaliger Ausnützung der Oberflächenspannung zwischen Alkohol und Wasser die letzten Niederschlagsreste aus der Schale herausgebracht haben. Der Anfänger wird dazu etwas längere Zeit gebrauchen. Immer hat als letzte Waschflüssigkeit das Wasser zu gelten; bleibt nämlich der Niederschlag und die Filterschicht alkoholflecht, so kann es beim folgenden Erwärmen zu heftigem Verspritzen des Niederschlages und unter Umständen sogar zu einer Schädigung der Filterschicht kommen.

Das Absaugen des Bariumsulfatniederschlags nach O. WINTERSTEINER ist auf S. 146 beschrieben. Am Ende beider Absaugverfahren, die der Wahl jedes einzelnen überlassen sind, wird der

Tiegel noch zweimal mit salzsaurem Wasser gewaschen, Deckel und Kappe aufgesetzt, nach S. 149 geglüht und abgekühlt.

Zur Entfernung von etwa im Bariumsulfat eingeschlossenem Bariumchlorid wird der Tiegel nach dem Glühen noch einmal in die angefeuchtete Gummimanschette gesteckt und mit salzsäurehaltigem Wasser gefüllt. Nachdem dieses durchgesaugt ist, wird noch zweimal mit salzsäurehaltigem Wasser gewaschen, der Deckel und die Bodenkappe aufgesetzt, geglüht und wie oben auf 0,005 mg genau gewogen. Zur Sicherheit ist es empfehlenswert, den Tiegel nochmals zu waschen, zu glühen und zu wägen. In der Regel bedingt dies nur noch einen Gewichtsverlust von 0,000—0,005 mg, bei Verwendung größerer Mengen Waschwasser höchstens von 0,01 mg.

1 mg Schwefel entspricht 7,281 mg BaSO₄.

4. Berechnung.

$$\log \% S = \log \text{mg BaSO}_4 + \log F + (1 - \log \text{Einwaage})$$

$$F = 0,1373 \quad \log F = 13782$$

Beispiel: 3,876 mg Sulfonal: 7,49 mg BaSO₄
 6,185 mg „ : 12,745 mg „
 C₇H₁₆O₄S₂ (228,24) Ber. S = 28,09 %, Gef. S = 28,14 %, 28,31 %.

d) Die Bestimmung des Schwefels nach dem Prinzip von CARIUS.

Nach F. PREGL und M. DE CRINIS¹ kommen, wenn die organische Substanz mit konz. Salpetersäure ohne Zusatz von Bariumchlorid zerstört wird, beim Öffnen der Mikrobombe leicht Schwefelverluste vor. Wird bei Anwesenheit von Bariumchlorid (10—20 mg pulverisiert²) mit konz. Salpetersäure 5 Stunden auf 280° bis 300° erhitzt, so treten ebenfalls oft Störungen auf, auch bei Verwendung von Bombenröhren aus hochwertigem Glas. Als Ursache der Bariumsulfatverluste wurde das in die Glaswand „eingebrannte“ Bariumsulfat erkannt, das auch durch vorsichtiges Reiben mit einem Federchen oder einer Gummifahne nicht mehr entfernt werden konnte.

Auch auf fehlerhafte zu hohe Werte, die durch Ausscheidung von Kieselsäure aus dem Glas zustande kommen, hat schon F. PREGL³

¹ PREGL, F. u. M. DE CRINIS: 3. Auflage dieses Buches, S. 165.

² Um Einschlüsse von BaCl₂ zu vermeiden.

³ PREGL, F.: 3. Auflage dieses Buches, S. 153.

aufmerksam gemacht. Er konnte Kieselsäure schon beim Einengen einer Bariumchloridlösung in einer Glasschale nachweisen. Beim Aufschluß in der Bombe sind die Bedingungen, auch bei Verwendung guter Gläser, für die Ausscheidung von Kieselsäure natürlich noch günstiger.

So verläßlich in der Regel (nicht ohne Ausnahme!) Chlor und Brom nach der Mikro-CARIUS-Methode zu bestimmen sind, so leicht treten bei der Schwefelbestimmung Störungen auf, wenn nicht folgende Bedingungen eingehalten werden¹: 1. hat man stets neue (ungebrauchte) Bombenrohre aus Jenaer Glas (roter Strich) zu verwenden, 2. soll die Temperatur von 270° nicht überschritten werden und 3. ist ein zu großer Bariumchloridzusatz (mehr als 15 mg) zu vermeiden.

Aus der nach J. UNTERZAUCHER (S. 131) geöffneten Bombe spült man den Niederschlag mit salzsäurehaltigem Wasser quantitativ in eine sorgfältig gereinigte Krystallisierschale und behandelt ihn nach S. 148 weiter.

e) Die maßanalytische Bestimmung des Schwefels.

1. Für stickstoff- und halogenfreie Substanzen nach F. PREGL.

Die Substanzen werden im Perlenrohr wie bei der gravimetrischen Schwefelbestimmung (S. 147) verbrannt und die Verbrennungsprodukte in einer Perhydrollösung (Perhydrol : Wasser = 1 : 5), die mit n/100-Lauge (Methylrot) auf „kanariengelb“ neutralisiert wurde, absorbiert.

Nach der Verbrennung spült man das Rohr nach S. 148 mit destilliertem Wasser aus, sammelt die Waschwässer in einem weithalsigen Quarzkolben von 100 ccm Inhalt, bringt mit einem Glasfaden einen kleinen Tropfen Methylrot zur Lösung und titriert die gebildete Schwefelsäure mit n/100-Lauge auf „kanariengelb“. Dabei hat man zu berücksichtigen, daß „Nachrötung“ eintritt; demnach ist der Bürettenstand erst dann abzulesen, wenn der kanariengelbe Farbton nach Zugabe des letzten Tropfens noch 2 Minuten bestehen bleibt.

1 ccm n/100-Natronlauge entspricht 0,1603 mg Schwefel

$\log \% S = \log \text{ccm n/100-NaOH} + \log F + (1 - \log \text{Einwaage})$

$F = 0,1603 \quad \log F = 20493$

¹ Nach privater Mitteilung des Herrn Dr. J. UNTERZAUCHER.

Diese Methode ermöglicht es, den Schwefel genau und schnell zu bestimmen. Sie ist bei Abwesenheit von Stickstoff und Halogenen der gravimetrischen Bestimmung vorzuziehen.

2. Für Substanzen, die gleichzeitig Stickstoff, Chlor und Brom enthalten, nach A. FRIEDRICH und O. WATZLAWECK¹.

Die Ausführung der Bestimmung. Das Verbrennen der Substanz erfolgt, wie bei der maßanalytischen Schwefelbestimmung nach F. PREGL beschrieben wurde, im Perlenrohr; die Absorptionslösung und die Waschwässer werden in einer Platin- oder Quarzschale gesammelt. Als Quarzschalen kommen nur vollkommen klare und durchsichtige sog. „Bergkrystallschalen“ zur Verwendung.

Die Lösung versetzt man mit einem Tropfen *Phenolphthalein* und läßt unter Umrühren mit einem Glasstab aus einer Bürette *n/50-Lauge* bis zur *deutlichen Rotfärbung* zufließen. Man liest die benötigte Menge Lauge genau ab und bringt die Schale so auf ein Wasserbad, daß sie etwa bis zur Hälfte hineinragt. Inzwischen füllt man die Bürette auf und reinigt das Perlenrohr für die nächste Bestimmung.

Nach 20—30 Minuten nimmt man die eingeeengte Natriumsulfatlösung vom Wasserbad und läßt aus einer Bürette genau soviel *n/50-Schwefelsäure*, wie vorher *n/50-Lauge* zufließen (Faktor berücksichtigen). Sollte der Schaleninhalt schon bis zur Trockne eingedampft gewesen sein, so hat dies keinen fehlerhaften Einfluß auf das Ergebnis.

Die Lösung wird nach Zusatz der Schwefelsäure mit einem Glasstab gut gerührt (Glasstab abspülen!), wieder auf das Wasserbad gebracht und bis zur Trockne eingedampft. Dann nimmt man den Rückstand in wenig Wasser auf, das man in dünnem Strahl entlang des Schalenrandes aus einer Spritzflasche zugibt und verdampft neuerdings vollständig. Man spritzt hierauf ein zweites Mal Wasser zur Salzkruste und läßt nach dem Eindampfen den Rückstand durch 45 Minuten auf dem siedenden Wasserbad stehen. Das dreimalige Verdampfen zur Trockne ist unerlässlich, denn erst dies ermöglicht das Verdampfen der flüchtigen Säuren und bewirkt erst den vollständigen Übergang der ursprünglich vorhandenen Schwefelsäure in Natriumbisulfat, das titriert werden soll.

¹ FRIEDRICH, A. u. O. WATZLAWECK: Z. analyt. Chem. 89, 401 (1932).

Für die Titration wird der Rückstand in 5—8 ccm heißem Wasser aufgenommen, mit Methylrot versetzt und mit $n/50$ -Natronlauge auf den ersten gelben Farbton titriert; hierauf stellt man die Schale für einige Minuten auf das Wasserbad und titriert noch heiß auf „kanariengelb“.

Die Kontrolltitration. Da man in der praktischen Anwendung dieser Methode auf Chlor, Brom und Stickstoff enthaltende Substanzen nie die Gewißheit hat, ob bei der Bisulfattitration alle flüchtigen Säuren restlos entfernt waren, hat zur Sicherheit jeder ersten Bestimmung eine Kontrolltitration zu folgen. Erweist sich diese als überflüssig, so kann man sie bei weiteren Analysen derselben oder ähnlicher Substanzen unterlassen.

Man berechnet den gesamten Laugeverbrauch des Hauptversuches (Neutralisation + Bisulfattitration) und läßt die dieser Summe äquivalente Menge $n/50$ -Schwefelsäure zum austitrierten Schaleninhalt (Natriumsulfat) zufließen. Man dampft auf dem Wasserbad zur Trockne ein, nimmt den Rückstand wie beim Hauptversuch zweimal auf, läßt ihn zuletzt wieder 45 Minuten auf dem Wasserbad und titriert dann wie oben mit $n/50$ -Lauge. Da jetzt beim Eindampfen der ganze Rückstand Bisulfat wird¹, muß bei Abwesenheit flüchtiger Säuren im Hauptversuch die ganze zum Kontrollversuch zugesetzte Schwefelsäure zurücktitriert werden. Wurden im Kontrollversuch noch flüchtige Säurereste verdrängt, so wird entsprechend weniger Schwefelsäure zurücktitriert. Diese Differenz ist von der Bisulfattitration in Abzug zu bringen.

1 ccm $n/50$ -Natronlauge entspricht 0,3206 mg Schwefel.

Für die Berechnung gilt die Gleichung:

$$\log \% S = \log \text{ccm } n/50\text{-Lauge} + \log F + (1 - \log \text{Einwaage})$$

$$F = 0,3206 \quad \log F = 50596.$$

Jodhaltige Substanzen können nach dieser Methode nicht titriert werden, da bei Anwesenheit von Jod zu tiefe Werte erhalten werden. Für eine Analyse werden 3—4 Stunden benötigt. Die Genauigkeit beträgt $\pm 0,2\%$.

Erfahrung aus der Praxis. Von den verschiedenen gewichts- und maßanalytischen Schwefelmethode sind mit der gravimetrischen Perlenrohrmethode von F. PREGL am Kaiser-Wilhelm-Institut immer ausgezeichnete Ergebnisse erhalten worden. Anfangs verwendeten

¹ Also nicht mehr ein Gemisch von Sulfat und Bisulfat wie im Hauptversuch.

wir einfache, selbstangefertigte Platinsterner, wobei sich mitunter zu tiefe Schwefelwerte ergaben, die auf unvollständige Oxydation zurückzuführen waren. Seit wir die Platinkontaktsterne der Firma C. Heraeus (Abb. 30) benutzen, ist diese Fehlerquelle nie mehr aufgetreten. Besonders bei Substanzen unbekannter Konstitution ist das gravimetrische Verfahren der Verbrennung im Perlenrohr vorzuziehen.

Der Schwefelgehalt von Substanzen, die nur Kohlenstoff-Wasserstoff und Sauerstoff enthalten, läßt sich in kürzerer Zeit nach der maßanalytischen Perlenrohrmethode von F. PREGL mit gleicher Sicherheit bestimmen.

Die Bisulfattitration nach A. FRIEDRICH und O. WATZLAWECK ist naturgemäß zeitraubender, steht aber den genannten Verfahren an Genauigkeit nicht nach und ist für die mikroanalytische Schulung sehr zu empfehlen. Im wissenschaftlichen Betrieb des Mikrolaboratoriums, wo wir mit der Anwesenheit der verschiedensten Elemente rechnen müssen, geben wir der generellen, gravimetrischen Perlenrohrmethode den Vorzug.

f) Gleichzeitige Bestimmung von Halogen und Schwefel nach A. FRIEDRICH¹.

Die organische Substanz wird im Bombenrohr mit Salpetersäure und einem Krystall Silbernitrat nach CARIUS aufgeschlossen. Das Filtrat des Halogensilberniederschlags und die Waschwässer werden in einem in den Saugkolben gebrachten kurzen Reagensglas gesammelt, daraus quantitativ in eine Jenaer Glasschale übergespült und die Schwefelsäure in der Hitze (Wasserbad) mit 2—3 ccm einer 1%igen *Bariumnitrat*lösung gefällt. Die Bariumnitratlösung muß auf Abwesenheit von Halogen mit Silbernitrat geprüft sein. Sollte sie nicht frei von Halogen sein, so fällt man dieses in der Wärme mit etwas Silbernitrat, filtriert und setzt das Filtrat der Lösung in der Schale zu.

Das Filtrieren und Waschen des Bariumsulfatniederschlags nimmt man mit destilliertem (nicht salzsäurehaltigem) Wasser vor. Der Niederschlag wird nach S. 149 filtriert und gewogen. Die Methode gibt zufriedenstellende Resultate.

¹ FRIEDRICH, A.: Die Praxis der quantitativen organischen Mikroanalyse, S. 109.

VI. Die Phosphorbestimmung nach H. LIEB¹.

a) Prinzip der Methode.

Es gibt viele Methoden, die kleine Mengen von Phosphor als Phosphorsäure gravimetrisch, maßanalytisch, colorimetrisch und nephelometrisch sehr genau zu bestimmen ermöglichen. Es sei hier diejenige Methode beschrieben, die sich für die Analyse krystallisierter organischer Verbindungen am besten bewährt hat.

Die organische Substanz wird entweder in einer Soda-Salpeterschmelze oder durch Kochen mit einem Schwefel-Salpetersäure-Gemisch zerstört, wobei der Phosphor zu Phosphorsäure oxydiert wird. Mit dem Ammoniummolybdatreagens nach N. v. LORENZ² wird die Phosphorsäure quantitativ gefällt und als Phosphor-ammoniummolybdat ausgewogen oder nach Lösen des Niederschlages in überschüssiger Lauge und nach Auskochen des Ammoniaks durch Zurücktitrieren der unverbrauchten Lauge, maßanalytisch bestimmt.

Eine Analysengenauigkeit von $\pm 0,1\%$ ist leicht zu erreichen, denn der zu wägende Niederschlag ist 63mal so schwer wie der darin enthaltene Phosphor oder 30mal schwerer als Phosphorpentoxid.

Die Herstellung der Reagenzien und die Fällungsbedingungen sind genauestens einzuhalten, denn nur für die angegebene Arbeitsweise gilt der von N. v. LORENZ², H. LIEB¹ und R. KUHN³ empirisch ermittelte Faktor.

Bei der Titration entfallen nach der Reaktionsgleichung von P. IVERSEN⁴ auf 1 Atom Phosphor 28 Äquivalente Lauge.

b) Die Reagenzien.

Sulfat-Molybdän-Reagens. In einem 1 Liter-Meßkolben löst man 50 g Ammoniumsulfat in 500 ccm Salpetersäure ($d = 1,36$). Ferner löst man in einem Becherglas 150 g zerkleinertes Ammoniummolybdat in 400 ccm siedend heißem Wasser. Nach dem Erkalten gießt man unter ständigem Schütteln die Molybdänlösung langsam in dünnem Strahl zur Ammoniumsulfatlösung und füllt schließlich mit Wasser bis zur Marke auf. Nach 3 Tagen wird die Lösung durch

¹ LIEB, H.: 3. Auflage dieses Buches, S. 167; H. LIEB u. O. WINTERSTEINER: Mikrochem. **2**, 78 (1924).

² LORENZ, N. v.: Z. analyt. Chem. **51**, 161 (1912).

³ KUHN, R.: Z. physiol. Chem. **129**, 64 (1923).

⁴ IVERSEN, P.: Biochem. Z. **104**, 23 (1920).

ein gewöhnliches Filter in eine braune Vorratsflasche gegossen und gut verschlossen aufbewahrt. Zur Entnahme dient eine 15 ccm-Pipette.

Verdünnte Salpetersäure (1 : 1).

Schwefelsäurehaltige Salpetersäure. Man gießt 30 ccm Schwefelsäure ($d=1,84$) zu 1 Liter Salpetersäure ($d=1,19-1,21$), die man durch Vermischen von 420 ccm Salpetersäure ($d=1,40$) mit 580 ccm Wasser erhält; 2 ccm-Pipette.

2%ige wäßrige Ammoniumnitratlösung. Reagiert die Lösung nicht schwach sauer, ist sie mit einigen Tropfen Salpetersäure ganz schwach anzusäuern; Spritzflasche.

Reiner Alkohol (95—96%ig); Spritzflasche.

Äther (alkohol- und wasserfrei). 150 ccm Äther sollen bei Zimmertemperatur 1 ccm Wasser klar lösen.

Aceton p. a. Es muß frei von Aldehyden sein.

Reinste pulverisierte *Soda* und *Kaliumnitrat* für das *Soda-Salpeter-Gemisch* (1 : 1).

Zerstört man die Substanz auf nassem Wege, so benötigt man *Schwefelsäure* ($d=1,84$), *Salpetersäure* ($d=1,4$) und *Perhydrol* E. MERCK (absolut säurefrei). Tropfpipetten.

c) Die gravimetrische Bestimmung.

1. Aufschluß in der Soda-Salpeter-Schmelze.

In ein Platinschiffchen wiegt man 2—5 mg Substanz ein und überdeckt sie mit der 5—6fachen Menge des *Soda-Salpeter-Gemisches* 1 : 1, mischt mit einem dünnen Platindraht gut durch und läßt diesen im Schiffchen. Dann bringt man das Schiffchen in ein mit Schwefelchromsäure gereinigtes, etwa 15 cm langes Supremax-Verbrennungsrohr, das an dem einen Ende zu einer weiten Kapillare ausgezogen ist, die rechtwinklig abgebogen wird. Die andere Mündung ist durch einen Gummistopfen zu verschließen, durch den mittels einer verjüngten Kapillare Sauerstoff¹ mit einer Blasengeschwindigkeit von 3—4 ccm in der Minute durchgeleitet wird. Ist der Sauerstoffstrom eingeschaltet, beginnt man, das Rohr vor dem Schiffchen zu erhitzen und rückt allmählich mit der Flamme gegen das Schiffchen vor. Sobald die Hauptreaktion vorüber ist, heizt

¹ R. KUHN (a. a. O.) konnte bei Saccharase-, Peroxydase- und Lipasepräparaten das Verspritzen völlig vermeiden, wenn zuerst im Luftstrom erhitzt wurde und anschließend im Sauerstoffstrom die Kohle verbrannt wurde.

man mit voller, rauschender Flamme unter das Schiffchen und läßt es im Sauerstoffstrom erkalten.

Sodann bringt man das Schiffchen in ein Reagensglas, löst die Schmelze durch Kochen in etwa 5 ccm *verdünnter Salpetersäure* 1 : 1 auf und filtriert durch ein angefeuchtetes Hartfilter in ein mit Chromschwefelsäure sorgfältig gereinigtes weites Reagensglas (100 ccm Inhalt). Kam es bei der Schmelze zum Verspritzen des Gemisches, wird auch in das Rohr heiße verdünnte Salpetersäure 1 : 1 durch die Mündung des schiefgehaltenen Rohres (Kapillare nach oben) gebracht. Ist die Schmelze gelöst, dreht man das Rohr axial um 180° und läßt die klare Lösung durch die Spitze der Kapillare austropfen.

Das erkaltete Filtrat wird mit 2 ccm *schwefelsäurehaltiger Salpetersäure* versetzt und wenn nötig, durch Zusatz von destilliertem Wasser auf 15 ccm (Marke vorher anbringen) ergänzt.

2. Aufschluß mit Schwefel- und Salpetersäure.

In ein mit Chromschwefelsäure gereinigtes, trockenes KJELDAHL-Kölbchen (S. 109) wägt man mit dem Stickstoff-Wägeröhrchen 3—5 mg der Substanz ein, fügt 0,5 ccm *konz. Schwefelsäure* ($d = 1,84$) und 4—5 Tropfen *konz. Salpetersäure* ($d = 1,4$) hinzu und erhitzt entweder auf dem Veraschungsgestell (S. 108) oder mittels einer Holzklammer über einer kleinen Flamme bis die ersten Schwefelsäureschwaden auftreten und wiederholt dies noch zweimal nach Zusatz von Salpetersäure. Ist nach dem Erkalten die Lösung noch nicht klar, bringt man 4—5 Tropfen *Perhydrol* hinzu und erhitzt, bis wieder Schwefelsäureschwaden auftreten. Man wiederholt dies so lange, bis die Lösung vollkommen klar ist, spült sodann den Kolbeninhalt in ein weithalsiges Reagensglas und verfährt weiter wie oben.

Das Fällen. Die nach beiden Veraschungsverfahren erhaltenen Lösungen bringt man in dem weiten Reagensglas in ein kochendes Wasserbad (1 Liter-Becherglas) und filtriert inzwischen — wenn nötig — das *Molybdatreagens*. Zur Fällung nimmt man das Reagensglas aus dem Wasserbad und läßt 15 ccm Reagens in feinem Strahl aus der Pipette in die Mitte der Lösung laufen (nicht an der Wandung zufließen lassen!). Nach 2—3 Minuten schwenkt man tüchtig um und läßt dann zur vollständigen Ausscheidung des Phosphorammoniummolybdats mindestens 6 Stunden stehen. Nach R. KUHN¹

¹ KUHN, R.: Z. physiol. Chem. **129**, 64 (1923).

sind zur quantitativen Abscheidung des Niederschlages bei weniger als 0,5 mg Phosphor 6—18 Stunden und unter 0,05 mg Phosphor bis zu 36 Stunden Stehen erforderlich.

Weiter ist darauf zu achten, daß nach erfolgter Fällung das Reagensglas nicht mehr in das Wasserbad gebracht wird, weil es sonst zur Ausscheidung von freier Molybdänsäure kommt.

Das Filtrieren. Während der Ausscheidung des Niederschlages präpariert man ein neues Filtrerröhrchen (S. 119) in der Absaugvorrichtung (S. 118) oder reinigt ein schon benutztes durch Herauslösen des Phosphorammoniummolybdat-Niederschlages mit Ammoniak. Man wäscht es, gleichgültig, ob ein neues oder schon benutztes Filtrerröhrchen verwendet wird, mit Wasser, heißer verdünnter Salpetersäure und destilliertem Wasser und verdrängt schließlich das Wasser durch zweimaliges Auffüllen mit Alkohol, Äther oder Aceton. Das Filtrerröhrchen wird zuerst mit feuchten Flanell-, dann mit trockenen Rehlederläppchen gereinigt und — ohne es mit der Hand zu berühren (Rehlederläppchen) — in einen leeren Exsiccator gebracht, der kein Trockenmittel enthält. Sodann evakuiert man den Exsiccator an der Wasserstrahlpumpe und läßt das Filtrerröhrchen mindestens $\frac{1}{2}$ Stunde im Vakuum. Ist nach Ablauf dieser Zeit an dem Filtrerröhrchen kein Äther- oder Acetongeruch mehr festzustellen, so ist es für die Wägung bereit.

Unmittelbar bevor man zum Absaugen des Niederschlages schreitet, entnimmt man das Filtrerröhrchen dem Exsiccator und notiert die Zeit, die zwischen der Entnahme und der Wägung verstreicht, was zweckmäßig in 5 Minuten geschehen soll. Nach genau gleicher Zeit hat man später auch die Wägung des Niederschlages durchzuführen.

Der Niederschlag wird mit der auf S. 118 beschriebenen Halogenabsaugvorrichtung in das Filtrerröhrchen gehiebert. Zuerst saugt man die überstehende Flüssigkeit bis auf einen kleinen Rest ab, wäscht den Niederschlag gründlich mit der 2%igen *Ammoniumnitratlösung* und bringt ihn dann erst auf das Filter. Zur Entfernung der letzten Niederschlagsreste spritzt man die Wandung des Reagensglases unter Drehen abwechselnd mit der Ammoniumnitratlösung und *Alkohol* gut ab und füllt schließlich zur Verdrängung des Wassers das Filtrerröhrchen zweimal mit Alkohol und *Äther* oder *Aceton*. Nach dem Wischen und Trocknen wird nun das Filtrerröhrchen wie vorher gewogen. Da das Gewicht des Ammoniumphosphormolybdats zu

dem des darin enthaltenen Phosphor sehr groß ist, genügt es, auch bei geringem Phosphorgehalt der Substanz, die Wägung auf $\pm 0,01$ mg genau vorzunehmen.

3. Berechnung.

Das Gewicht des Ammoniumphosphormolybdats mit dem empirisch ermittelten Faktor $F = 0,014524$ multipliziert, ergibt die Phosphormenge in Milligrammen. $\log F = 16\,209$.

$\log \% P = \log \text{mg Auswaage} + \log F + (1 - \log \text{mg Einwaage})$.

Beispiel: 5,952 mg Diphtaloylphosphorsäureester: 36,08 mg Phosphorammoniummolybdat.

$C_{20}H_{13}PO_4$ (348,1) Ber. P = 8,91 %, Gef. P = 8,81 %.

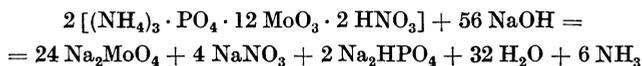
d) Die maßanalytische Bestimmung.

Diese Methode ging aus der alkalimetrischen Phosphorsäurebestimmung in Eisen und Stahl nach BLAIR hervor. Die Arbeitsweise ist zunächst dieselbe wie bei der gravimetrischen Bestimmung; nur nimmt man die Fällung des Niederschlages in einem 100 ccm Jenaer Becherglas vor. Man läßt über Nacht stehen, gießt die überstehende Flüssigkeit durch ein Hartfilter und wäscht den Niederschlag mit wenig eiskaltem 50 %igem Alkohol. Die beim Abgießen auf das Filter gelangten Niederschlagsteilchen werden sorgfältig in das Becherglas zurückgespült.

Zum Niederschlag wird zunächst so lange n/10-Lauge zugegeben, bis er vollständig gelöst ist. Dann fügt man noch das gleiche Volumen n/10-Lauge hinzu und kocht zum Austreiben des Ammoniaks mindestens $\frac{1}{2}$ Stunde, bis das Volumen auf etwa 10 ccm zurückgeht.

Die alkalische Lösung versetzt man mit 2–3 Tropfen der 1 %igen Phenolphthaleinlösung (auch Thymolphthalein kann verwendet werden), läßt n/10-Säure bis zur sauren Reaktion (3–5 ccm n/10-Säure im Überschuß) zufließen, kocht 10–15 Sekunden, kühlt ab und titriert auf Rosa (Hellblau) mit Lauge zurück.

Aus dem Laugeverbrauch wird der Phosphorgehalt nach der Reaktionsgleichung von P. IVERSEN¹:



berechnet.

¹ IVERSEN, P.: Biochem. Z. 104, 23 (1920).

Demnach entspricht 1 Atom Phosphor 28 Äquivalenten Lauge. Der Laugeverbrauch ($n/10$) mit dem Faktor $F=0,1107$ multipliziert, ergibt die Phosphormenge in Milligrammen.

$$\log F = 0,4415.$$

In der Regel wird man, obgleich die maßanalytische Methode auch sehr genaue Resultate liefert, doch die gravimetrische bevorzugen¹, da das Auswaschen und Eindampfen langwieriger ist als das Filtrieren und Wägen.

Die Methode von G. EMBDEN² unterscheidet sich von der hier beschriebenen dadurch, daß die Phosphorsäure als Strychninphosphormolybdat gefällt wird. Das Verhältnis Phosphor zu Strychninphosphormolybdat beträgt 1 : 98. Da die Fällung in der Kälte vorgenommen werden kann, nach kurzer Zeit praktisch quantitativ ist und schon nach $\frac{1}{2}$ Stunde filtriert werden kann, eignet sie sich auch sehr für physiologische Untersuchungen, zumal die Gefahr einer Abspaltung freier Phosphorsäure aus organisch gebundener Phosphorsäure in vielen Fällen auf ein Mindestmaß herabgesetzt ist.

Enthält die organische Substanz neben Phosphor noch Arsen, so erhält man durch den Aufschluß ein Gemisch von Phosphorsäure und Arsensäure. Letztere muß vor der Fällung entfernt werden. R. KUHN³ hat eine Mikrotrennung von Phosphor- und Arsensäure ausgearbeitet. Das fünfwertige Arsen wird mit Hydrazin in salzsaurer Lösung reduziert und das Arsenrichlorid in einem langsamen Chlorwasserstoffstrom abdestilliert. Je nachdem man den Phosphor gravimetrisch in salpetersaurer oder nephelometrisch in salzsaurer Lösung bestimmt, wird mit Salpeter- oder Salzsäure eingedampft.

Für andere Mikroverfahren zur Bestimmung des Phosphors wird auf die Sammelreferate von F. FEIGL, R. STREBINGER und H. K. BARRENSCHEEN⁴ verwiesen.

¹ Bei der Bestimmung kleiner Phosphormengen (unter 0,1 mg) bevorzugt R. KUHN die gravimetrische Methode unbedingt.

² EMBDEN, G.: Z. physiol. Chem. **113**, 138 (1921).

³ KUHN, R.: Z. physiol. Chem. **129**, 64 (1923).

⁴ FEIGL, F., R. STREBINGER u. H. K. BARRENSCHEEN: Mikrochem. **7**, 116 (1929).

e) Gleichzeitige Bestimmung von Barium und Phosphor¹.

In Bariumsalzen organischer Phosphorsäureester kann das Barium nicht nach S. 168 durch Abrauchen mit Schwefelsäure bestimmt werden. Nach folgendem Analysengang läßt sich in einer Einwaage das Barium und der Phosphor mit der erforderlichen Genauigkeit (0,2%) bestimmen.

Ausführung: In ein sorgfältig gereinigtes und trockenes KJELDAHL-Kölbchen werden mit dem Wägeröhrchen mit langem Stiel (S. 96) 2—5 mg Substanz eingewogen und mit einer Meßpipette 0,5 ccm konz. Schwefelsäure ($d = 1,84$) hinzugefügt. Unter Benützung einer Holzklammer nimmt man die Zerstörung der Substanz über der kleingestellten Flamme eines Bunsenbrenners vor. Für Serienbestimmungen benutzt man zweckmäßig das Veraschungsgestell (S. 108). Hat man den Kölbcheninhalt langsam bis zum Auftreten der Schwefeltrioxydschwaden erhitzt, läßt man abkühlen und fügt aus einer Tropfpipette 5—8 Tropfen *Perhydrol* (S. 122) hinzu. Man erhitzt neuerdings, bis das Perhydrol zerstört ist und Schwefeltrioxydschwaden aus dem Kölbchenhals austreten. Dieser Vorgang wird solange wiederholt, bis die Lösung vollkommen klar ist, was im allgemeinen nach dreimaligem Zusatz von Perhydrol erreicht ist. Das Bariumsulfat ist in der wasserfreien Schwefelsäure gelöst.

Dann stellt man das Kölbchen beiseite, läßt erkalten und spritzt vorsichtig, unter Schütteln, in feinem Strahl 3 ccm destilliertes Wasser längs der Wandung zur Schwefelsäure. Dabei fällt das Bariumsulfat sofort aus. Mit weiteren 3 ccm Wasser spült man schließlich den Kölbcheninhalt quantitativ in eine mit Chromschwefelsäure gereinigte Krystallisierschale aus Jenaer Glas und bedeckt diese mit einem Uhrglas.

Unterdessen wird für das Filtrieren des Bariumsulfats der PLATIN-NEUBAUER-Tiegel (S. 144) gereinigt, geglüht und gewogen. Als Absaugvorrichtung verwendet man hier vorteilhaft einen weithalsigen Absaugkolben, in den man zum Sammeln des Filtrates einen Glaseinsatz bringt. Dieser besteht aus einem weiten Präparatenglas von 20—25 ccm Inhalt. Nachdem man die Absaugvorrichtung gereinigt und mit destilliertem Wasser befeuchtet hat, wird der Tiegel in die Gummimanschette eingesetzt und der Niederschlag nach S. 149 in den Tiegel gebracht. Mit 2 ccm destilliertem Wasser kann das Bariumsulfat ohne Mühe quantitativ in den Tiegel gespült werden.

¹ Nicht veröffentlicht.

Ist der Tiegel leer gesaugt, behebt man den Unterdruck, spritzt etwa 1 ccm Wasser in den Tiegel, um noch die letzten Lösungsreste auszuwaschen und saugt nach 2 Minuten durch.

Nun hebt man den Tiegel etwas aus der Gummimanschette und spritzt den Boden des Tiegels und die Manschette innen mit 1 bis 2 ccm Wasser ab. Mit Bodenkappe und Deckel wird der Tiegel auf einen größeren Platindeckel gestellt und nach S. 150 geglüht und gewogen.

Den Glaseinsatz mit der Lösung und den gesammelten Waschwässern (zusammen 10—11 ccm) hebt man mit Hilfe einer Pinzette aus dem Saugkolben, spült die phosphorsäurehaltige Lösung mit 2—3 ccm Wasser in ein weites Reagensglas und nimmt darin nach Zugabe von 2 ccm schwefelsäurehaltiger Salpetersäure (Endvolumen 15 ccm) die Fällung als Phosphorammoniumolybdat (S. 158) vor.

VII. Die Arsenbestimmung.

a) Gravimetrische Methode von H. LIEB¹.

Die organische Substanz wird entweder in einem Mikrobombenrohr mit Salpetersäure aufgeschlossen oder im KJELDAHL-Kölbchen mit Schwefelsäure und Perhydrol zerstört. Das zu Arsensäure oxydierte Arsen wird mit Magnesiamixtur als Magnesiumammoniumarseniat gefällt und nach dem Glühen als Magnesiumpyroarseniat gewogen.

1. Ausführung der Bestimmung.

a) *Aufschluß in der Bombe.* 5—10 mg Substanz werden mit dem Wägeröhrchen mit langem Stiel (S. 96) in ein mit Chromschwefelsäure gereinigtes Mikrobombenrohr eingewogen; unter Drehen des schief gehaltenen Bombenrohres werden etwa 0,5—1 ccm konz. Salpetersäure aus einer Pipette zugegeben. Die Bombe wird am Gebläse nach S. 130 zugeschmolzen und im Bombenofen je nach der Zersetzlichkeit der Substanz mehrere Stunden auf 250—300° erhitzt. Nach dem Öffnen (S. 130) spült man den Inhalt des Bombenrohres quantitativ mit destilliertem Wasser in eine Glasschale von 30 bis 40 ccm Inhalt und spritzt auch die abgesprengte Spitze sorgfältig ab.

b) *Aufschluß im KJELDAHL-Kölbchen.* Die Substanz wird unter Benutzung des langstieligen Wägeröhrchens (S. 96) auf den Boden

¹ LIEB, H.: ABDERHALDENs Handbuch der biochemischen Arbeitsmethoden, Bd. 1, 3, S. 388. 1921. LIEB, H. u. O. WINTERSTEINER: Mikrochem. 2, 80 (1924).

eines trockenen KJELDAHL-Kölbchens gebracht und mit nur 4 bis 5 Tropfen *verdünnter Schwefelsäure* (30 %ig) und 0,5 ccm *Perhydrol* versetzt. Man erhitzt wie bei der Phosphorbestimmung (S. 158), gegebenenfalls unter neuerlichem Zusatz von *Perhydrol*. Wenn alle Substanz zerstört ist (klare Lösung), was recht verschieden lange dauern kann, spült man die Lösung quantitativ in die Glasschale.

c) *Das Fällern und Wägen.* Die Lösung dampft man in der Glasschale auf einem Wasserbad bis zur Trockne ein und löst den Rückstand in 3—4 ccm *2-n-Ammoniak*. Zur Fällung des Magnesiumammoniumarseniats wird aus einer Pipette 1 ccm *Magnesia-Lösung* (5,5 g krystallisiertes Magnesiumchlorid und 10,5 g Ammoniumchlorid in 100 ccm Wasser) zugegeben. Da der Niederschlag beim Filtrieren Schwierigkeiten bereitet, solange er noch amorph ist, wartet man mindestens 6 Stunden. Nach dieser Zeit ist er krystallin geworden.

Das krystalline Magnesiumammoniumarseniat wird, wie bei der Schwefelbestimmung (S. 150) beschrieben, unter Zuhilfenahme des Federchens in einen Mikro-NEUBAUER-Tiegel (S. 144) filtriert und mit *2-n-Ammoniak* gewaschen. Die letzten Niederschlagsreste werden durch abwechselndes Abspritzen mit der *2-n-Ammoniaklösung* und *Alkohol* in den Tiegel gebracht. Das Filtrieren kann auch mit der automatischen Absaugvorrichtung nach O. WINTERSTEINER (S. 146) vorgenommen werden. Nach dem Auswaschen des Niederschlags nimmt man den Tiegel aus der Gummimanschette, versieht ihn mit dem Deckel und der Schutzkappe und glüht ihn mit rauschender Flamme auf einem größeren Platindeckel. Das so erhaltene Magnesiumpyroarseniat enthält noch Magnesiumsalze eingeschlossen und muß deshalb gründlich mit ganz schwach ammoniakhaltigem Wasser gewaschen werden. Nach erneutem Ausglühen wird der Tiegel auf dem Kupferblock des Handexsiccators zur Waage gebracht und nach 10 Minuten gewogen. Weiteres Auswaschen hat meist eine Gewichtsabnahme von nur 0,01 mg zur Folge. Das Verfahren liefert sehr genaue Werte, die von den theoretischen höchstens um 0,2 % abweichen und eher etwas zu niedrig als zu hoch auszufallen pflegen.

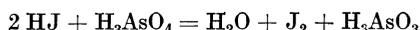
2. Berechnung.

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

$$F = 0,4827 \quad \log F = 68\,368.$$

b) Maßanalytische Methode von O. WINTERSTEINER¹.

Einen wesentlichen Fortschritt stellt die maßanalytische Bestimmung des Arsens dar. Sie wird heute namentlich für Serienbestimmungen allgemein herangezogen werden. Die Oxydation der organischen Substanz gelingt durch nasse Verbrennung in einem KJELDAHL-Kölbchen mit Schwefelsäure, Salpetersäure und Perhydrol in kürzester Zeit. Die gebildete Arsensäure wird in salzsaurer Lösung mit Kaliumjodid zur Reaktion gebracht und das nach der Gleichung



ausgeschiedene Jod mit n/100-Thiosulfat titriert.

1. Reagenzien.

Schwefelsäure (30 %ig); 1 ccm-Pipette.

Salpetersäure ($d = 1,4$); Tropfpipette.

Perhydrol, E. MERCK (absolut säurefrei); Tropfpipette.

Salzsäure (konz.). In einem 100 ccm-ERLENMEYER-Kölbchen mit Schliffstopfen werden etwa 25 ccm konz. Salzsäure zur Entfernung von freiem Chlor und gelöster Luft genau 2 Minuten in mäßigem Sieden gehalten, hernach der Schliffstopfen sofort aufgesetzt und das Kölbchen unter der rinnenden Wasserleitung gekühlt. Die kalte Salzsäure wird zur Entnahme für die Bestimmungen in eine Makrobürette gebracht.

Jodkaliumlösung (4 %ig, 150 ccm). Die Lösung muß farblos sein. Zur Entnahme dient eine 2 ccm-Pipette.

n/100-Thiosulfatlösung. In einen Meßkolben von 250 ccm Inhalt werden 25 ccm gealterte n/10-Thiosulfatlösung gebracht, 2,5 ccm Amylalkohol p. a. zugegeben und mit ausgekochtem Wasser zur Marke aufgefüllt. Die Lösung bewahrt man in einer braunen Flasche auf und bestimmt gegen n/50-Chromsäure² oder gegen Kaliumbijdodat nach 1–2 Tagen den Faktor, wie auf S. 255 genauer beschrieben ist. An Kaliumbijdodat wiegt man in einen Schliff-ERLENMEYER 2,5–3 mg ein, löst in 5 ccm ausgekochtem Wasser und gibt 3 ccm der ausgekochten konz. Salzsäure und 2 ccm der 4%igen Jodkaliumlösung hinzu. Nach 2 Minuten titriert man die Hauptmenge des Jods, verdünnt mit ausgekochtem Wasser auf 20 ccm, setzt Stärke zu und titriert zu Ende.

Stärke wird nach S. 109 hergestellt.

¹ WINTERSTEINER, O.: Mikrochem. 4, 155 (1926).

² Man säuert nicht mit Schwefel-, sondern mit 3 ccm konz. Salzsäure an.

2. Ausführung der Bestimmung.

7—12 mg Substanz werden nach S. 109 in ein trockenes KJELDAHL-Kölbchen eingewogen; etwa an der Wand haftende Substanzteilchen werden mit 1 ccm 30 %iger Schwefelsäure in die Kugel des Kölbchens hinabgespült. Nach Zusatz von 4—5 Tropfen konz. Salpetersäure wird das Kölbchen mittels einer Holzklammer über einer klein gestellten Flamme erhitzt. Für Serienbestimmungen oxydiert man vorteilhaft auf dem Veraschungsgestell, das bei der KJELDAHL-Bestimmung (S. 108) beschrieben ist. Sobald weiße Schwefeltrioxydschwaden auftreten, wird dieser Vorgang nach nochmaligem Zusetzen der gleichen Menge Salpetersäure wiederholt. Schließlich werden noch 5 Tropfen Perhydrol zugegeben. Im allgemeinen wird die Lösung nach dem Erkalten klar bleiben. Bei sehr schwer verbrennlichen Substanzen ist die Perhydrolzugabe solange zu wiederholen, bis die Lösung ganz klar ist.

Nach dem Abkühlen gibt man zur völligen Zersetzung des Wasserstoffperoxyds, besonders aber zur Zerstörung der entstandenen Sulfomonopersäure, zwei- bis dreimal je 1 ccm Wasser zu und verdampft jedesmal bis zum Auftreten der Schwefeltrioxyddämpfe und des „Siederinges“ der Schwefelsäure. Nach neuerlichem Zusatz von 1 ccm Wasser kocht man einmal kurz auf und gießt den Inhalt in ein Pulvergläschen oder besser in ein weithalsiges ERLLENMEYER-Kölbchen mit Schliffstopfen von 100 ccm Inhalt. Zum quantitativen Ausspülen benutzt man 5 ccm der ausgekochten Salzsäure.

Zur Titration fügt man 2 ccm der Kaliumjodidlösung hinzu, schwenkt um und läßt 10 Minuten verschlossen stehen. Das ausgeschiedene Jod titriert man mit $n/100$ -Thiosulfat, das man einer 10-ccm-Mikrobürette mit Glashahn entnimmt. Ist die Lösung nur noch schwach gelb, ergänzt man ihr Volumen mit ausgekochtem Wasser auf 20 ccm (Marke). Dann fügt man 4—5 Tropfen Stärkelösung hinzu und titriert zu Ende. Als Endpunkt gilt ein „schwach rötlicher“ Farbton; Nachbläuen tritt erst nach etwa 5 bis 10 Minuten ein.

Bei jod- (aber auch bei brom-) haltigen Arsenverbindungen werden infolge der Bildung von Jodsäure zu hohe Arsenwerte erhalten. Zur Beseitigung der Jodsäure bringt man nach beendeter Oxydation und Zerstörung der Sulfomonopersäure in das KJELDAHL-Kölbchen 0,3 ccm der 4 %igen Jodkaliumlösung und 1 ccm Wasser und erhitzt, bis alles ausgeschiedene Jod verflüchtigt ist. Anschließend muß man zur Oxydation der teilweise gebildeten

arsenigen Säure noch einmal mit *Perhydrol* bis zum Auftreten der Schwefeltrioxydschwaden erhitzen und zur Zerstörung des *Perhydrols* und der Sulfomonopersäure wiederum zweimal nach Zugabe von je 1 ccm *Wasser* abdampfen.

3. Blindwertbestimmung.

Obgleich nur ausgekochte Lösungen verwendet werden, findet man doch meist einen kleinen Jodüberschuß, der auf die oxydierende Einwirkung des Luftsauerstoffs auf die Reagenzien zurückzuführen ist. Es empfiehlt sich daher, vor jeder Reihe von Bestimmungen mit den zu verwendenden Reagenzien den Blindwert zu bestimmen, wobei man folgendermaßen vorgeht: In ein Reagensglas bringt man 1 ccm der *30%igen Schwefelsäure* und 1 ccm *Wasser*, kocht auf und spült den Inhalt mit 5 ccm der *ausgekochten Salzsäure* in das Titriergefäß, fügt 2 ccm der *4%igen Jodkaliumlösung* hinzu und läßt 10 Minuten verschlossen stehen. Dann füllt man gleich bis zur Marke (20 ccm) mit ausgekochtem Wasser auf, setzt Stärke zu und titriert mit *n/100-Natriumthiosulfat* auf „schwach rötlich“.

Der Thiosulfatverbrauch im Leerversuch schwankt zwischen 0,04—0,08 ccm und ist von dem Thiosulfatverbrauch bei der Analyse abzuziehen.

4. Berechnung.

Nach der angegebenen Reaktionsgleichung scheidet 1 Atom Arsen 2 Atome Jod aus. 1 ccm *n/100-Thiosulfat* entspricht daher 0,3748 mg Arsen.

$$F = 0,3748 \quad \log F = 57380.$$

$\log \% \text{As} = \log \text{ccm } n/100\text{-Thiosulfat} + \log 0,3748 + (1 - \log \text{Einwaage}).$

Beispiel:

9,417 mg Phenylarsinsäure: 9,36 ccm *n/100-Na₂S₂O₃*.

C₆H₅·AsO₃H₂. Ber. As = 37,15%, Gef. As = 37,24%.

Für weitere Verfahren zur Bestimmung des Arsens wird auf das Sammelreferat von K. HELLER, *Mikrochem.* 14, 369 (1934) verwiesen.

VIII. Die Bestimmung der Metalle in organischen Verbindungen. Methoden von F. PREGL.

Es handelt sich hier um die einfachsten Mikromethoden, die sich prinzipiell nicht von den Makroverfahren unterscheiden. Die organischen Metallsalze werden, soweit die Metalle nicht schon nach S. 79

gleichzeitig mit dem Kohlenstoff und Wasserstoff der Substanz bestimmt wurden, in einem Platin- oder Porzellantiegel oder in einem Schiffchen geglüht. Dabei wird je nach den vorliegenden Elementen

a) *nach direktem Glühen* das Metall (Metalloxyd) als Rückstand gewogen,

b) *durch Abrauchen mit Schwefelsäure* das Metall in das Sulfat übergeführt und als solches zur Wägung gebracht.

Die Tiegel mit Deckel haben eine Höhe von etwa 15 mm, bei einem oberen Durchmesser von 12 mm und einem unteren von 10 mm. Man reinigt sie je nach dem von der vorherigen Bestimmung zurückgebliebenen Rückstand mit verdünnter oder konz. Salpetersäure, Schwefelsäure, schmelzendem Kaliumsulfat und Wasser. Den Platintiegel glüht man zum Schutz vor direkter Berührung mit den Flammgasen auf einem größeren Platindeckel (30—40 mm Durchmesser), der auf einem Quarzdreieck ruht. Zum Porzellantiegel wird ein passender Schutztiegel von der Berliner Porzellanmanufaktur mitgeliefert. In diesem wird der Tiegel über freier Flamme erhitzt. Hat man nur kurz zu glühen, so kann auch ohne Schutztiegel gearbeitet werden.

Die Porzellan- und Platinschiffchen sind die gleichen, wie man sie bei der Kohlenstoff-Wasserstoff-Bestimmung verwendet.

a) Die Bestimmung im Tiegel.

1. *Rückstandbestimmung.* Der gereinigte und 5 Minuten lang geglühte Tiegel wird auf dem Kupferblock des Handexsiccators zur Waage gebracht. Platintiegel können nach 5 Minuten, Porzellantiegel nach 20 Minuten gewogen werden. Auch hier bedient man sich vorteilhaft des Wechsels des Kupferblocks, wie bei der Schwefelbestimmung auf S. 149 beschrieben wurde. Der Tiegel mit Deckel wird mit der Platinspitzenpinzette auf die Waagschale gebracht und auf $\pm 0,001$ mg genau gewogen. Auf dem Heft vor der Waage bringt man 2—5 mg Substanz mit einem Mikrospatel in den Tiegel und pinselt ihn dann vorsichtig mit dem Marderhaarpinsel von oben nach unten ab. Zur Einwaage hygroskopischer Substanzen dient das Stickstoffwägeröhrchen mit Schliff (S. 96). Öle werden mit einem Glasfaden auf den Boden des Tiegels gebracht. Man setzt den Deckel wieder auf, stellt den Tiegel nach der Wägung auf den Kupferblock im Handexsiccator und bringt ihn auf den großen Platindeckel oder in den Porzellanschutztiegel.

Zum Veraschen der Substanz wird zuerst der Deckel mit der entleuchteten Flamme eines Bunsenbrenners von oben vorsichtig erhitzt. Sobald die Substanz verkohlt ist, heizt man vorsichtig und allmählich immer stärker werdend von unten an. Nach etwa 5 Minuten wird die Flamme weggestellt, der Deckel abgenommen und, wenn noch Kohle im Tiegel beobachtet wird, 1 Tropfen Salpetersäure ($d = 1,4$) mit einem Glasfaden auf den Rückstand gebracht. Bei sehr resistenten Substanzen muß die Zugabe der Salpetersäure öfter wiederholt werden.

Nun bringt man den Tiegel auf den Kupferblock und wägt ihn wie vorher. Bei schwer veraschbaren Substanzen wird man nach Zusatz von noch einem Tropfen Salpetersäure das Glühen wiederholen und den Tiegel auf Gewichtskonstanz überprüfen.

Auch chlorhaltige Gold- und Platin-Verbindungen können meist bei einiger Vorsicht durch direktes Glühen in einem Platintiegel sehr genau analysiert werden. Man bringt dazu den Tiegel mit der eingewogenen Substanz in einen Platinring

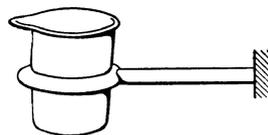


Abb. 42.
Platintiegel in Platindraht-
ring zur Gold-, Silber- und
Platinbestimmung.
(Natürliche Größe.)

und erhitzt zunächst die Substanz vorsichtig mit der normalen Flamme eines Mikrobrenners, wobei sich zuerst die entweichende Salzsäure und dann die Verbrennungsprodukte der organischen Substanz durch den Geruch unschwer erkennen lassen. Hierauf entfernt man den Mikrobrenner und erhitzt den Tiegel mit der eben entleuchteten Flamme des Bunsenbrenners 3 Sekunden auf dunkle Rotglut. Dann hebt man den Deckel mit der Platinspitzenpinzette ab und sieht nach, ob noch Kohle im Tiegel ist; sollte dies der Fall sein, so ist das Glühen mit dem Bunsenbrenner zu wiederholen. Die nach dieser Arbeitsweise erhaltenen Ergebnisse liegen höchstens 0,2% unter der Theorie.

2. *Abrauchen mit Schwefelsäure.* Auf die wie zur Rückstandbestimmung eingewogene Substanz wird aus einer etwa 200 mm langen Kapillare (1–2 mm Durchmesser), die zu einer feinen Spitze ausgezogen ist, 1 Tropfen *verdünnte Schwefelsäure* ($\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 5$) so fallen gelassen, daß die ganze Substanz damit benetzt wird. Nachdem man den Deckel aufgesetzt hat, beginnt man diesen von oben, durch kurzes Berühren (1–2 Sekunden) mit der Flamme eines Bunsenbrenners zu heizen, so daß nach jedem Erhitzen ganz schwache Schwefeltrioxydschwaden entweichen. Ist die Schwefel-

säure abgeraucht, glüht man den Tiegel von unten 3 Minuten mit kräftiger Flamme, um alles Bisulfat in Sulfat überzuführen. Sodann hebt man den Deckel ab und überzeugt sich, ob noch Kohle zurückgeblieben ist. In diesem Falle fügt man einen Tropfen konz. Salpetersäure hinzu und glüht wieder. Dieser Vorgang ist so lange zu wiederholen, bis der Rückstand kohlefrei ist. Dann bringt man noch einen Tropfen Schwefelsäure hinzu und glüht wie vorher. Es ist sehr zu empfehlen, bei jeder Bestimmung zweimal mit Schwefelsäure abzurauchen und auf Gewichtskonstanz zu prüfen.

b) Das Abrauchen im Schiffchen.

Das Abrauchen im Schiffchen führt man in der Mikromuffel (Abb. 43) aus. Diese besteht aus einem Supremaxrohr von 200 mm

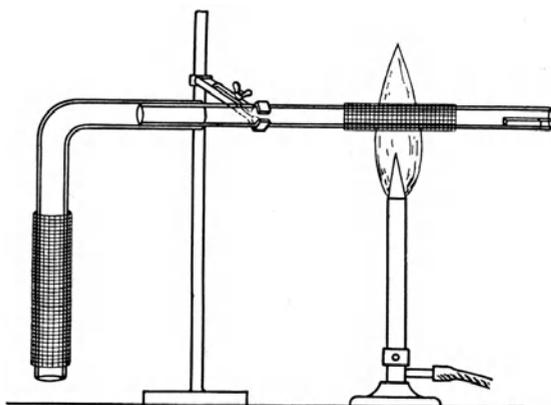


Abb. 43. Mikromuffel. ($\frac{1}{3}$ natürliche Größe.)

Länge und 10 mm äußerem Durchmesser, wozu sich ein altes Verbrennungsrohr gut eignet. Es wird in eine Stativklammer horizontal so hoch über dem Arbeitstisch eingespannt, daß es mit dem heißesten Flammen teil eines darunter gebrachten Bunsenbrenners erhitzt werden kann. Über das eine Rohrende wird der kürzere Schenkel eines

rechtwinklig gebogenen Hartglasrohres von 12–14 mm Innendurchmesser geschoben, am besten mit einer Zwischenlage von Asbestpapier. Der kurze Schenkel des rechtwinklig gebogenen Rohres ist 50 mm und der lange (vertikale) 150 mm lang. Über den vertikalen Schenkel wird eine zweifach gewickelte Drahtnetzrolle von 80 mm Länge geschoben. Mit der Flamme eines schräg befestigten Bunsenbrenners wird diese Drahtnetzrolle erhitzt, wodurch im Innern des Rohres ein aufsteigender Luftstrom entsteht, der durch die Querschnittsverengung am hineingeschobenen horizontalen Rohr an Geschwindigkeit gewinnt. Um diesen Luftstrom gleichmäßig mit einem zweiten Brenner erhitzen zu können, ist über das horizontale Glasrohr eine 50 mm lange Drahtnetzrolle gezogen, die leicht verschiebbar ist.

1. Die Ausführung der Bestimmung.

Auf die in einem Platin- oder Porzellan-Schiffchen eingewogene Substanz läßt man aus einer fein ausgezogenen Kapillare, die vertikal gehalten wird, 1 Tropfen *verdünnte Schwefelsäure* ($\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 5$) frei herabfallen, ohne dabei die Wandung des Schiffchens zu berühren. Dann schiebt man das Schiffchen mit der Platinspitzenpinzette in die offene Mündung des horizontalen Rohres (Abb. 43), bringt die Drahtnetzrolle etwa 30 mm vor das Schiffchen und stellt einen Bunsenbrenner unter die Mitte der Rolle. Man rückt allmählich mit der Rolle und der Flamme näher an die Substanz und beobachtet genau die Reaktion. Bei zu raschem Vorrücken kommt es leicht zum Überkriechen oder Schäumen der Schwefelsäure, was zu Substanzverlusten führen kann. Rückt man mit der Drahtnetzrolle und dem Brenner vorsichtig vor, so sieht man aus der Mündung des Rohres ganz schwache Schwefeltrioxydschwaden austreten. Ist man mit dem Brenner unter dem Schiffchen angelangt, so entfernt man die Rolle und heizt schließlich eine Minute mit voller Flamme unter das Schiffchen, um die primären Sulfate in sekundäre überzuführen. Sollten danach noch Kohleteilchen sichtbar sein, so erfaßt man das Schiffchen mit der Platinspitzenpinzette und glüht es einmal kurz in der rauschenden Flamme, stellt es sodann auf den Kupferblock und wägt das Platinschiffchen nach 5 und das Porzellanschiffchen nach 10 Minuten.

A. MEIXNER und F. KRÖCKER¹ konnten bei einer großen Anzahl von Substanzen, trotz vorsichtiger Verwendung der Mikromuffel, keine brauchbaren Resultate im Schiffchen erzielen, da die Substanzen sich sehr voluminös aufblähten. Sie bedienten sich daher des auf S. 168 beschriebenen Verfahrens (Tiegel) mit gutem Erfolg. Aus demselben Grunde bin auch ich in den letzten Jahren dazu übergegangen, sämtliche Bestimmungen nur noch im Tiegel vorzunehmen. Die Ergebnisse sind ganz ausgezeichnet. Sie weichen selten mehr als $\pm 0,1\%$ von der Theorie ab.

2. Berechnung.

a) Gefunden: Metall.

$$\log \% \text{ Metall} = \log \text{ Auswaage} + (1 - \log \text{ Einwaage}).$$

b) Gefunden: Metalloxyd oder Sulfat.

$$\log \% \text{ Metall} = \log \text{ Auswaage} + \log F^2 + (1 - \log \text{ Einwaage}).$$

¹ MEIXNER, A. u. F. KRÖCKER: Mikrochem. 5, 130 (1927).

² Faktoren S. 321.

Beispiel:

4,584 mg Trimethyl-heptadecabetain-chloroplatinat:
 0,845 mg Pt.
 $2(\text{C}_{20}\text{H}_{41}\text{NO}_2)$, H_2PtCl_6 (1064,6) Ber. Pt = 18,34 %, Gef. Pt = 18,43 %.

c) Weitere Bestimmungsformen der Metalle.

Durch direktes Glühen, wenn nötig unter Zusatz von Salpetersäure, werden bestimmt:

a) Im Platintiegel. Eisen als Fe_2O_3 , Aluminium als Al_2O_3 , Kupfer als CuO , Zinn als SnO_2 , Silizium als SiO_2 und Magnesium als MgO .

b) Im Porzellantiegel. Chrom als Cr_2O_3 , Silber (Ag), Gold (Au) und Platin (Pt).

Hat man öfter Edelmetallsalze zu analysieren, so empfiehlt es sich, einen eigens dafür bestimmten Platintiegel zu verwenden. Der Platintiegel behält sein Gewicht besser bei als der Porzellantiegel und gestattet die Ausführung viel rascher. Sind einige Hundert Milligramme Edelmetalle gesammelt, so reinigt man den Tiegel elektrolytisch von Silber und Gold, indem man ihn als Anode in ein Elektrolysengefäß bringt.

Zur Bestimmung von Kobalt und Nickel empfiehlt A. FRIEDRICH¹, die organische Substanz in einem Porzellanschiffchen im Wasserstoffstrom (Verbrennungsrohr) zu veraschen und die Metalle zur Wägung zu bringen.

Durch Abrauchen mit Schwefelsäure (+ Salpetersäure) werden im Platintiegel in Sulfate übergeführt: Natrium, Kalium, Magnesium, Calcium, Strontium, Barium, Cadmium, Mangan und Blei. Bei organischen Bleisalzen ist unbedingt Salpetersäure zuzugeben, da es zu Schädigungen des Tiegels kommt, wenn elementares Blei ausgeschieden wird. F. PREGL fügt zur Substanz 1 Tropfen konz. Schwefelsäure und fährt mit dem Zugeben von konz. Salpetersäure fort, so lange sich noch der Rückstand dunkel zu färben anschickt.

Lithium wird in der Mikromuffel im Schiffchen mit Schwefelsäure abgeraucht. Da das Sulfat hygroskopisch ist, muß es unter Ausschluß von Feuchtigkeit gewogen werden.

Über weitere Mikrobestimmungen der Metalle siehe F. EMICH, Mikrochemisches Praktikum, 1931 und Lehrbuch der Mikrochemie,

¹ FRIEDRICH, A.: Die Praxis der quantitativen organischen Mikroanalyse, S. 125.

Verlag Bergmann, München, 1926. Überdies wird auf die Sammelreferate der Mikrochemie verwiesen:

| | | | |
|-------------------------------|------------|------------|-----------------|
| Aluminium, Chrom, Eisen: | K. HELLER, | Mikrochem. | 12, 327 (1933), |
| Zinn, Arsen, Antimon, Wismut: | K. HELLER, | „ | 14, 369 (1934), |
| Quecksilber: | F. CUCUEL, | „ | 13, 321 (1933), |
| Kobalt, Nickel, Mangan, Zink: | K. HELLER, | „ | 12, 375 (1933), |
| Nickel, Kobalt: | Z. STARY, | „ | 15, 140 (1934). |

IX. Die Mikroelektrolyse. Methode von F. PREGL.

a) Allgemeines.

Die elektrolytische Bestimmung von Metallen wird man namentlich dann heranziehen, wenn sich das Metall nach den vorher beschriebenen Methoden nicht bestimmen läßt oder nur geringe Mengen in organischem Material vorhanden sind, wie z. B. Kupfer in Gemüsekonserven¹. Die Elektrolyse kann auch zur indirekten Bestimmung der Halogene nebeneinander benützt werden; dazu bestimmt man zuerst die Summe von Halogensilber, löst den Niederschlag in 3–4%iger Cyankaliumlösung und scheidet das Silber elektrolytisch ab. Berechnung siehe Fußnote 1, S. 139.

Die Einhaltung der bekannten Bedingungen, die erfüllt sein müssen, um eine rasche quantitative Abscheidung des Kupfers auf der Kathode zu erzielen, hat sich bei der Abscheidung minimalster Kupfermengen als weit einfacher erwiesen, als von vornherein anzunehmen war; denn anstatt durch einen Rührer kann man die Flüssigkeit durch lebhaftes Sieden in Bewegung halten, wobei die Elektrolyse an und für sich eine wesentliche Beschleunigung erfährt; allerdings darf die Unterbrechung des Stromes erst nach vollständiger Abkühlung erfolgen, um zu verhindern, daß das abgeschiedene Kupfer von der sauerstoffhaltigen verdünnten Schwefelsäure wieder in Lösung gebracht wird.

b) Der Mikroelektrolysenapparat.

(Abb. 44.)

Das *Elektrolysengefäß* besteht aus einem einfachen Reagensglas von 16 mm äußerem Durchmesser und einer Länge von 105 mm, das in einem Hartgummiring durch Metallfedern festgehalten wird. Der Hartgummiring ist durch eine Klemme mit Schraube an dem Stativ befestigt und kann dadurch seitlich und nach oben

¹ Zur Verarbeitung der Gemüse-Konserven vgl. 3. Auflage dieses Buches, S. 193.

verschoben werden. Die Elektroden werden mit ihren umgebogenen Enden in zwei am Hartgummiring angebrachte Quecksilbernapfchen (*Hg*) gehängt, durch die die Stromzuleitung erfolgt.

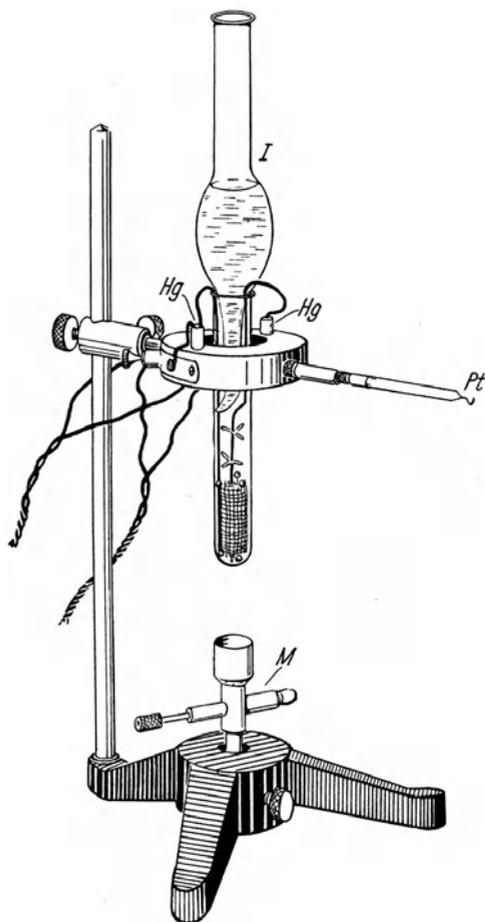


Abb. 44. Apparat zur elektrolytischen Kupfer- und Quecksilberbestimmung. ($\frac{1}{2}$ natürliche Größe.)
I Innenkühler; *Hg* Quecksilbernapfchen; *Pt* Platinhäkchen; *M* Mikrobrenner.

Als *Kathode* dient eine zylindrische Netzelektrode aus Platin (Abb. 45) mit einem Durchmesser von 10 mm und einer Höhe von 30 mm. An diese ist, wie aus der Abbildung hervorgeht, ein starker Platindraht

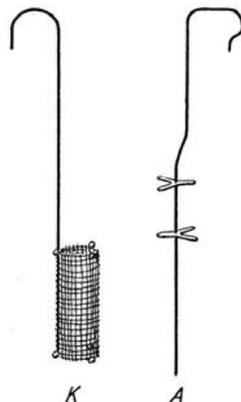


Abb. 45. Platinelektroden.
 ($\frac{1}{2}$ natürliche Größe.)
K Netzelektrode; *A* Anode.

angeschweißt, der über ihr oberes Ende 100 mm hervorragt. Um zu vermeiden, daß die Elektrode beim Herausziehen aus dem Elektrolysengefäß die Wand berührt, sind an dem oberen und unteren Zylinderrand

je drei Hartglastropfen von 1,5 mm Durchmesser angeschmolzen. Es sei bemerkt, daß sich für diesen Zweck sog. Schmelzglas nicht eignet, weil es durch das Kochen während der Elektrolyse merklich in Lösung geht und fälschliche Gewichtsabnahmen verursacht.

Als *Anode* (Abb. 45, *A*) dient ein Platindraht von 130 mm Länge, der der Zeichnung entsprechend abgebogen ist und an zwei

Stellen übereinander zwei Y-förmig gestaltete, angeschmolzene Glasausläufer trägt, die der Anode eine genau axiale Lage innerhalb der Kathode vorschreiben und verhindern, daß sie die Kathode beim Herausziehen berührt. Die beiden Elektroden sollen im Elektrolysengefäß, ohne sich gegenseitig zu berühren, eben Platz finden.

Es hat sich schon bei den ersten Versuchen gezeigt, daß geringe Verluste durch Verspritzen oder auch nur Haftenbleiben von Flüssigkeitströpfchen an der Wand des leeren Teiles des Elektrolysengefäßes verursacht werden. Dieser Übelstand kann sehr leicht dadurch beseitigt werden, daß in die Öffnung des Elektrolysengefäßes ein lose schließender Innenkühler (Abb. 44) gebracht wird, der sich mit seinem seitwärts gewendeten Schnabel an die Innenwand stützt. Er wird aus einem gewöhnlichen Reagensglas angefertigt, das in der Mitte zu einer Kugel aufgeblasen, und dessen geschlossenes Ende zu einem etwa 50 mm langen Schnabel entsprechend der Zeichnung ausgezogen wird. Der Innenkühler kommt mit Wasser gefüllt, nach vorheriger Entfettung seiner äußeren Oberfläche mit Chromschwefelsäure, in geschilderter Weise zur Verwendung.

Als *Stromquelle* benutzt man am besten zwei hintereinander geschaltete 2 Volt-Akkumulatoren.

In den Stromkreis werden 1. ein Schiebewiderstand (6 Ohm), 2. ein Stromwender und 3. ein Voltmeter (bis 10 Volt) eingeschaltet. Die Anordnung ist aus dem Schaltschema (Abb. 46) zu ersehen.

c) Ausführung der elektrolytischen Kupferbestimmung.

Die organische Substanz wird nach A. FRIEDRICH¹ entweder mit *konz. Salpetersäure* im Mikrobombenrohr (auch Makrobombenrohr) nach S. 128 oder im KJELDAHL-Kölbchen (S. 109) mit *konz. Schwefelsäure, konz. Salpetersäure* und *Perhydrol* aufgeschlossen. Die Zerstörung muß immer so beendet werden, daß die Salpetersäure durch Kochen mit Schwefelsäure vollständig ausgetrieben wird (bis zum

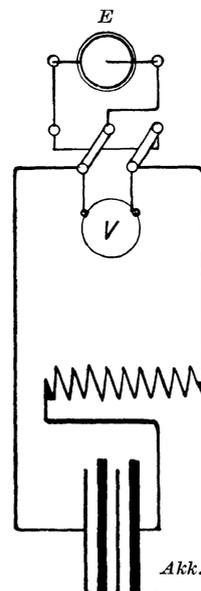


Abb. 46. Schaltschema zur elektrolytischen Kupferbestimmung. E Elektrolysengefäß, V Voltmeter, Akk. Akkumulatoren.

¹ FRIEDRICH, A.: Die Praxis der quantitativen organischen Mikroanalyse, S. 128.

Auftreten der Schwefeltrioxydschwaden). Dann engt man die Schwefelsäure über freier Flamme weitgehendst ein und bläst gleichzeitig Luft in den Kőlbchenhals; verdünnt dann die Schwefelsäure mit Wasser, kocht zur Vertreibung von Nitrosylschwefelsäure und nitroser Gase einige Male tüchtig auf und spült die Lösung quantitativ in das Elektrolysengefäß, das mit heißer Chromschwefelsäure und Wasser gründlich gereinigt wurde. Das Flüssigkeitsvolumen soll nicht mehr als 7 ccm betragen.

Während des Aufschließens bereitet man alles für die Bestimmung vor. Man verbindet die Apparatur nach Abb. 46 so mit der Stromquelle, dem Widerstand und dem Voltmeter, daß nach dem Einsetzen der Elektroden in die Quecksilbernäpfchen der Stromkreis geschlossen ist (Innenkühler mit Chromschwefelsäure reinigen).

Nun wird die Netzelektrode, gleichgültig, ob mit Kupfer beladen oder nicht, der Reihe nach in konz. Salpetersäure, destilliertes Wasser, Alkohol und schließlich in reinen Äther getaucht und etwa 1 m über der Flamme eines Bunsenbrenners kurz (3—5 Sekunden) getrocknet. Die Kontaktstelle der Elektrode wird kurz in der Flamme ausgeglüht, um haftengebliebene Quecksilbertröpfchen zu entfernen.

Zum Auskühlen hängt man die Elektrode an das in den Glasstab eingeschmolzene Platinhäkchen *Pt* des Mikro-Elektrolysenapparates.

Die geringe Wärmekapazität des Platins wie auch sein gutes Wärmeleitungsvermögen gestatten es, die Elektrode schon nach 5 Minuten zu wägen. Sie wird dazu auf die linke Waagschale gestellt, wo sie auf den drei Glaströpfchen ihres unteren Zylinderandes ruht. Nun bringt man die Kathode, hierauf die Anode in das Gefäß und taucht ihre Enden in die entsprechenden Quecksilbernäpfchen. Sodann setzt man in die Öffnung des Elektrolysengefäßes den mit kaltem Wasser gefüllten Innenkühler, wobei darauf zu achten ist, daß sein unterer Schnabel die Gefäßwand berührt, um so ein kontinuierliches Nachfließen der Flüssigkeit zu sichern. Nach erfolgtem Stromschluß bringt man mittels des Widerstandes die Spannung auf 2 Volt und beginnt mit der kleinen Mikroflamme von unten her zu heizen. Der an der Anode sich abscheidende Sauerstoff verhütet einen Siedeverzug, so daß die Flüssigkeit, ohne zu stoßen, in lebhaftes Wallen gerät. Es ist gut, ein passend durchlochtetes Glimmerblatt über das Elektrolysengefäß bis zum Flüssigkeitsspiegel zu schieben, um Erhitzung der höher gelegenen Teile zu vermeiden.

Ändert sich im Verlaufe der Bestimmung die Spannung, so stellt man sie durch Handhaben des Widerstandes auf 2 Volt ein. In 10–20 Minuten kann man sicher sein, daß auch die letzten Kupferspuren auf der Kathode abgeschieden sind. Man kann sich durch die Ferrocyankaliumprobe leicht davon überzeugen.

Um den Versuch zu Ende zu führen, taucht man das Elektrolysengefäß bei noch geschlossenem Stromkreis in ein mit kaltem Wasser gefülltes Becherglas, das nach einigen Minuten gegen ein zweites ausgetauscht wird. Der Mikro-Elektrolysenapparat ist in dieser Hinsicht sehr bequem, weil er durch Handhabung einer einzigen Klemmschraube gestattet, die ganze in Betrieb stehende Apparatur aus dem Bereiche der Flamme in das Kühlwasser zu bringen. Nach erfolgter völliger Abkühlung entfernt man den Kühler, ergreift, nachdem man sich die Hände sorgfältig gewaschen, mit der einen Hand die Anode, mit der anderen den Bügel der Kathode und zieht zuerst die Anode und sofort darauf die Kathode unter Vermeidung jeglicher seitlicher Berührung aus dem Elektrolysengefäß heraus. Die mit Kupfer beladene Kathode wird wie vorher gereinigt, getrocknet und gewogen. Wird das abgeschiedene Kupfer wieder in Lösung gebracht und neuerdings niedergeschlagen, so lassen sich die Werte leicht auf 0,002–0,005 mg reproduzieren.

A. BENEDETTI-PICHLER¹ hat die elektrolytische Bestimmung des Kupfers auch für schwach salpetersaure Lösungen ausgearbeitet. Dadurch ist die Möglichkeit gegeben, Legierungen mit Salpetersäure in Lösung zu bringen und direkt bis zur Marke in einem größeren Meßkolben zu verdünnen, um den 100. bis 500. Teil zur Analyse zu benutzen. Eine Reihe von Bedingungen ist dabei einzuhalten.

1. Zusatz eines Krystalles von Kaliumsulfat, wenn die Konzentration der Salpetersäure noch etwas hoch ist; wenn auch dies keine Abhilfe schafft, Zutropfen von Ammoniak ins Elektrolysengefäß, bis die Kupferausscheidung einsetzt;

2. eine etwas höhere Spannung (2,7–3,1 Volt);

3. Zufügen eines Tropfens Alkohol vor Beginn der Elektrolyse, um das Sprühen (Gasentwicklung) an der Anode zu verhindern. Zu Beginn der Elektrolyse soll die Kathode 3–4 mm aus der Flüssigkeit herausragen, damit man 5 Minuten nach Beginn die Wände des Reagensglases noch mit 1%iger Salpetersäure abspritzen

¹ BENEDETTI-PICHLER, A.: Z. analyt. Chem. **62**, 321 (1923).

kann. Nach weiteren 20 Minuten ist die Elektrolyse beendet. Zu Beginn erwärmt man die zu elektrolysierende Flüssigkeit fast bis zum Sieden und richtet es so ein, daß das Bad nach 20—30 Minuten vollkommen erkaltet ist. Daher verzichtet man auf die Benutzung des Innenkühlers.

Man entfernt zuerst die Anode und stellt sie, falls Bleisuperoxyd daran haftet, zu dessen Entfernung in ein Reagensglas mit Salpetersäure, der Oxalsäure zugesetzt wurde; dann zieht man die Kathode heraus und spült sie nur mit destilliertem Wasser ab. Auch dann, wenn der Kupferniederschlag schwammig sein sollte, bleibt er haften, sofern nur Wasser zur Verwendung kommt. Es hat sich gezeigt, daß sich das schwammig abgeschiedene Kupfer bei nachträglicher Verwendung von Alkohol infolge der Erscheinungen der Oberflächenspannung sehr leicht ablöst und davonschwimmt. Die gewaschene Elektrode wird kurze Zeit in den aufsteigenden Flammengasen eines Bunsenbrenners getrocknet und nach wenigen Minuten des Erkaltens gewogen. Die analytischen Belege, die sich auf Messingspäne, Stahlbronze, Rotgußspäne, Messingkollergangkrätze, Bronzespäne und Kugelmühlenstaub verschiedener Herkunft erstrecken, zeigen eine sehr gute Übereinstimmung mit den doppelt belegten Makroanalysen. Ein zweifelloser Vorzug dieses Verfahrens gegenüber der Elektrolyse in rein schwefelsaurer Lösung liegt darin, daß auch größere Mengen anderer Metalle, namentlich des sonst so störenden Eisens, die restlose Aufladung des in Lösung befindlichen Kupfers auf die Kathode nicht behindern.

d) Ausführung der elektrolytischen Quecksilberbestimmung nach A. VERDINO¹.

Die Bestimmung des Quecksilbers wird in dem bei der Kupferbestimmung beschriebenen Apparat (Abb. 44) ausgeführt. Es ist jedoch notwendig, die Netzelektrode zu vergolden. 50 mg reines Goldblech werden in Königswasser gelöst und auf dem Wasserbad nach wiederholtem Hinzufügen von dest. Wasser zur Trockene eingedampft. Der Rückstand wird in 5 ccm Wasser gelöst, mit 0,65 g reinem Kaliumcyanid versetzt und bei 3,5 Volt Spannung und einer Temperatur von 55° durch 2 Stunden der Elektrolyse unterworfen.

Da sich die sog. nasse Verbrennung leider nicht als allgemein anwendbar erwiesen hat, wird die organische Substanz im Mikro-

¹ VERDINO, A.: Mikrochem. 6, 5 (1928).

bombenrohr aufgeschlossen. 3—8 mg Substanz bringt man mit dem Stickstoffwägeröhrchen mit langem Stiel (S. 96) in ein Bombenrohr, fügt etwa 10 Tropfen konz. Salpetersäure ($d = 1,41$) hinzu und zerstört die Substanz in der zugeschmolzenen Bombe 2 Stunden bei 270° bis 280° im Bombenofen. Nach dem Erkalten wird der kondensierte Flüssigkeitstropfen aus der Kapillare durch Erwärmen zurückgetrieben und die Bombe nach neuerlichem Erkalten in der üblichen Weise geöffnet. Über dem Elektrolysengefäß spült man zuerst die abgesprengte Spitze aus und führt dann den Inhalt der Bombe quantitativ in dieses über. Die gesamte, auf diese Weise im Elektrolysengefäß angesammelte Flüssigkeit soll etwa 5 ccm betragen. Nun setzt man die beiden Elektroden ein und elektrolysiert durch 40 Minuten bei 3,5 Volt, wobei das Elektrolysengefäß in ein mit Wasser gefülltes Becherglas eintaucht, dessen Temperatur auf 40° gehalten wird. Zur Beendigung der Elektrolyse tauscht man dieses gegen ein mit kaltem Wasser gefülltes aus und entfernt nach 5 Minuten bei geschlossenem Stromkreis die beiden Elektroden aus der erkalteten Elektrolysenflüssigkeit. Man wäscht nun die Netzkathode der Reihe nach in Wasser, Alkohol, Äther und trocknet sie, ohne zu erwärmen, nur durch Schwenken an der Luft. Schließlich zieht man noch den umgebogenen Griff zweimal kurz durch eine Flamme und wägt die Elektrode nach 5 Minuten.

Bei dieser Bestimmung ist es notwendig, die Nullpunktsschwankungen der Waage zu berücksichtigen; denn die geringsten Abweichungen beeinflussen das Resultat in sehr merklicher Weise. Die Genauigkeit des Verfahrens ist so groß, daß die Abweichungen nicht mehr als $\pm 0,005$ mg betragen. Es muß noch bemerkt werden, daß das derart aufgeladene Quecksilber nur durch schwaches Ausglühen der Netzkathode, nicht aber durch Eintauchen in konz. Salpetersäure völlig entfernt werden kann.

X. Die Bestimmung des Quecksilbers. Methode von A. MEIXNER und F. KRÖCKER¹.

In ein gewöhnliches Mikroverbrennungsrohr (S. 93) wird bis etwa 5 cm vor den Schnabelansatz eine 12 cm lange Schicht Calciumoxyd gebracht, die auf beiden Seiten durch Asbestpfropfen festgehalten wird. Das so gefüllte Rohr wird auf einem Verbrennungsgestell (S. 29) im Luftstrom ausgeglüht, wobei die Strömungs-

¹ MEIXNER, A. u. F. KRÖCKER: Mikrochem. 5, 131 (1927).

geschwindigkeit die gleiche wie bei der Halogenbestimmung ist. (S. 123). Die Luft entnimmt man einer Stahlflasche oder einem Gasometer und leitet sie durch einen Blasenähler. Ist das Wasser (Calciumhydroxyd) ausgetrieben, erhitzt man die Rohrfüllung mit dem Langbrenner weiter auf Rotglut. Unterdessen wägt man 3 bis 8 mg Substanz in ein Porzellanschiffchen ein und schiebt dann dieses etwa 4 cm vor die Calciumoxydschicht. Über den Schnabel des Rohres stülpt man ein mit feinstem Golddraht gefülltes Röhrchen (Abb. 47), das auf 0,001 mg genau gewogen wurde. Das verjüngte Ende dieses Röhrchens wird mit einem Schlauch an die MARIOTTESche Flasche angeschlossen und mit dieser Luft in einem etwas flotteren Tempo durchgesaugt als in das Verbrennungsrohr eingeleitet wird. So kann an der Stelle, wo das Röhrchen über den

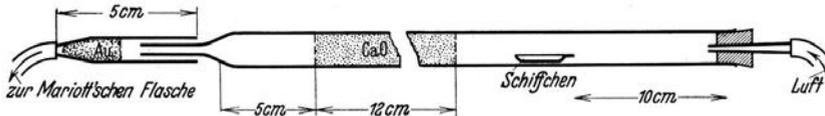


Abb. 47. Apparatur zur Quecksilberbestimmung nach A. MEIXNER und F. KRÖCKER.

Schnabel des Rohres gestülpt ist, Luft nur eingesaugt werden, nicht aber austreten.

Man verbrennt die Substanz auf übliche Weise durch Vorrücken mit einem Brenner, wobei die Verbrennungsprodukte in die glühende Kalkschicht gelangen. Während der Quecksilberdampf glatt durch die Füllung streicht und sich erst am kalten Ende des Rohres vor dem Schnabel kondensiert, werden Chlor und Schwefeldioxyd vom Calciumoxyd zurückgehalten. Mit einer kleinen Flamme treibt man schließlich das Quecksilber vorsichtig in das Goldröhrchen, dessen Ende man mit einem kleinen nassen Läppchen kühlt. Hat man mit der MARIOTTESchen Flasche 1 l Luft durchgesaugt, wird das Goldröhrchen abgenommen, gewischt, in einem mit Chlorcalcium beschickten Exsiccator (nicht evakuieren) $\frac{1}{2}$ Stunde aufbewahrt und dann gewogen.

a) Die gleichzeitige Bestimmung von Stickstoff und Quecksilber nach F. HERNLER¹.

Das Verfahren beruht darauf, daß sich bei der Stickstoffbestimmung nach F. PREGI (DUMAS) das Quecksilber quantitativ im kalten (herausragenden) Teil des Verbrennungsrohres ansammelt.

¹ HERNLER, F.: Mikrochem., PREGI-Festschrift 154 (1929).

Nachdem das Azotometer abgenommen ist, treibt man das Quecksilber nach A. MEIXNER und F. KRÖCKER¹ in ein über den Schnabel des Rohres gestülptes Goldröhrchen.

Das Goldröhrchen ist aus dünnem Supremaxglas angefertigt, hat eine Länge von 45 mm und einen äußeren Durchmesser von 10 mm. An dem einen Ende ist es etwas aufgetrieben, während es am anderen verjüngt ist und in einen kapillaren Schnabel von 35 mm Länge und 3 mm äußerem Durchmesser übergeht. Die Füllung des Röhrchens besteht aus einer 15 mm langen Schicht fest zusammengepreßten Feingolddrahtes.

Da die aus Marmor und Salzsäure entwickelte Kohlensäure salzsäurehaltig ist und daher mit der Bildung flüchtiger Kupferverbindungen zu rechnen ist, entwickelt F. HERNLER die Kohlensäure in dem von A. SCHÖLLER² angegebenen Apparat aus im Vakuum geschmolzenem Kalium-Natriumcarbonat³ und verdünnter Schwefelsäure.

Für das Austreiben des Quecksilbers, das im schwachen Kohlensäurestrom vorgenommen wird, sind an der Hahnspindel des Gasableitungsrohres des Kohlensäureapparates wie beim Zwischenstück S. 95 feine Rillen anzubringen.

Die Ausführung der Bestimmung.

Die Substanz (3—7 mg) wird, wie auf S. 97 beschrieben, mit Kupferoxyd gemischt in das Verbrennungsrohr gebracht und dieses so auf das Verbrennungsgestell gelegt, daß es bis zum Schnabelende 80 mm darüber hinausragt. Damit das Quecksilber nicht vorzeitig in den Schnabel gelangt, kühlt man das Rohr an der Ansatzstelle des Schnabels oder auch einige Zentimeter vorher mit einem feuchten Flanellappen.

Steigen nach beendeter Verbrennung (Durchführung genau nach S. 99) im Azotometer wieder Mikroblasen auf, so stellt man mit Hilfe des gerillten Hahnes am Kohlensäure-Entwicklungsapparat die Stromgeschwindigkeit auf etwa zwei Blasen in der Sekunde ein. Dabei ist der Hahn am Zwischenstück H_2 (Abb. 22) zu öffnen. Nach Abnahme des Azotometers entfernt man den feuchten Flanellappen, wischt den Schnabel des Verbrennungsrohres mit einem reinen Tuch ab, zieht über das Ende des Rohres eine kurze Draht-

¹ MEIXNER, A. u. F. KRÖCKER: Mikrochem. 5, 131 (1927).

² SCHÖLLER, A.: Z. angew. Chem. 34, 586 (1921).

³ Zu beziehen bei Schering-Kahlbaum, Berlin.

netzrolle und schiebt das auf 0,001 mg genau gewogene Goldröhrchen mit seinem aufgetriebenen Ende so weit über den Schnabel des Verbrennungsrohres, daß dieser das Gold berührt. Man spannt das Goldröhrchen in eine Stativklammer ein, verbindet seinen kapillaren Ansatz mit der MARIOTTESchen Flasche, mit der man Luft (doppelte Blasenfrequenz der Kohlensäure) durchsaugt und legt um den verjüngten Teil des Goldröhrchens einen befeuchteten Flanellappen.

Nun treibt man mit kleingestellter Flamme etwa zurückdestilliertes Quecksilber bis zum Langbrenner vor, wobei man schwer flüchtigen Rückstand unberücksichtigt läßt. Dann saugt man mit der MARIOTTESchen Flasche noch etwas stärker und beginnt mit kleingestellter Flamme (langsames Vorrücken der Drahtnetzrolle), das Quecksilber in das Goldröhrchen überzutreiben.

Ist man mit dem Brenner bis knapp an das Goldröhrchen herangerückt, läßt man ihn dort stehen und treibt das Quecksilber mit einem Mikrobrenner in das Goldröhrchen über. Um die letzten Spuren Quecksilber auszutreiben, wird nochmals mit dem Brenner und schließlich mit dem Mikrobrenner erhitzt. Der Brenner ist immer so klein gestellt, daß ein Glühen der Drahtnetzrolle nicht zu beobachten ist.

Nach dem Übertreiben saugt man mit der MARIOTTESchen Flasche noch etwas stärker an. Sind etwa $1\frac{1}{2}$ Liter Luft durchgesaugt, wird das Goldröhrchen zunächst mit einem feuchten Flanellappen, dann mit Rehleder gewischt, auf die Waagschale gebracht und nach 20 bis 30 Minuten gewogen.

Die Genauigkeit der Methode beträgt $\pm 0,5\%$. Durch schwaches Erwärmen im Luftstrom wird das Quecksilber vor jeder Bestimmung aus dem Goldröhrchen wieder ausgetrieben.

B. Die Bestimmung genereller Gruppen.

I. Mikroäquivalent- (Carboxyl-) Bestimmung. Methode von F. PREGL.

a) Geschichtliches, Grundlagen und Erfahrungen.

F. PREGLs reiche Erfahrungen bei der Titration des Ammoniaks (Mikro-KJELDAHL-Methode), sowie bei der Herstellung und Aufbewahrung der n/100-Titrierlösungen bilden die Grundlage zur Bestimmung des Äquivalentgewichtes. Sein Kunstgriff, durch 50 %igen Alkohol die Hydrolyse der Natriumsalze schwacher Säuren zurückzudrängen, erlaubt, Äquivalentgewichte bis zu etwa 600 bei einer normalen Mikroeinwaage mit großer Genauigkeit ($\pm 0,5\%$) zu bestimmen.

Schwer lösliche Carbonsäuren, wie z. B. Gallensäuren, Saponine u. a., werden in reinem Methanol oder Alkohol¹ durch Kochen gelöst und nach Zugabe des gleichen Volumens von kochendem, kohlenstofffreiem Wasser titriert. Substanzen, die schon beim Zufügen einiger Tropfen Wasser wieder ausfallen, können nicht titriert werden, es sei denn, sie gehen als Alkalisalze wieder in Lösung. Versuche, Pyridin oder Dioxan als Lösungsmittel einzuführen, schlugen fehl, da der Umschlag nicht mit der erwünschten Schärfe zu erreichen war. Die Vorschrift F. PREGLs, 50 %igen wäßrigen Alkohol zu verwenden, ist nach Tunlichkeit einzuhalten. Der Geübte kann im Bedarfsfall bis zu einer Alkoholkonzentration von 65 % gehen, denn unter diesen Bedingungen ist der Umschlag auf einen Tropfen (0,02 ccm) gerade noch deutlich wahrzunehmen. Wird die Alkoholkonzentration noch mehr erhöht, so ist der Umschlag erst nach 2—3 Tropfen sicher festzustellen. Für farblose Substanzen kommt neben Phenolphthalein jeder Indikator in Betracht, der in demselben p_H -Bereich mit der erforderlichen Schärfe umschlägt. Zur Titration gelb bis rot gefärbter Substanzen eignet sich Thymolphthalein (Umschlagsintervall 9,3—10,5) sehr gut, die Umschlagsschärfe (von farblos zum ersten Blaugrün) steht bei

¹ Über festem Ätzkali abdestilliert.

Tageslicht der des Phenolphthaleins nicht nach. Sehr intensiv gefärbte Substanzen sind nur dann durch Titration zu bestimmen, wenn die Bildung ihres Natriumsalzes mit einer deutlichen Farbaufhellung oder Farbänderung verbunden ist. Ist man für elektrometrische Titrationsen eingerichtet, so hat man dieser Methode hier den Vorzug zu geben.

Außer Carbonsäuren können durch Titration auch Lactone quantitativ bestimmt werden. Mitunter werden Lactone erst nach längerem Kochen mit Alkali (Überschuß) gänzlich hydrolysiert, mitunter reagieren sie so leicht wie Carbonsäuren. Zur Entscheidung, ob ein Lacton oder eine freie Carbonsäure vorgelegen hat, muß die Bestimmung des aktiven Wasserstoffes herangezogen werden. Die Alkalimetrie ermöglicht in einzelnen Fällen auch die Bestimmung phenolischer (Pikrinsäure) und enolischer Hydroxyle (Ascorbinsäure, Vitamin C). Wird Ascorbinsäure mit überschüssiger Lauge gekocht, so kommt es zu einem größeren Laugeverbrauch, der auf der teilweisen Spaltung des Lactonringes beruht. In der Kälte und auch in warmem wäßrigen Alkohol gelingt es dagegen, von den beiden enolischen Hydroxylen das eine genau zu bestimmen. Aminosäuren werden nach W. GRASSMANN und W. HEYDE¹ durch Titration mit alkoholischer Lauge bestimmt.

Besonders bei Naturprodukten unbekannter Zusammensetzung scheint es unerläßlich, den Alkaliverbrauch in der Kälte, in der Wärme und auch nach Kochen der Substanz mit überschüssiger Lauge zu kontrollieren.

b) Die Mikrobürette.

Die Büretten mit einem Fassungsraum von 10 ccm sind in zwanzigstel Kubikzentimeter unterteilt und besitzen einen SCHELLBACH-Streifen, der die Ablesung erleichtert. In letzter Zeit hat die Firma P. Haack, Wien, Mikrobüretten aus Jenaer Geräteglas mit Rundteilung in den Handel gebracht (Abb. 48). Sie haben vor den Büretten aus gewöhnlichem Glas den Vorzug, daß sie auch nach jahrelanger Benutzung kein Alkali abgeben, so daß die Maßlösungen unbeschränkt haltbar sind. Die Ablesung wird mit einer handlichen, verstellbaren Lupe vorgenommen. Die Büretten werden in einem Titriergestell aufbewahrt, das aus einem Metallgestell mit zwei horizontal übereinander angeordneten Eternitplatten besteht. Vorne

¹ GRASSMANN, W. u. W. HEYDE: Z. physiol. Chem. 183, 32 (1929).

befinden sich eine waagerechte und eine senkrechte weiße Milchglas-scheibe, die die Erkennung des Indikatorumschlagpunktes erleichtern. Für die Bestimmung wird aus dem Standgefäß mit Schliff von 500 ccm Inhalt die Titrierlösung mit der automatischen Füllvorrichtung in die Bürette gepumpt. Durch ein hinter der Bürette geführtes Glasrohr, das kapillar endet, kommt die Lösung in die Bürette. Die Kapillare endet genau an der Nullmarke und hebert, sobald der Druck aufgehoben wird, die darüber stehende Lösung automatisch wieder in das Standgefäß zurück. Gegen Eindringen von Kohlensäure aus der Luft sind die Lösungen durch Natronkalk- oder Ascariteröhrchen geschützt. Um ständig einwandfreie Lösungen vorrätig zu haben, ist die Füllung des Schutzröhrchens öfter zu erneuern.

F. PREGL¹ empfiehlt, die Bürette durch einen Gummischlauch mit der Ausflußkapillare zu verbinden und die Entnahme der Lösungen mit einem Quetschhahn oder durch Druck auf eine in den Schlauch gebrachte Glaskugel vorzunehmen. A. FRIEDRICH² bevorzugt angeschmolzene, schräg gestellte Glashähne. Beide Verfahren gestatten nach einiger Übung ohne Schwierigkeit das Ablassen von 0,01 ccm. Hier sei aus Erfahrung die Laugeentnahme mittels Glaskugel empfohlen. Um einerseits die Titrierlösung rasch ablassen und andererseits kleinste Tröpfchen mit großer Sicherheit entnehmen zu können, hat die Ausflußkapillare eine Länge

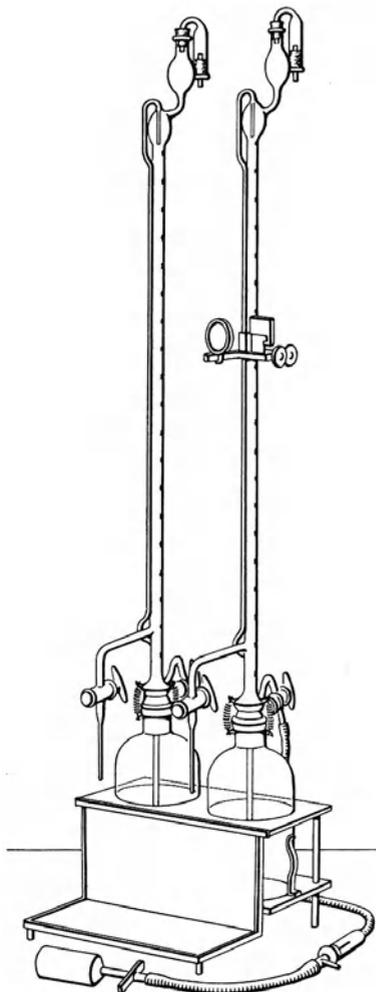


Abb. 48. Mikrobüretten in Titrier-gestell mit Füllvorrichtung und auto-matischer Nullpunktseinstellung von der Firma P. Haack, Wien.

¹ PREGL, F., 3. Auflage des Buches, S. 126.

² FRIEDRICH, A.: Die Praxis der quant. org. Mikroanalyse, S. 173.

von 6—8 cm, eine obere lichte Weite von 0,3 cm und ist erst im untersten Teil auf etwa 1 mm verjüngt. Starkwandige Kapillaren sind wegen geringerer Bruchgefahr und bequemerer Handhabung dünnen vorzuziehen. Sie werden an der Ausflußspitze kegelförmig abgeschliffen. Kleine Flüssigkeitströpfchen bilden auf der rauhen Schlißfläche einen gut sichtbaren Saum und können durch Berühren mit der Oberfläche der zu titrierenden Flüssigkeit abgenommen werden.

c) Die Titrierlösungen.

In den letzten Jahren ist schon F. PREGL von der für die Carboxylbestimmung ursprünglich empfohlenen $n/40$ -Lösung und der für die Titration des Ammoniaks nach KJELDAHL verwendeten $n/70$ -Lösung, die eine direkte Ausrechnung des Ergebnisses ermöglichten, abgegangen und hat im Interesse der allgemeinen Verwendbarkeit sämtliche Mikrotitrationen mit $n/100$ -Lösungen ausgeführt.

Die $n/100$ -Salzsäure. In einen 500-ccm-Meßkolben bringt man mit einer geeichten Pipette 50 ccm $n/10$ -Salzsäure, die zuvor gegen Natriumcarbonat genauestens gestellt wurde. Man füllt mit ausgekochtem, kohlensäurefreiem Wasser bis zur Marke auf und schüttelt gut durch. Sobald die Lösung die Eichtemperatur des Kolbens besitzt, wird sie nochmals genau aufgefüllt und in das mit Schwefelchromsäure gereinigte, trockene Bürettenstandgefäß gebracht, vor Zutritt von Kohlensäure geschützt und die Normalität mit reinem Natriumcarbonat (Einwaage 3—4 mg) kontrolliert. Hat man die Säure mit Sorgfalt hergestellt, so ändert sich der Titer auch bei längerem Stehen (einige Monate) nicht.

Die $n/100$ -Natronlauge. Zur Bereitung der kohlensäurefreien Lauge geht man nach dem PREGLSchen Annäherungsverfahren¹ von der Öllauge nach S. P. L. SÖRENSEN aus. Ihre Bereitung erfolgt am einfachsten und raschesten durch Lösen von reinstem Natriumhydroxyd (Plätzchenform) in der gleichen Gewichtsmenge Wasser unter ständigem Schütteln in einer mit Kautschukstopfen verschlossenen Flasche, die sich dabei stark erwärmt. Man stellt die Flasche in einen mit heißem Wasser (etwa 80°) gefüllten Topf. Infolge Herabsetzung der Viscosität der Lauge bei der hohen Temperatur erfolgt die Senkung des unlöslichen Natriumcarbonats schon im Laufe eines halben Tages.

In das 500 ccm fassende Bürettenstandgefäß füllt man 400 ccm ausgekochtes, destilliertes Wasser, fügt rund 0,3 ccm der klaren Öllauge hinzu, verschließt mit einem Kork und schüttelt um. 5 ccm

¹ PREGL, F.: Z. analyt. Chem. 67, 23 (1925).

dieser Lösung (Pipette) titriert man mit der vorhin bereiteten n/100-Salzsäure unter Verwendung von Phenolphthalein als Indikator, indem man zur Erreichung des Umschlagspunktes die Flüssigkeit zuvor schwach sauer aufkocht. Danach korrigiert man den Mehrgehalt der Lauge bis auf etwa 10 % durch Zusatz der berechneten Menge ausgekochten Wassers und wiederholt diesen Vorgang nochmals. Die endgültige Einstellung nimmt man aber erst nach 24 Stunden unter Verwendung der zu dem Standgefäß gehörigen Bürette vor. Dazu wägt man das von M. K. ZACHERL und H. G. KRAJNIK¹ empfohlene, sehr geeignete Kaliumbijdodot (15–25 mg) in das Quarzkölbchen ein. Das Bijdodot KHJ_2O_6 ist nach M. KÖNIG und I. M. KOLTHOFF² leicht analysenrein herzustellen und unbegrenzt haltbar. Wegen seines hohen Molekulargewichtes ermöglicht es sehr genaue Bestimmungen.

Da 1 ccm n/100-Kaliumbijdodot 3,8996 mg enthält, braucht man die eingewogene Menge Jodat nur durch 3,8996 zu dividieren, um die theoretisch erforderliche Menge n/100-Lauge zu erhalten³. Neben Bijdodot eignen sich auch unter den später zu beschreibenden Titrationsbedingungen nichtflüchtige, organische Säuren zur Faktorbestimmung sowie zu späteren Kontrollen der Lauge (Indikator: Phenolphthalein oder Thymolphthalein, nicht Methylorange). So z. B. Benzoesäure, die bei der Acetyl- und Benzoyl-Bestimmung zur Titerstellung in stark verdünnten Lösungen verwendet wird. Dividiert man die Einwaage (Benzoesäure) durch 1,2205, so erhält man den theoretisch errechneten Verbrauch an Kubikzentimetern n/100-Lauge.

Phenolphthaleinlösung (1 % ig). Dazu löst man in 100 g Alkohol (96 % ig) 1 g Phenolphthalein.

Thymolphthaleinlösung (0,1 % ig). Durch Lösen von 0,1 g in 100 g Alkohol (96 % ig) hergestellt.

d) Die Ausführung der Bestimmung.

Die Einwaage. 3–9 mg Substanz werden in das gründlich gereinigte Quarzkölbchen⁴ von 100 ccm Inhalt mit dem Stickstoffwägeröhrchen mit langem Stiel (S. 96) gebracht. Falls die Substanz nicht leicht löslich ist, wird sie vorher in der Achatschale fein

¹ ZACHERL, M. K. u. H. G. KRAJNIK: Mikrochem. 11, 61 (1933).

² KOLTHOFF, I. M.: Die Maßanalyse II, S. 106. Berlin: Julius Springer 1928.

³ Das Kaliumbijdodot ist auch zur Faktorbestimmung der Thiosulfatlösungen zu verwenden.

⁴ Oder in ein ausgedämpftes ERLLENMEYER-Kölbchen aus Jenaer Geräteglas.

zerrieben. Ölige und flüssige Substanzen werden im Schiffchen¹ oder Mikrobechergläschen² eingewogen.

Die Titration nach F. PREGL. 10 ccm reiner, absoluter Alkohol und 10 ccm Wasser werden mit 2 Tropfen 1%iger alkoholischer Phenolphthaleinlösung versetzt, zum Kochen erhitzt und mit n/100-Lauge bis zur eben beginnenden Rosafärbung titriert. Hierauf wird mit 0,1 ccm n/100-Salzsäure entfärbt, $\frac{1}{2}$ Minute im Kochen gehalten und kochend heiß bis zum Auftreten schwacher Rosafärbung mit n/100-Natronlauge neutralisiert. Von diesem neutralen 50%igen Alkohol bringt man 2—4 ccm auf die im Quarzkölbchen abgewogene Substanz, erwärmt wenn nötig, und titriert mit n/100-Natronlauge bis zur eben beginnenden Rosafärbung. Gleich darauf gibt man 0,1 ccm n/100-Salzsäure zu und kocht $\frac{1}{2}$ Minute, um die Kohlensäure sicher auszutreiben. Hierauf titriert man vorsichtig mit n/100-Natronlauge wieder bis zum Eintritt ganz schwacher Rosafärbung, die wenigstens mehrere Sekunden bestehen bleiben soll. Man wird sich überzeugen, daß 0,01 ccm n/100-Natronlauge einen deutlichen Umschlag zwischen Farblosigkeit und einem mehrere Sekunden bestehen bleibenden Rosa gibt. Dem Anfänger, namentlich aber dem weniger Farbpfeindlichen, bereitet diese Bestimmung Schwierigkeiten. Der mit normalem Farbsinn Ausgestattete beherrscht die korrekte Ausführung der Methode nach einigen mißlungenen Versuchen.

Die direkte Titration³. Schon F. PREGL machte in der zweiten Auflage dieses Werkes darauf aufmerksam, daß tadellos frisch hergestellte Lösungen bei direkter Titration in der Kälte, wie auch nach saurem Aufkochen, gleiche Volumina verbrauchen. Ich ziehe es daher vor, die fertigen Lösungen und das Lösungsmittel sorgfältigst vor Kohlensäure zu schützen und die Titration in rascher Tropfenfolge analog der Acetylbestimmung direkt mit Lauge durchzuführen. Die in den letzten Jahren im Kaiser-Wilhelm-Institut auf diese Weise durchgeführten Bestimmungen ermöglichten, das Äquivalentgewicht mit der PREGLSchen Genauigkeit zu ermitteln. Sie erfordern nur eine Titration und vermeiden die in Betracht kommenden Ablesungsfehler beim Zusatz der Säure. An der im Laufe der Titration stets langsamer werdenden Entfärbung des Indikators an der Zutropfstelle sieht man sozusagen das Ende der Titration heran-

¹ Kohlenstoff-Wasserstoff-Bestimmung, S. 59.

² S. Mikro-CARLUS-Einwaage, S. 129.

³ Nicht veröffentlicht.

kommen und benötigt nur bei Unachtsamkeit die n/100-Säure zum Zurücktitrieren.

Der für das Zurückdrängen der Hydrolyse benötigte Alkohol (Methanol, Äthanol, etwa 20 ccm) wird vor den Bestimmungen 10 Minuten unter Rückfluß über 2 g festem Ätzkali gekocht, in ein ausgedämpftes ERLENMEYER-Kölbchen (100 ccm Inhalt), das zum Schutz gegen die Kohlensäure der Luft mit einem Natronkalkrohr versehen ist, abdestilliert und so unter Fernhalten von Kohlensäure aufbewahrt. Der von Säurespuren befreite, neutrale Alkohol ist 2–3 Tage haltbar und zeigt unter den Analysenbedingungen mit derselben Menge ausgekochten Wassers versetzt nach Zugabe von 0,02 ccm n/100-NaOH deutliche Rosafärbung (Phenolphthalein). Das für die Bestimmung nötige Wasser wird in einem ERLENMEYER-Kolben durch Kochen von Kohlensäure befreit und mit klein gestellter Flamme im schwachen Sieden erhalten¹.

Zu der in dem Quarzkölbchen eingewogenen Substanz bringt man mit einer Pipette 3 ccm Alkohol aus dem Vorratsgefäß und verschließt dieses sogleich. Zur Lösung der Substanz schwenkt man über kleiner Flamme und kocht, wenn nötig, kurz auf. Löst sich die Substanz nach 10 Sekunden nicht vollständig, so versucht man, sie durch Zugabe von weiteren 1–2 ccm Alkohol und nochmaliges Aufkochen zu lösen. Ist sie auch dann nur teilweise in Lösung gegangen, so wird man eine zweite Probe, die in einer Achatschale sehr fein pulverisiert worden ist, zu lösen versuchen. Gewisse Carbonsäuren (Saponine) lösen sich erst nach längerem Kochen. In diesem Fall hat es sich als zweckmäßig erwiesen, die Zeit vom Beginn des Kochens bis zur Lösung zu notieren. Mit einer Testsubstanz, deren Einwaage so zu wählen ist, daß der Laugeverbrauch dem der eigentlichen Analyse gleichkommt ($\pm 0,2$ ccm), wird dann der Mehrverbrauch an Lauge unter gleichen Bedingungen ermittelt und bei der Berechnung der Analyse in Abzug gebracht.

Unter dem kochenden Wasser entfernt man nun die Flamme und entnimmt dem Kölbchen mit einer Pipette 3 ccm, die man in das Quarzkölbchen zur gelösten Substanz fließen läßt. Dann schiebt man die Flamme wieder unter das Drahtnetz, hält das Wasser wieder in schwachem Sieden und führt sogleich die Titration durch. Man überzeugt sich davon, daß die Bürette bis zur Nullmarke gefüllt ist, gibt 2–3 Tropfen des Indikators zur Lösung und läßt

¹ Wird in der Kälte titriert, verschließt man das Kölbchen mit einem Natronkalkrohr und kühlt unter der fließenden Wasserleitung.

unter Umschwenken und ständiger Beobachtung der oben beschriebenen Entfärbung einzelner Tropfen die Lauge zuerst in rascher Tropfenfolge zufließen. Nahe dem Umschlagspunkt werden nur noch halbe Tröpfchen (0,01—0,02 ccm) durch schwachen Druck auf die obere Kugelhälfte entnommen. Ist Rosafärbung aufgetreten, so berührt man die Spitze der Ausflußkapillare mit der Oberfläche der zu titrierenden Flüssigkeit, um noch anhaftende Lauge zu entfernen, und schwenkt um. Bleibt nach 3 Sekunden die Rosafarbe noch bestehen, ist die Titration beendet. Für die nachfolgende Bestimmung wird das entleerte Kölbchen, ohne mit Wasser zu spülen, verwendet.

Berechnung der Bestimmung.

$$\text{Äqu.-Gew.} = \frac{\text{mg Substanz}}{\text{ccm } n/100\text{-NaOH}}$$

$$\log \text{Äqu.-Gew.} = \log \text{mg Substanz} + (1 - \log \text{ccm } n/100\text{-NaOH}).$$

Beispiele der direkten Titration:

Cholsäure.

8,496 mg Subst.: 2,04 ccm n/100-NaOH

$\text{C}_{34}\text{H}_{40}\text{O}_5 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ Ber. Äqu.-Gew. 417,34, Gef. Äqu.-Gew. 416.

Mannonsäurelacton.

8,702 mg Subst.: 4,92 ccm; 8,815 mg Subst.: 5,01 ccm n/100-NaOH

$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_6$ Ber. Äqu.-Gew. 178,08, Gef. Äqu.-Gew. 177; 176.

Pikrinsäure¹.

8,533 mg Subst.: 3,71 ccm; 8,632 mg Subst.: 3,87 ccm n/100-NaOH

$\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_2\text{N}_3$ Ber. Äqu.-Gew. 229,05, Gef. Äqu.-Gew. 230; 228.

Ascorbinsäure.

8,385 mg Subst.: 4,72 ccm; 8,534 mg Subst.: 4,84 ccm n/100-NaOH

$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ Ber. Äqu.-Gew. 176,06, Gef. Äqu.-Gew. 177; 176.

II. Die Titration von Aminosäuren.

Methode von W. GRASSMANN und W. HEYDE².

a) Grundlagen der Methode.

Das Verfahren von R. WILLSTÄTTER und E. WALDSCHMIDT-LEITZ³, die Carboxylgruppen von Aminosäuren durch alkalimetrische

¹ Indikator: Thymolphthalein.

² GRASSMANN, W. u. W. HEYDE: Z. physiol. Chem. **183**, 32 (1929).

³ WILLSTÄTTER, R. u. E. WALDSCHMIDT-LEITZ: Ber. dtsch. chem. Ges. **54**, 2988 (1921). — WALDSCHMIDT-LEITZ, E.: Z. physiol. Chem. **132**, 181 u. 192 (1923/24).

Titration in alkoholischer Lösung zu bestimmen, haben die Verfasser zur Mikromethode ausgebildet. Die Titrationsen werden mit n/100 90 %iger alkoholischer Natronlauge ausgeführt. Das von E. WALDSCHMIDT-LEITZ als Indikator empfohlene Thymolphthalein eignet sich auch für die Mikrotitrationsen sehr gut. Als Endpunkt der Titration gilt nicht die erste Farbänderung, sondern die erste hellblaue Färbung. Als Vergleichslösung benützt man eine $\frac{1}{400}$ molare Kupferchloridlösung in überschüssigem Ammoniak. Die Titrationsen neben einem Farbstandard auszuführen, hat sich als notwendig erwiesen, da der Umschlag in der alkoholischen Lösung nicht so scharf ist, wie bei Titrationsen mit wäßrigem (kohlenstoffsaurefreiem) Alkali. Mit Vorteil wird bei dem Lichte einer 200-kerzigen Tageslichtlampe in einem gegen Fremdlicht abgeblendeten, an der Innenseite weiß ausgekleideten Kasten titriert. Zur Erreichung des gewünschten Farbtons wird mehr Alkali verbraucht als berechnet ist, was von der Menge des angewandten Alkohols abhängt. Da es bei einem gegebenen Alkoholvolumen gleichgültig ist, ob eine Aminosäure oder Mineralsäure titriert wird, hat man zur Beendigung des Versuches einen Blindversuch mit der dem Versuchsansatz entsprechenden Menge Alkohol auszuführen und die hierfür benötigte Menge Lauge vom zuerst gefundenen Volumen in Abzug zu bringen.

b) Die Ausführung der Bestimmung.

Die Substanz wird in ein geeichtes 1-cm-Meßkölbchen mit Schliffstopfen eingewogen und gelöst. Aus feinen Kapillar-Meßpipetten von 0,5, 0,2 und 0,1 cm Inhalt, die in tausendstel Kubikzentimeter unterteilt sind, bringt man die Lösung der Substanz, z. B. 0,2 cm, in ein Titrierkölbchen, gibt 2 Tropfen einer 0,1 %igen alkoholischen Thymolphthaleinlösung hinzu und läßt die n/100-*alkoholische Natronlauge* bis zur deutlichen Blaufärbung zufließen. Dann gibt man mit einer Pipette das 9fache Volumen der ursprünglichen Lösung, z. B. 1,8 cm, absoluten Alkohol hinzu, wobei die Blaufärbung verschwindet. Durch Zulassen neuer Lauge bis zur deutlichen Hellblaufärbung wird die Titration beendet.

Mit dieser Methode erhält man sehr genaue Ergebnisse; sie ist zur Bestimmung kleiner Aminosäuremengen sehr geeignet, wenn diese nicht in extremer Verdünnung vorliegen. Bei n/100-Lösungen ist die 10fache Menge Alkohol hinzuzusetzen. Liegen Aminosäuren in größerer Verdünnung vor, so kann die Alkoholkonzentration bis

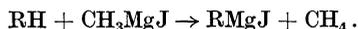
auf 80 % herabgesetzt werden. Diese ist nach L. J. HARRIES¹ ausreichend, um die Hydrolyse der Aminosäurealkalisalze praktisch zurückzudrängen.

III. Die Bestimmung des aktiven Wasserstoffes. Methode von H. ROTH².

a) Historisches, Grundlagen und Allgemeines der Methode.

L. TSCHUGAEFF³ beobachtete im Jahre 1902, daß die niedrigen Magnesiumalkylhalogenide mit Carboxyl- und Hydroxylgruppen unter Gasentwicklung reagieren. Sein Schüler TH. ZEREWITINOFF⁴ wies nach, daß dabei die entsprechenden Alkylwasserstoffe entstehen und benützte diese Reaktion zur quantitativen Bestimmung des aktiven Wasserstoffes. TH. ZEREWITINOFF selbst, wie auch H. HIBBERT und J. J. SUDBOROUGH⁵ machten schon auf experimentelle Schwierigkeiten aufmerksam, die auf der großen Reaktionsfähigkeit des Methylmagnesiumjodids mit Sauerstoff und Wasser beruhen. B. FLASCHENTRÄGER⁶ hat als erster die Ausarbeitung einer Mikro-ZEREWITINOFF-Methode unternommen, bei der die GRIGNARDSche Reaktion in einer Luftatmosphäre ausgeführt wurde.

Die in einem indifferenten Lösungsmittel gelöste Substanz wird mit Methylmagnesiumjodid zur Reaktion gebracht und das dabei frei gewordene Methan in einer Bürette aufgefangen:



Um eine Methode zu schaffen, die einerseits eine glückliche Kompensation entgegengesetzter Fehler ausschließt, und andererseits keiner empirischen Korrektur bedarf, mußte bei der Übertragung des Prinzips von TH. ZEREWITINOFF auf die Mikrodimensionen vor allem auf die äußerst unangenehmen Eigenschaften des GRIGNARD-Reagens Rücksicht genommen werden. Nach eingehenden Untersuchungen von J. MEISENHEIMER und W. SCHLICHENMAYER⁷ über die Empfindlichkeit des Methylmagnesiumjodids gegen Sauerstoff ist es unerlässlich, in einer indifferenten Atmosphäre zu

¹ HARRIES, L. J.: Proc. roy. Soc. B **95**, 500 (1923).

² ROTH, H.: Mikrochem. **11**, 140 (1932), teilweise nicht veröffentlicht.

³ TSCHUGAEFF, L.: Ber. dtsh. chem. Ges. **35**, 3912 (1902).

⁴ ZEREWITINOFF, TH.: Ber. dtsh. chem. Ges. **40**, 2023 (1907); **41**, 2233 (1908); **42**, 4802 (1909); **43**, 3590 (1910); **47**, 1659, 2417 (1914); ODDO, B.: Ber. dtsh. chem. Ges. **44**, 2048 (1911).

⁵ HIBBERT, H. u. J. J. SUDBOROUGH: Proc. Chem. Soc. **19**, 285 (1903); **20**, 165 (1904).

⁶ FLASCHENTRÄGER, B.: Z. physiol. Chem. **146**, 219 (1925).

⁷ MEISENHEIMER, J. u. W. SCHLICHENMAYER: Ber. dtsh. chem. Ges. **61**, 2029 (1928).

arbeiten. Es ist am bequemsten, Stickstoff dafür zu verwenden, wie es schon P. M. und G. F. MARRIAN¹ bei ihrer Mikro-ZEREWITNOFF-Methode taten. Reinsten Stickstoff (unter 0,2% Sauerstoff) läßt sich unschwer aus Bombenstickstoff herstellen. Damit scheidet eine Fehlerquelle, die eine Volumsabnahme hervorruft, gänzlich aus.

Eine weitere Bedingung ist die völlige Abwesenheit von Feuchtigkeit in der Apparatur und in den Reagenzien. Über die Trocknung der Apparatur und des Stickstoffes werden bei der Ausführung der Bestimmung die nötigen Angaben gemacht.

Auch bei sorgfältigem Fernhalten von Sauerstoff und Wasser ist die Mikromodifikation der Methode noch mit einem Fehler behaftet, der nur von der Menge des GRIGNARDSchen Reagens abhängt. Als Ursache des geringen Blindwertes (der beim Erwärmen des Reaktionsgefäßes über 50° beträchtlich zunahm) wurde das noch im GRIGNARDSchen Reagens in geringer Menge verbliebene Methyljodid erkannt. Es hat sich aber ergeben, daß die letzten Spuren Methyljodid in einer Stickstoffatmosphäre unter vermindertem Druck bei 50° entfernt werden können; das so vorbehandelte Reagens hat sich als einwandfrei erwiesen.

Es ist selbstverständlich, daß man nur dann mit einem quantitativen Verlauf der Reaktion rechnen kann, wenn die Substanz zur Gänze gelöst ist. Zudem müssen vor allem die wenigen in Betracht kommenden Lösungsmittel (Isoamyläther, Xylol, Anisol und Pyridin) von einem solchen Reinheits- und Trocknungsgrad vorhanden sein, daß sie im Leerversuch absolut keine Gasentwicklung erkennen lassen. Von diesen eignen sich wegen ihres geringen Dampfdruckes und guten Lösungsvermögens Anisol und besonders Pyridin. Die übliche *Trocknung des Anisols* über Natrium hat sich sehr bald als nicht genügend erwiesen. Wird es aber mit Phosphorpentoxyd geschüttelt und darüber aufbewahrt, so werden auch die letzten Spuren Feuchtigkeit restlos entfernt. Da in Anisol manche Substanzen erst durch Erwärmen oder sogar durch Erhitzen bis zum Siedepunkt in Lösung gebracht werden können, hat es sich öfter als zweckmäßig erwiesen, die Substanzen in einem Gemisch von einigen Tropfen Pyridin und Anisol zu lösen und den durch das Pyridin verursachten Blindwert vom abgelesenen Volumen in Abzug zu bringen.

¹ MARRIAN, P. M. u. G. F.: Biochem. Journ. **24**, 746 (1930).

Neuerdings gelang es, über das Perchlorat gereinigtes und sorgfältig getrocknetes *Pyridin* herzustellen, das allen Anforderungen entspricht und in Blindversuchen bei Erwärmen bis zu 50° keine Gasentwicklung zeigt. Ist es nötig, die GRIGNARDSche Reaktion auch bei Temperaturen über 50° durchzuführen, so ist das in einem Blindversuch bei gleicher Temperatur gefundene Gasvolumen (0,05 bis 0,08 cem) zu berücksichtigen. Da *Pyridin* gegenüber *Anisol* ein bedeutend besseres Lösungsmittel ist, hat die Methode jetzt eine größere Anwendungsmöglichkeit erlangt, so z. B. für Zucker, manche Sterine u. a. m., die sich meist glatt in *Pyridin* lösen oder durch gelindes Erwärmen schon in Lösung gehen. Einen weiteren Vorteil bietet das *Pyridin* bei der Lösung von Substanzen, die beim Erwärmen mit *Anisol* der Zersetzung unterliegen, was besonders bei manchen Naturprodukten (*Alkannin*) eintreten kann.

In Zusammenhang mit dem guten Lösungsvermögen steht die erfreuliche Erscheinung, daß in *Pyridin* die GRIGNARDSche Reaktion bei nahezu allen Substanzen schon bei Raumtemperatur beendet ist, während bei Verwendung von *Anisol*, besonders bei Anwesenheit mehrerer aktiver Wasserstoffatome (*Cholsäure*), die Reaktion erst bei 95° vollständig wird.

Es reagieren in *Pyridin* bei Raumtemperatur: Hydroxyl-, Sulphydryl-, Carboxylgruppen mit einem und Krystallwasser mit zwei aktiven Wasserstoffatomen; *Acetamid* in der Kälte mit einem, in der Wärme (95°) mit zwei aktiven Wasserstoffatomen; *Harnstoff* in der Kälte mit zwei und in der Wärme¹ (95°) mit 3,5—3,8 aktiven Wasserstoffatomen; *Anilin* in der Kälte und in der Wärme (95°) mit einem aktiven Wasserstoffatom; *o*-Phenylen-diamin in der Kälte und in der Wärme (95°) mit zwei aktiven Wasserstoffatomen; *Acetanilid* in der Kälte mit einem aktiven Wasserstoffatom.

Bei *Azobenzol* konnte weder bei Raumtemperatur noch nach dem Erhitzen auf 95° Gasentwicklung (*Äthan*) festgestellt werden.

Sind Nitro- oder Sulfo-Gruppen am Aufbau des Moleküls beteiligt, so stören diese (*Pikrinsäure* und *Sulfosalicylsäure*) die GRIGNARDSche Reaktion bei Raumtemperatur nicht; wird aber erwärmt, so tritt Gasentwicklung ein, die die Ergebnisse unbrauchbar macht². Muß zur Lösung der *Sulfosalicylsäure* in *Anisol* erwärmt

¹ Reaktionsdauer 5—8 Minuten.

² Vgl. J. HOUBEN u. H. WEYL: Methoden der organischen Chemie, Bd. 4, S. 201. 1928.

werden, so wird auch nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur bei der GRIGNARDSchen Reaktion zuviel Gas entbunden.

Die Halogen-Atome in der Chlorbenzoesäure (o-), Brombenzoesäure (m-) und Jodbenzoesäure (p-) stören bei Raumtemperatur und bei 95° die GRIGNARDSche Reaktion nicht, es wird nur aus der Carboxylgruppe 1 Mol Methan gebildet.

Auf eine interessante Beobachtung sei noch hingewiesen, die an einem gelegentlich für Herrn Prof. Dr. H. RAISTRICK¹ analysierten ungesättigten Lacton (Carolicsäure) gemacht wurde. In Anisol verlief, wie zu erwarten war, die GRIGNARDSche Reaktion negativ, in Pyridin wurde 1 Mol Methan erhalten. Die Verfasser erklären diese Erscheinung mit einer Enolisierung bei Verwendung von Pyridin als Lösungsmittel. Im Hinblick auf diese Erscheinung ist es zu empfehlen, neben Pyridin auch Anisol vorrätig zu halten.

Daß die Methode bei sorgfältig hergestellten Reagenzien die Bestimmung des aktiven Wasserstoffes sogar mit äußerst geringen Substanzmengen gestattet, haben W. LÜTTGENS und E. NEGELEIN² gezeigt. Sie übertrugen das Verfahren³ auf die O. WARBURGSche manometrische Versuchstechnik und erhielten sogar mit Einwaagen von 0,9 mg ganz ausgezeichnete Ergebnisse.

Für eine Analyse (ohne Erhitzen) benötigt man bei einiger Übung 25–30 Minuten; die Genauigkeit beträgt $\pm 3\%$ der Theorie.

b) Die Apparatur.

Das Reaktionsgefäß (Abb. 49) aus Jenaer Geräteglas hat einen Inhalt von etwa 17 ccm und besteht aus den zwei Schenkeln *A* und *B*. Absolute Dichtigkeit wird durch einen Schliff von 25 mm Länge erreicht, der mit zwei Stahlfedern gesichert wird. In den hohlen Schliffkern sind das Stickstoff-Zuleitungsrohr (lichte Weite 2 mm) sowie das Stickstoff- bzw. Methan-Ableitungsrohr (lichte Weite 1 mm) eingeschmolzen. Der Hahn *Ha* dient nach erfolgter Luftverdrängung zum Schließen des Systems. Das Stickstoffeinleitungsrohr gabelt sich am Ende; dadurch wird ein rasches Verdrängen der Luft aus den Schenkeln *A* und *B* möglich. Die durch die Gabelung entstandenen Ansätze liegen genau in der Mitte und parallel zu der Gefäßwandung der Schenkel. Bei zu tiefer Lage

¹ CLUTTERBUCK, P. W., H. RAISTRICK u. F. REUTER: J. of Biochem. **29**, 300 (1935).

² LÜTTGENS, W. u. E. NEGELEIN: Biochem. Z. **269**, 177 (1934).

³ Lösungsmittel: Anisol.

wird das Einpassen (Drehen) des Schliffes in das Reaktionsgefäß behindert; ferner würde beim Kippen des Reaktionsgefäßes das GRIGNARD-Reagens in die Ansätze fließen.

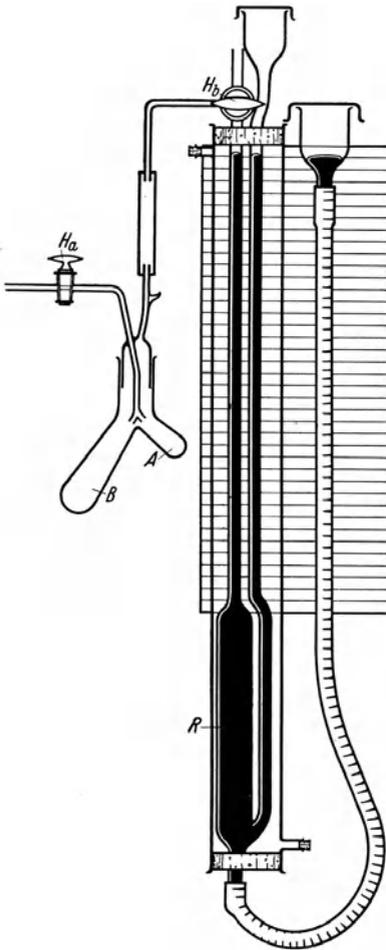


Abb. 49. Apparatur zur Bestimmung des aktiven Wasserstoffes. (Buchstabenerklärung im Text.)

Die erforderliche Dichtigkeit der Stickstoffzuleitung wird durch Glas-an-Glas-Schalten erreicht, wozu im Vakuum paraffinierte Druckschläuche verwendet werden.

Die GRIGNARDSche Reaktion wird in dem Schenkel *B* durchgeführt, dessen langgestreckte Form während des Schüttelns eine Benetzung des Schliffes verhindert. Der kurze Schenkel *A* dient zur Aufnahme der GRIGNARDSchen Lösung. Bei vertikaler Stellung des Reaktionsgefäßes vermag er 2,5 cm Reagens aufzunehmen. Ein Neigen um 60° genügt, um alles GRIGNARD-Reagens mit der in Schenkel *B* befindlichen Substanz in Reaktion zu bringen.

Die *Mikrobürette* ist durch ein rechtwinklig nach unten gebogenes seitliches Ansatzröhrchen und durch einen 70 mm langen Absorptionsschlauch (S. 32) mit dem Reaktionsgefäß verbunden. Der Stickstoff oder das Methan gelangen durch den Dreiwegehahn (oder ein T-Stück mit darüber befindlichem Hahn) in die Bürette. Diese ist 37 cm lang, in hundertstel Kubikzentimeter geteilt und hat ein Fassungsvermögen von 4 cm³. Für Reaktionen bei höherer Temperatur muß das Reaktionsgefäß mitunter bis auf 95° erwärmt werden.

Um den dabei entstehenden Überdruck durch Senken der Quecksilberbirne beheben zu können, ist am Ende der Bürette ein Gas- bzw. Quecksilber-Reservoir *R* von 10 cm Inhalt angeschmolzen, von dessen tiefstem Punkt der Vergleichsschenkel abzweigt. Als Sperrflüssigkeit wird Quecksilber verwandt. Ein mit Wasser gefüllter Zylinder umgibt die ganze Bürette.

Zur Ablesung des Gasvolumens werden die drei Quecksilberkuppen auf gleiche Höhe gebracht, ein hinter der Bürette angebrachter Karton mit Linien erleichtert das Abschätzen der tausendstel Kubikzentimeter.

Da das abzulesende Volumen Methan im Verhältnis zum Volumen des Reaktionsgefäßes sehr klein ist, müssen die Ablesungen der Quecksilberhöhen vor und nach der Bestimmung bei genau gleicher Temperatur vorgenommen werden. Um die Ablesungen immer bei derselben Temperatur (Raumtemperatur) auszuführen, befindet sich in dem Arbeitsraum ein Behälter mit 20–30 Liter Wasser. Aus diesem wird zur Kühlung des Reaktionsgefäßes vor und nach der Analyse Wasser mit einem 1 Liter-Becherglas entnommen. Zur Reaktion bei höherer Temperatur dienen entsprechende Wasserbäder.

c) Die Reagenzien.

1. Reinigung und Trocknung des Stickstoffes.

Da in den Laboratorien nicht immer Stahlflaschen mit Stickstoff von höchstem Reinheitsgrad vorhanden sind, soll zunächst die erforderliche Reinigung von technischem Stickstoff beschrieben werden.

Technischer Stickstoff mit bis zu 5 % Sauerstoff. Um wiederholtes Reduzieren des gebildeten Kupferoxyds zu vermeiden und um den Gasen eine möglichst lange Berührung mit dem Kupfer zu ermöglichen, findet ein gewöhnliches Makroverbrennungsrohr (lichte Weite 23 mm) Verwendung. Dieses wird über eine Länge von 50 cm mit reduzierten Kupferdrahtstücken beschickt; an das Kupfer schließen zu beiden Seiten zwei 5 cm lange Kupferoxydschichten (drahtförmig) an, die durch zwei Kupferdrahtnetzspiralen festgehalten werden. Das so gefüllte Rohr wird auf einem Makroverbrennungssofen zu schwacher Rotglut erhitzt. Zur weiteren Reinigung leitet man die Gase durch eine Waschflasche mit 50 % iger Lauge und zur Trocknung noch durch eine solche mit konz. Schwefelsäure. Die letzten Spuren Feuchtigkeit hält ein mit Phosphorpentoxyd gefülltes U-Rohr zurück.

Stickstoff vom Reinheitsgrad 99,5 %. Ein Makroverbrennungsrohr wird auf 35 cm Länge abgeschnitten und mit einer 15 cm langen Schicht von reduzierten Kupferdrahtstücken und zwei abschließenden kurzen Kupferspiralen gefüllt. Auf einem Mikroverbrennungsgestell wird die Rohrfüllung mit einem Mikrolangbrenner glühend

erhalten. Die weitere Reinigung und Trocknung des Stickstoffes erfolgt wie oben.

Stickstoff vom Reinheitsgrad 99,9%, der zur Füllung elektrischer Glühbirnen Verwendung findet, ist bei der Osram G. m. b. H., Berlin, erhältlich. Eine Reinigung hat sich als unnötig erwiesen. Aus der Bombe wird der Stickstoff sogleich durch die Trocknungsanlage in das Reaktionsgefäß eingeleitet.

Den gereinigten Stickstoff auf Vorrat in einem Gasometer anzusammeln, hat sich als unzweckmäßig erwiesen. Denn der dem Gasometer entnommene Stickstoff enthielt schon nach einigen Tagen Sauerstoff (Luft), der aus dem die Stickstoffatmosphäre abschließenden Wasser stammen dürfte.

Nach Beendigung der Analysen ist die Reinigungs- und Trocknungsanlage unter Stickstoff zu halten und gegen das Eindringen von Feuchtigkeit durch Anschließen eines Phosphorpentoxyd-Schlußröhrchens an das U-Rohr zu schützen.

2. Reinigung der Reagenzien.

Iso-Amyläther wird einige Tage mit Natrium stehen gelassen und hernach über frischem Natrium abdestilliert (Sdp. = 171° bis 172°, 750 mm).

Magnesium findet in Bandform Anwendung. 30 mm lange Stücke Magnesiumband werden mit verdünnter Essigsäure, Alkohol und Äther gereinigt. Die käuflichen Späne liefern bei der Darstellung des GRIGNARD-Reagens einen feinen Schlamm, der beim Abnutschen die Poren der Glassinterplatte verlegt; von ihrer Verwendung ist daher abzuraten.

Methyljodid. Technisches Methyljodid kann durch fraktionierte Destillation gereinigt werden (Sdp. = 43°) und leistet dann gleiche Dienste wie die Analysenware von E. MERCK.

Anisol wird über Natrium abdestilliert (Sdp. = 152,5° bis 153°, 761 mm) und über Natrium aufbewahrt.

Pyridin. 500 g Pyridin werden nach der Vorschrift von F. ARNDT und P. NACHTWEY¹ über das Perchlorat von den Homologen befreit². Das im Vakuum abdestillierte Pyridin wird zur vollständigen Trocknung in einer festen Flasche mit Schliffstopfen mit einigen groben

¹ ARNDT, F. u. P. NACHTWEY: Ber. dtsh. chem. Ges. 59, 448 (1926).

² Über das Perchlorat gereinigtes Pyridin kann bei Dr. FRAENKEL und Dr. LANDAU, Berlin-Oberschöneweide bezogen werden.

Stücken Bariumoxyd 6 Stunden lang auf einer Schüttelmaschine kräftig geschüttelt. Ist nach dem Schütteln noch festes Bariumoxyd vorhanden¹, wird das Pyridin rasch durch ein Faltenfilter in eine Kappenflasche filtriert, in dem sich ebenfalls grobes Bariumoxyd befindet. Nach einigen Tagen Stehen ist das Pyridin gebrauchsfertig.

3. Darstellung des GRIGNARDSchen Reagens.

In einen trockenen 150 ccm-Rundkolben, der durch einen Schliff mit einem Rückflußkühler mit aufgesetztem Chlорcalciumrohr verbunden ist, werden 4,5 g blankes Magnesiumband (Stücke von etwa 30 mm Länge), 50 g Amyläther (iso) und 18 g Methyljodid gebracht. Zur Einleitung der Reaktion kann man einige Jodkrystalle zugeben. Dann setzt man den Kolben mit aufgesetztem Kühler auf ein noch nicht angeheiztes Wasserbad und beginnt zu erwärmen. Dabei kommt die Reaktion allmählich in Gang; wird sie zu heftig, so entfernt man das Wasserbad (Kühlen ist meist nicht notwendig). Vom Beginn der Reaktion gerechnet, wird $\frac{1}{2}$ Stunde auf dem siedenden Wasserbad erhitzt und dieses sodann entfernt.

Nach dem Abkühlen auf ungefähr 30° wird der Rückflußkühler durch ein Einsatzstück zum Einleiten von Stickstoff und einen angeschliffenen absteigenden Kühler ersetzt. Nun wird das überschüssige Methyljodid unter Durchleiten von Stickstoff auf dem Wasserbad ($\frac{1}{2}$ Stunde) abdestilliert. Unterdessen trocknet man eine Glasnutsche (11 G 4 Schott) und eine Absaugflasche von 100 ccm Inhalt im Trockenschrank bei 110°. Der noch heiße Absaugkolben mit aufgesetzter Nutsche wird an eine gute Wasserstrahlpumpe angeschlossen und aus der Bombe Stickstoff auf die Nutsche geleitet. Ließe man die Nutsche und die Absaugflasche nach der Entnahme aus dem Trockenschrank an der Luft abkühlen, so würde sich ein Feuchtigkeitsbelag bilden, der mit dem GRIGNARDSchen Reagens sogleich reagiert. Sind GRIGNARD-Reagens und Nutsche auf Raumtemperatur erkaltet, gießt man das trübe Reagens von den im Kolben befindlichen Magnesiumbandrückständen in die Nutsche ab. Das Durchsaugen kann mitunter $\frac{1}{2}$ —1 Stunde dauern. Ein unnötiger Luftzutritt wird vermieden, wenn man den Schlauch der Pumpe schon abzieht, solange sich noch 1—2 mm GRIGNARD-Lösung auf der Nutsche befinden. Ungeachtet des beim Aufheben des Vakuums gebildeten feinen Häutchens auf dem Reagens wird die klare

¹ Sonst ist neues Bariumoxyd zuzugeben und nochmals dieselbe Zeit zu schütteln.

Lösung in eine ebenfalls durch Einleiten von Stickstoff gekühlte, scharf getrocknete, 100 ccm fassende Flasche mit Schliffstopfen abgegossen.

Dieses Reagens enthält noch Spuren von Methyljodid, die entfernt werden müssen. Zu diesem Zweck wird ein Claisenkolben von 100 ccm Inhalt in abwechselnder Reihenfolge evakuiert und mit Stickstoff gefüllt, sodann wird das Filtrat in den Kolben gebracht und evakuiert. Durch Quetschhähne ist ein plötzliches Anspringen des Vakuums zu vermeiden, zur Kontrolle ist ein Manometer eingeschaltet. In einem Wasserbad von 50° werden nun unter vermindertem Stickstoffdruck die restlichen Spuren Methyljodid $\frac{1}{2}$ Stunde lang entfernt. Während das GRIGNARD-Reagens abkühlt, wird aus der Stickstoffbombe mit Hilfe eines Quecksilber-Überdruckventils der Kolben langsam mit Stickstoff gefüllt.

Das früher in kleine Fläschchen abgefüllte Reagens besaß eine mehr oder weniger lange Haltbarkeit. Seit längerer Zeit hat sich das Einschmelzen des Reagens unter Stickstoff in Ampullen glänzend bewährt. Dazu werden im Trockenschrank bei 110° 10—12 Reagensgläser getrocknet, unter Einleiten von Stickstoff ausgekühlt und mit tadellos sitzenden Gummistopfen verschlossen. Mit einem kleinen Trichter, der 6 cm über dem Boden der Reagensgläser endet, wird das GRIGNARD-Reagens rasch in Portionen von 3—7 ccm in die Reagensgläser abgefüllt, worauf diese sogleich wieder verschlossen werden. Am Gebläse schmilzt man nun die Reagensgläser 5—6 cm über dem GRIGNARD-Reagens zu und läßt die Schmelzstelle langsam erkalten. Zuweilen bilden sich unter der Schmelzstelle schwarze Ringe, die keinen störenden Einfluß haben, da beim Öffnen die Ampulle knapp über dem Reagens abgesprengt wird. Das Reagens ist vollkommen klar und besitzt einen Stich ins Gelbgrüne. Seine Haltbarkeit ist unbegrenzt. Die GRIGNARD-Lösung ist 1,2—1,4 normal. Man bestimmt ihre Stärke, indem man 1 ccm mit überschüssiger n/10-Salzsäure zersetzt und mit n/10-Lauge (Phenolphthalein) zurücktitriert.

4. Die Vorbereitung zur Bestimmung.

Sehr wichtig für einen einwandfreien Verlauf der Bestimmung ist die vollständige Löslichkeit der Substanz in Pyridin oder Anisol und die Abwesenheit von Feuchtigkeit. Alle Substanzen sind in der Achatschale feinst zu pulverisieren und mehrere Stunden im Exsiccator über Phosphorperoxyd zu trocknen. Mitunter werden

Krystallalkohol und Krystallwasser von den Substanzen sehr festgehalten und nur langsam abgegeben, so daß ein Trocknen bei 100° und auch darüber unumgänglich ist.

Findet Anisol als Lösungsmittel Anwendung, so wird aus der Vorratsflasche (über Natrium) die für die Bestimmung nötige Menge in eine kleine Schliffflasche gebracht, mit Phosphorpentoxyd versetzt (etwa 1 g Phosphorpentoxyd auf 20 g Anisol) und einige Male gut durchgeschüttelt. Beim Stehen setzt sich das Phosphorpentoxyd am Boden ab und das klare Anisol kann für die Bestimmung mit der Pipette abgenommen werden.

Eine GRIGNARD-Ampulle wird etwa 1 cm über der Flüssigkeit angefeilt und die Spitze mit einem heißen Glastropfen abgesprengt. Man gießt den Inhalt der Ampulle in ein kleines Schlifffläschchen, das im Trockenschrank bei 115° getrocknet und dann unter Einleiten von Stickstoff abgekühlt wurde, und setzt den Schliffstopfen gut ein.

d) Die Ausführung der Bestimmung.

Die Einwaage der Substanz. Wie allgemein bei volumetrischen Bestimmungen wird auch hier die Einwaage entsprechend dem zu erwartenden Gasvolumen gewählt.

Die im Exsiccator aufbewahrte Substanz wird, wenn sie fest ist, im Wägeröhrchen mit langem Stiel eingewogen und auf den Boden des Schenkels *B* gebracht. Hat man die Substanz in einem Platinschiffchen quantitativ getrocknet, so läßt man dieses bei schräg gehaltenem Reaktionsgefäß in den Schenkel *B* gleiten. Zum Einwägen von Ölen und Flüssigkeiten verwendet man am besten das Mikrowägegläschen (S. 129), Flüssigkeiten mit hohem Dampfdruck wird man nach J. PRSCH in eine Kapillare einwägen und diese mit der Spitze nach unten in Schenkel *B* schieben. Hierbei ist schon vorher das Lösungsmittel in das Reaktionsgefäß zu bringen. Durch vorsichtiges Erwärmen im Stickstoffstrom treibt man dann die Flüssigkeit aus der Kapillare.

Das Zusammensetzen der Apparatur. Das tadellos mit salzsäurehaltigem Wasser, Wasser, Alkohol und Aceton gereinigte Reaktionsgefäß, der Schliff und die erforderlichen Pipetten werden in den Trockenschrank (110°) gebracht. Das Reduzierventil wird so eingestellt, daß der Bombe in 5 Minuten 100—150 ccm Stickstoff entströmen.

Sodann entnimmt man dem Trockenschrank das Reaktionsgefäß, paßt den Schriff ein, sichert ihn durch eine Stahlfeder und stellt die Verbindung mit dem U-Rohr und der Bürette her, setzt den Hahn *Ha* ein (schwach fetten) und verdrängt die Luft aus dem Reaktionsgefäß und der Bürette. Während das Reaktionsgefäß im Stickstoffstrom erkaltet, wird die Einwaage gemacht.

Nach 5—7 Minuten (vom Beginn des Durchleitens) wird das abgekühlte Reaktionsgefäß abgenommen. Während man die Pipetten unter Durchleiten von Stickstoff erkalten läßt, wird an der Waage die Substanz in Schenkel *B* gebracht. Zur Lösung der Substanz werden entweder 1 ccm Pyridin oder 3 ccm Anisol zugegeben. Ist die Substanz vollkommen gelöst¹, so werden in Schenkel *A* 0,5 ccm GRIGNARD-Reagens vorsichtig pipettiert, die obere Hälfte des Schriffes gut gefettet (Vaseline), die Stahlfedern eingehakt und das Reaktionsgefäß wie vorher angeschlossen. Dann hängt man das Reaktionsgefäß in das dem Wasserbehälter entnommene Wasser und stellt das Quecksilber zwischen die Marken 0,0 und 0,1 der Bürette ein. Während man 5 Minuten Stickstoff durch die Apparatur leitet, wird das Wägeröhrchen zurückgewogen, die Pipetten werden für die nächste Bestimmung mit Spülalkohol und Aceton² gereinigt und in den Trockenschrank gelegt. Nun werden die Hähne *Ha* und *Hb* geschlossen, die Verbindung mit der Stickstoffbombe gelöst und der Stickstoffstrom kleingestellt. Ist nach 3 Minuten eine Druckänderung wahrzunehmen, so wird durch Öffnen des Hahnes *Hb* wieder Atmosphärendruck hergestellt. Nach weiteren 3 Minuten soll keine Druckänderung mehr festzustellen sein³.

Die GRIGNARDSche Reaktion und die Volumsablesung. Sind die Quecksilberhöhe, der Barometerstand und die Wassertemperatur notiert, wird die GRIGNARDSche Reaktion wie folgt durchgeführt.

Zuerst entfernt man das Wasserbad und läßt durch Neigen des Reaktionsgefäßes um 60—70° die GRIGNARD-Lösung zur Substanz fließen und schüttelt solange, bis man in der Bürette keine

¹ Ungelöste Substanz wird man durch vorsichtiges Erwärmen unter Stickstoff zu lösen versuchen.

² Die Pipette für die GRIGNARD-Lösung zuvor noch mit salzsäurehaltigem Wasser und Wasser.

³ Beobachtet man Volumsverminderung, so kann diese durch erneutes Stickstoffdurchleiten behoben werden, der von Feuchtigkeit hervorgerufene Überdruck läßt sich meist nicht mehr beheben.

Gasentwicklung mehr feststellen kann¹. Sodann behebt man den durch die Methanentwicklung hervorgerufenen Überdruck durch Senken der Quecksilberbirne und bringt das Reaktionsgefäß wieder in das Wasserbad. Nach 5 Minuten wird das Volumen bei gleicher Höhe der drei Quecksilbermenisken auf 0,005 ccm genau abgelesen. Ist die Reaktion bei höherer Temperatur auszuführen, wird das Reaktionsgefäß in ein entsprechendes Wasserbad gebracht und öfter geschüttelt. Nach 5 Minuten wechselt man das Wasserbad gegen eines von Raumtemperatur aus, kontrolliert die Temperatur und liest nach 10 Minuten ab.

Für die folgende Analyse wird das Reaktionsgefäß abgenommen, die Vaseline mit Benzol entfernt und die Apparatur wie vorher gereinigt. In 15 Minuten sind Reaktionsgefäß und Pipetten wieder trocken. Der ersten Bestimmung hat stets eine Testanalyse oder eine Blindwertbestimmung voranzugehen. Wird nicht mehr analysiert, ist die Bürette mit einem Phosphorpenoxydröhrchen gegen Feuchtigkeit zu schützen. Neue Reagenzien müssen in Blindversuchen auf ihre Reinheit geprüft werden.

Berechnung der Analyse.

Unter Benützung des wahren Literegewichtes des Methans 0,7168 ergibt sich der Prozentgehalt aktiven Wasserstoffes zu

$$\% \text{ H} = \frac{1,0078 \cdot 100 \cdot 1000 \cdot v_0}{22365 \cdot s} = 4,506 \cdot \frac{v_0}{s} \quad (\log f = 65381). \quad (1)$$

v_0 reduziertes Volumen in Kubikzentimetern,

s eingewogene Substanzmenge in Milligrammen.

Wenn man für die Umrechnung auf 0° und $p = 760$ mm die Faktoren der Stickstofftabellen f_N benützt, so kann man die Ausrechnung von v_0 sparen. Demnach ist

$$\% \text{ H} = 3,604 \cdot f_N \cdot \frac{v}{s} \quad (\log f = 55673). \quad (2)$$

Wurde in Pyridin bei höheren Temperaturen gearbeitet, ist der im Kontrollversuch ohne Substanz ermittelte Wert, sowie der Dampfdruck des Pyridins zu berücksichtigen. Für die Ausrechnung von f_N ist dabei von dem abgelesenen Barometerstand der in der folgenden Tabelle angegebene Dampfdruck des Pyridins bei entsprechender Temperatur abzuziehen:

¹ Im allgemeinen ist die Reaktion in 1 Minute beendet.

Dampfdruck des Pyridins¹.

| t (°) | p (mm) | t (°) | p (mm) | t (°) | p (mm) |
|---------|----------|---------|----------|---------|----------|
| 10 | 7,7 | 18 | 13,4 | 26 | 20,8 |
| 12 | 9,0 | 20 | 14,9 | 28 | 23,2 |
| 14 | 10,2 | 22 | 16,7 | 30 | 25,7 |
| 16 | 11,8 | 24 | 18,6 | 32 | 29,0 |

Beispiel:

3,145 mg Glucose in Pyridin:

Reaktionstemperatur 21°, $v_0 = 1,93$ ccm;

1,520 mg Glucose in Pyridin:

Reaktionstemperatur 21°, $v_0 = 0,93$ ccm. $C_6H_{12}O_6$ (180,08)Ber. für 5 akt. H-Atome = 2,78 % H, Gef. = 2,77 % H;
„ = 2,76 % H.2,175 mg Sulfosalicylsäure + 2 H₂O in Pyridin:Reaktionstemperatur 22°, $v_0 = 1,32$ ccm;2,545 mg Sulfosalicylsäure + 2 H₂O in Pyridin:Reaktionstemperatur 21°, $v_0 = 1,56$ ccm. $C_7H_6O_6S + 2 H_2O$ (254,12)Ber. für 7 akt. H-Atome = 2,75 % H, Gef. = 2,73 % H;
„ = 2,76 % H.**IV. Bestimmung primärer Aminogruppen.****Methode von D. D. VAN SLYKE².****a) Grundlagen der Methode.**

Die Methode beruht darauf, daß viele primäre Aminogruppen mit salpetriger Säure unter Stickstoffentwicklung nach der Gleichung $RNH_2 + HNO_2 = ROH + H_2O + N_2$ reagieren. Die salpetrige Säure wird aus Natriumnitrit und Eisessig dargestellt. Die dabei entweichenden Stickoxyde benutzt man, um alle Luft quantitativ aus dem Apparat auszutreiben, bevor man die Substanz zugibt. Die Stickoxyde werden in einer HEMPELSchen Pipette durch alkalische Permanganatlösung absorbiert und der übrigbleibende Stickstoff wird in einer Meßbürette volumetrisch bestimmt.

¹ Entnommen aus: Jahrestabellen chemischer, physikalischer, biologischer und technologischer Konstanten und Zahlenwerte, Bd. 9, S. 179. 1929.

² SLYKE, D. D. v.: J. of biol. Chem. **9**, 195 (1911); **12**, 275 (1912); **16**, 121 (1913); **23**, 407 (1915) und Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, Abt. 1, Teil 7, S. 263.

Es reagieren meist glatt¹ alle α -Aminosäuren und die daraus aufgebauten Peptide innerhalb von 5 Minuten bei Raumtemperatur; im Lysin reagiert die zweite Aminogruppe (ϵ -Stellung) erst in 30 Minuten aus. Da der Stickstoff des Pyrrolidin-, Indol- und Imidazolringes nicht reagiert, wird von dem Gesamtstickstoff des Tryptophans nur die Hälfte, des Hystidins $\frac{1}{3}$ und des Arginins $\frac{1}{4}$ erfaßt. Prolin und Oxyprolin spalten keinen Stickstoff ab. Die Guanidingruppe $\text{H}_2\text{N}-\text{C}(=\text{NH})-\text{HN}-$ reagiert sowohl im freien Guanidin als auch im Kreatin und Arginin überhaupt nicht. Methylamin und Ammoniak benötigen eine Schüttelzeit von $1\frac{1}{2}$ –2 Stunden. Bei Harnstoff ist die Reaktion erst nach 8 Stunden beendet. Amino-purine und Amino-pyrimidine müssen 2–5 Stunden geschüttelt werden. Bei Asparaginsäure reagiert nur die eine Aminogruppe, der Säureamidstickstoff bleibt unangegriffen. Glykokoll und Cystin liefern ein etwas zu hohes Gasvolumen, das gewöhnlich beim Glykokoll 103 %, beim Cystin 107 % der Theorie beträgt. Cephalin² (nicht hydrolysiert) gibt 110 % der Theorie.

b) Reagenzien.

1. *Natriumnitritlösung.* 30 g Natriumnitrit (p. a.) werden in 100 ccm Wasser gelöst. Auch die reinsten käuflichen Präparate entwickeln beim Ansäuern geringe Mengen Stickstoff, der als Blindwert nach S. 209 zu bestimmen ist.

2. *Eisessig* p. a.

3. *Alkalische Permanganatlösung.* In 1 Liter Wasser löst man 50 g Kaliumpermanganat und 25 g Ätzkali.

4. *Oktylalkohol* (sekundär), Kahlbaum, Berlin.

c) Die Apparat.

Die in Abb. 50 dargestellte Mikroapparatur nach D. D. VAN SLYKE wird von der Firma „Hallesche Laboratoriums-Geräte G. m. b. H.“ hergestellt. Gute Dichtigkeit wird durch besonders große Hähne erzielt. Die Apparat besteht aus drei Hauptteilen: 1. Reaktionsgefäß mit Einfüllbürette und Einfülltrichter, 2. Meßbürette, 3. HEMPELSche Pipette.

¹ Vgl. E. ABDERHALDEN: Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, Abt. 1, Teil 7, S. 263 und G. KLEIN: Handbuch der Pflanzenanalyse, H. LIEB I, S. 234. Berlin: Julius Springer 1931.

² RUDY, H. u. I. H. PAGE: Z. physiol. Chem. **193**, 251 (1930).

Das Reaktionsgefäß (*D*) ist zylindrisch und hat einen Inhalt von etwa 6 ccm. Am Boden ist es verjüngt und besitzt ein Ansatzrohr mit Glashahn (*d*) zum Ablassen der Lösung. Bevor das

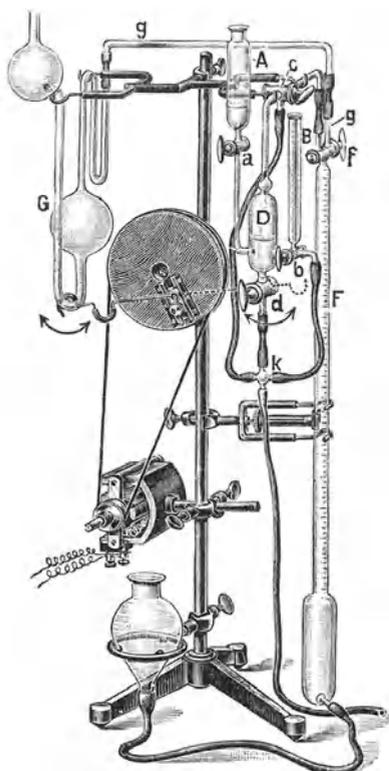


Abb. 50. Mikro-van SLYKE-Apparatur der Firma Hallesche Laboratoriums-Geräte G.m.b.H., Halle a. S.
D Reaktionsgefäß; *B* Einfüllbürette;
A Einfülltrichter; *F* Meßbürette;
G HEMPELSche Pipette;
 weitere Buchstabenerklärung im Text.

Reaktionsgefäß oben in die Kapillare (1—1,5 mm lichte Weite) übergeht, bildet es eine Schaumkugel, die während des Schüttelns verhindert, daß Flüssigkeit in die Kapillare gelangt. Nach etwa 8 cm ist die Kapillare rechtwinklig gebogen und führt zu dem Dreiwegehahn (*c*). Dieser stellt einerseits die Verbindung zur Meßbürette (*F*) her und dient andererseits mit seinem unteren Ansatzrohr zum Ablassen der Gase aus dem Reaktionsgefäß oder der Meßbürette (*F*). An den Dreiwegehahn (*c*) schließt sich eine abgebogene Kapillare an, die mittels eines Gummischlauches mit dem GREINER-FRIEDRICH-Hahn (*f*) der Meßbürette verbunden wird.

Knapp über der unteren Verengung des Reaktionsgefäßes mündet an der rechten Seite der kapillare Dreiwegehahn (*b*), der nach oben mit der Einfüllbürette (*B*) verbunden ist und noch ein kurzes nach unten abgebogenes Ableitungsrohr besitzt. Die Einfüllbürette hat ein Fassungsvermögen von 2 ccm und ist in 0,01 ccm unterteilt. In gleicher Höhe auf der

linken Seite des Reaktionsgefäßes mündet der mit Hahn (*a*) versehene, zylindrische Einfülltrichter (*A*) von 14 ccm Inhalt.

Das Reaktionsgefäß (*D*) und der Einfülltrichter (*A*) besitzen je eine eingefeilte Marke. Die Marke des Reaktionsgefäßes liegt bei etwa $\frac{2}{5}$ des Gesamtvolumens (von unten gerechnet) und die des Einfülltrichters so, daß er bis dorthin $\frac{1}{5}$ des Volumens des Reaktionsgefäßes faßt.

Der Hahnansatz (*d*) des Reaktionsgefäßes ist durch einen Gummischlauch mit einem Vierwegestück (*K*) verbunden. Die

horizontalen Ansatzstücke des Vierwegestückes sind durch Gummischläuche mit den Ansätzen der Hähne (*b*) und (*c*) in Verbindung. Über den unteren Ansatz ist ein langer, unten offener Abflußschlauch gezogen.

Die Meßbürette (*F*) hat einen Inhalt von 3 ccm, ist etwa 30 cm hoch, besitzt einen inneren Durchmesser von 3—5 mm und ist in 0,01 ccm unterteilt. Unter dem Hahn (*f*) ist sie in einer Länge von 2—3 cm kapillar verjüngt und trägt an dieser Stelle die Nullmarke. Am Ende der Teilung erweitert sie sich zu einem Reservoir für die Aufnahme der Reaktionsgase, vor allem der Stickoxyde. Knapp über dem Boden ist sie mittels eines Schlauches mit der Birne verbunden. Der GREINER-FRIEDRICH-Hahn (*f*) ist mit einem oberen Ansatz durch einen Gummischlauch mit der Brücke (*g*) verbunden. Diese besteht aus einer starkwandigen, horizontal verlaufenden Kapillare, die an beiden Seiten rechtwinklig nach unten gebogen ist und die Verbindung zwischen der Bürette (*F*) und der HEMPELSchen Pipette (*G*) bewerkstelligt. Die HEMPELSche Pipette besteht aus zwei untereinander verbundenen Glaskugeln von 70 mm Durchmesser, von denen die untere durch eine zweimal um 180° gebogene Kapillare mit der Brücke verbunden ist.

Die ganze Apparatur ist auf einem Stativ hängend angebracht. Lediglich die Bürette, der Motor und die Riemenscheibe sind fest montiert. Das Reaktionsgefäß hängt nur an der Brücke rechts und links vom Dreiwegehahn (*c*) in zwei Gabeln. Auf gleicher Höhe ist die HEMPELSche Pipette ebenso befestigt.

Der ganze Apparat muß so angefertigt sein, daß der Abflußhahn des Reaktionsgefäßes und die untere Biegung der HEMPELSchen Pipette in gleicher Höhe liegen, denn zwischen diesen Apparateilen wird die Riemenscheibe des Motors befestigt, der das Schütteln besorgt. Auf der Scheibe kann der Führungsstab in radialer Richtung verstellt werden, so daß die Amplitude und damit das Schütteln nach Bedarf reguliert werden kann. Eine weitere Handhabe zur Einstellung der Schüttelgeschwindigkeit gibt der Regulierwiderstand des Motors.

Die Einwaage.

Von der Substanz wird in ein Meßkölbchen von 2 oder 5 ccm Inhalt mit dem Stickstoffwägeröhrchen (S. 96) soviel Substanz eingewogen, daß bei Entnahme von 1 oder 2 ccm ein Volumen von 0,5—2,0 ccm Stickstoff zur Ablesung kommt, wobei man zu berücksichtigen hat, daß eine Aminogruppe doppelt soviel Stickstoff

wie bei der DUMAS-Methode liefert. Die Substanz wird hierauf in Wasser gelöst, das man bis zur Marke auffüllt. Bei wasserunlöslichen Substanzen kann zur Lösung auch 2 n-Mineralsäure, 50 %ige Essigsäure oder verdünnte Lauge verwendet werden.

d) Die Ausführung der Bestimmung.

Der mit Schwefelchromsäure, dest. Wasser und Alkohol gereinigte und getrocknete Apparat wird auf das Stativ montiert; die Schlauchverbindungen werden mit festen, straff sitzenden Schläuchen hergestellt und die Hähne mit Hochvakuumfett schlierenfrei gefettet. Dann füllt man die HEMPELSche Pipette bis an die Schlauchverbindung zur Brücke mit der Permanganatlösung voll; bringt in die Meßbürette *F*, von der Birne aus, destilliertes Wasser und schließt die mit Wasser gefüllte Brücke *g* an die HEMPELSche Pipette *G* und die Meßbürette *F* luftfrei an. Man prüft durch Senken der Birne, ob Luftblasen beim Anschließen entstanden sind; drängt allenfalls die Permanganatlösung durch *g* bis zum Bürettenhahn *f*, läßt die Luft aus der Bürette nach *c* ab und bringt durch Heben der Birne wieder Wasser in die Brücke. Dann stellt man durch Drehen des Bürettenhahnes *f* die Verbindung mit der Kapillare zum Reaktionsgefäß her und füllt diese mit Wasser aus der Meßbürette bis zum Hahn *c*, den man dann gegen die Bürette verschließt. Bevor man mit dem Verdrängen der Luft beginnt, muß der Hahn *b* unter der Einfüllbürette *B* geschlossen werden (Bohrung leer).

Für das Austreiben der Luft durch die Stickoxyde füllt man in den Einfülltrichter *A* Eisessig bis zur Marke und läßt ihn in das Reaktionsgefäß *D* abfließen. Dann bringt man auf gleiche Weise so viel Natriumnitritlösung ein, daß das Reaktionsgefäß bis über die Kugel gefüllt ist, wobei die Luft durch den Hahn *c* nach dem Vierwegestück *K* entweichen kann; man schließt *c* durch Drehen gegen das Reaktionsgefäß ab und schüttelt solange bis das Nitrit-Eisessig-Gemisch durch die Stickoxyde bis zur Marke am Reaktionsgefäß verdrängt ist (*a* offen). Die angesammelten Stickoxyde läßt man durch Hahn *c* austreten und wiederholt das Schütteln, um die letzten Spuren Luft auszutreiben. Hat man das Gas abgelassen, wird die Lösung noch einmal bis zur Marke verdrängt, der Hahn *a* am Einfülltrichter geschlossen und durch *c* die Verbindung mit der Bürette *F* hergestellt (Birne tief stellen!).

Nun bringt man die Substanzlösung aus dem Meßkölbchen mit einer beliebigen Pipette in die Einfüllbürette *B* und stellt sie, durch Ablassen mit Hahn *b* nach außen, genau auf die Nullmarke ein. Hierauf läßt man durch den Hahn *b* eine genau bestimmte Menge der Substanzlösung vorsichtig in das Reaktionsgefäß durch den Unterdruck der tiefgestellten Birne einsaugen und beginnt zu schütteln. Die erforderliche Dauer des Schüttelns hängt von der Natur der Substanz ab. Im allgemeinen benötigt man 3—5 Minuten. Bei Substanzen, die sehr stark schäumen, bringt man schon beim Verdrängen der Luft 0,5—1 ccm *Oktylalkohol* durch die Einfüllbürette in das Reaktionsgefäß oder setzt ihn erst, sobald ein Schäumen bei der Analyse auftritt, auf gleichem Wege zu (Einfüllbürette vorher gut mit Eisessig ausspülen!).

Nach beendetem Schütteln wird der Hahn *a* am Einfülltrichter geöffnet und das ganze Gasgemisch (Stickoxyde und entbundener Stickstoff) in die Meßbürette *F* übergetrieben. Man dreht den Hahn *f* um 180° und drängt durch Heben der Birne das ganze Gas aus der Meßbürette in die HEMPELSche Pipette weiter. Die Absorption der Stickoxyde und der aus der Substanz entbundenen Kohlensäure in der Permanganatlösung beschleunigt man durch 2 Minuten langes Schütteln der HEMPELSchen Pipette (langsames Tempo).

Das Restgas, das aus reinem Stickstoff besteht, wird wiederum in die Meßbürette gedrückt, auf die Nullmarke eingestellt und das Volumen in üblicher Weise auf 0,002 ccm abgelesen (Birne!).

Von dem quantitativen Verlauf der Reaktion überzeugt man sich, indem man den Stickstoff durch Hahn *c* ins Freie abläßt und die ganze Bestimmung vom Beginn des Schüttelns an noch einmal durchführt. Das beim zweiten Male in der Meßbürette abgelesene Volumen darf nicht größer sein als das der zugehörigen Blindwertbestimmung.

Die Blindwertbestimmung macht man unmittelbar vor oder nach der eigentlichen Analyse, wobei man unter ganz genau gleichen Bedingungen nur ohne Substanz arbeitet, da das im Leerversuch erhaltene Stickstoffvolumen nicht nur von der Reinheit der Reagenzien, sondern auch in gewissen Grenzen von der Schüttelzeit abhängt. Bei guten Nitritlösungen liefert der Leerversuch 0,03, höchstens 0,05 ccm Stickstoff (Schüttelzeit 5 Minuten). Bei gleichbleibenden Reagenzien ist der Blindwert in der Regel konstant und es genügt, ihn vor jeder neuen Analysenreihe zu kontrollieren.

Berechnung.

Vom gefundenen Stickstoffvolumen (auf 0,002 ccm genau abgelesen) wird der im Leerversuch ermittelte Blindwert abgezogen und die erhaltene Zahl durch 2 dividiert; dann wird der Barometerstand und die Temperatur des Arbeitsraumes abgelesen.

Unter Benutzung der Gasreduktionstabellen in F. W. KÜSTERS Logarithmentafeln¹ wird der Stickstoff wie bei der DUMAS-Methode (S. 103) ausgerechnet. Da wir hier Wasser als Sperrflüssigkeit haben, ist noch der der jeweiligen Temperatur entsprechende Wasserdampfpartialdruck (p_w ; erste Spalte) vom abgelesenen Barometerstand abzuziehen.

$$\log \% N_{\text{NH}_2} = \log v + \log N + (1 - \log \text{Einwaage}).$$

Beispiel:

Aus 2,748 mg Alanin² wurden bei 21° und 757 mm Barometerstand 0,798 ccm Stickstoff erhalten. Nach Abzug des Blindwertes von 0,04 ccm und Dividieren durch 2 ist $v = 0,379$ ccm. Der Wasserdampfpartialdruck bei 21° ist 18,7 (rund 19) mm, danach $\log N$ (bei $p = 738$) = 05210.

$$2,748 \text{ mg Alanin: } p = 738 \text{ mm; } t = 21^\circ; v = 0,379 \text{ ccm}$$

$$\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2 (89,06) \text{ Ber. } N_{\text{NH}_2} = 15,73 \%, \text{ Gef. } N_{\text{NH}_2} = 15,55 \%$$

V. Die Bestimmung von Methoxyl- und Äthoxylgruppen. Methode von F. PREGL.

a) Die gravimetrische Methode (Mikro-ZEISEL).

Das Verfahren von J. ZEISEL beruht darauf, daß Methoxy- oder Äthoxyverbindungen mit siedender Jodwasserstoffsäure Methyl- oder Äthyljodid abspalten. Die flüchtigen Alkyljodide gelangen in einem Kohlensäurestrom in eine Vorlage, die alkoholische Silbernitratlösung enthält. Sie reagieren dort mit dem Silbernitrat unter Bildung eines Doppelsalzes (AgJ , AgNO_3). Durch Zusatz von Wasser und Salpetersäure wird das Doppelsalz in Silbernitrat und Jodsilber gespalten und letzteres ausgewogen.

¹ KÜSTER, F. W.: Logarithmische Rechentafeln, 35.—40. Aufl., S. 60, Tafel 7. 1929.

² Es wurden 5,496 mg Alanin in 2 ccm (Meßkölbchen) gelöst und 1,00 ccm aus der Einfüllbürette abgelassen.

1. Die Apparatur.

Sie besteht aus einem Apparat zur Entwicklung von Kohlensäure und dem Mikro-Methoxyl-Bestimmungsapparat (Abb. 51) mit dem Absorptionsgefäß *B*.

Die Kohlensäure wird einem gewöhnlichen KIPPSchen Apparat oder auch einer Kohlensäurestahlflasche entnommen. Zur Reinigung der Kohlensäure (von Salzsäuredämpfen) benützt man eine Waschflasche, die mit Sodalösung beschickt ist. In den Schlauch (4—6 mm Innendurchmesser), der die Waschflasche mit dem Methoxyl-Bestimmungsapparat verbindet, schiebt man einige Bindfadenstücke etwa 10 cm weit hinein und bringt über dieser Stelle einen Schraubensquetschhahn an; dadurch wird eine außerordentlich feine Regulierung des Gasstromes ermöglicht.

Der Methoxyl-Bestimmungsapparat (Abb. 51) ist aus Jenaer Geräteglas angefertigt. Er besteht aus dem olivenförmigen Siedekölbchen *SK* von 4—5 cm Inhalt mit dem Steigrohr *SR* und dem seitlichen Ansatz- (Einleitungs-) Röhrchen *A*, durch das man das Kölbchen beschickt und die Kohlensäure einleitet. Um zu vermeiden, daß während der Bestimmung Dämpfe in das Ansatzröhrchen hochsteigen, wird sein Volumen durch ein hineingeschobenes, an beiden Enden geschlossenes, lose sitzendes Verschlus-röhrchen verringert. Damit dieses nicht in das Kölbchen rutscht, ist es am oberen Ende zu einer kleinen Olive aufgeblasen, die eine oder zwei Einbuchtungen aufweist, die der Kohlensäure den Durchtritt ermöglichen. Ist die Olive genügend groß, bleibt das Glasröhrchen ein für alle Mal im Schlauch stecken. Liegt es jedoch nur auf der Kante des Ansatzröhrchens locker auf, so muß letzteres etwas schräg abgeschnitten werden, damit eine etwaige Verlegung des Kohlensäurestromes vermieden wird.

Das aus dem Siedekölbchen aufsteigende Steigrohr *SR* ist nach etwa 4 cm zu einer kleinen Kugel erweitert, die zusammen mit dem Steigrohr als Luftkühler wirkt. Etwa 6—8 cm über der Kugel ist das Steigrohr, wie aus der Zeichnung zu entnehmen ist, halbkreisförmig abgebogen und geht in die Waschvorrichtung *W* über. Sehr zweckmäßig ist es, die Waschvorrichtung nicht wie bisher von unten zu füllen, sondern die Waschflüssigkeiten nach Abb. 51 b durch das „Füllrohr“ in den schon eingespannten Apparat zu geben.

Die Waschvorrichtung steht durch ein schräg aufsteigendes, dann horizontales und schließlich schräg absteigendes Röhrchen mit dem Gaseinleitungsrohr *E*, das auf beiden Seiten offen ist, in

Verbindung. Um den horizontalen Teil des Röhrchens bindet man mit Kupferdraht einen durchbohrten und hierauf durchschnittenen Kork, an dem der Apparat in eine Stativklammer eingespannt

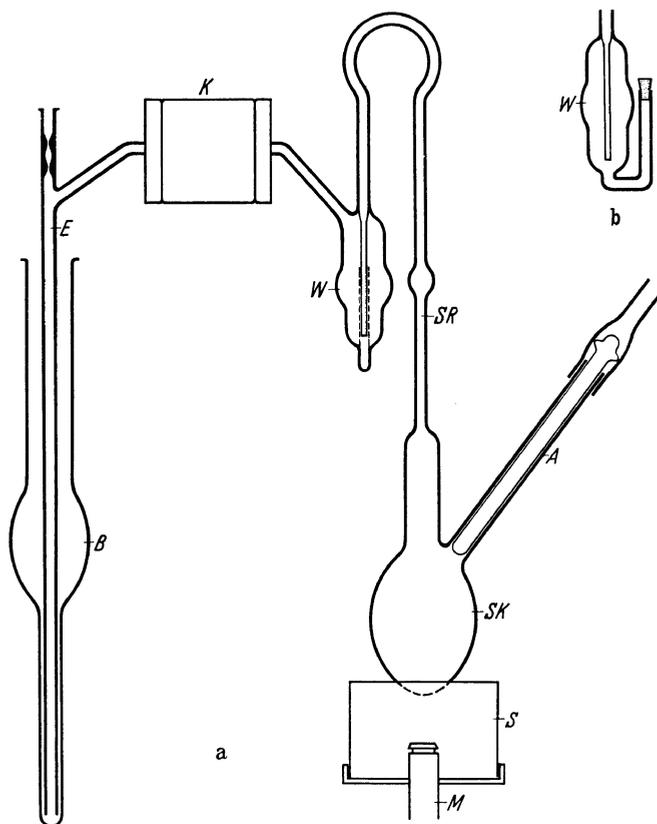


Abb. 51. a Mikro-Methoxyl-Bestimmungsapparat. b Waschvorrichtung mit hochgezogenem Füllröhrchen. ($1/2$ natürliche Größe, SK $2/3$ natürliche Größe.)

M Mikrobrenner mit Schornstein aus Glimmer S; SK Siedekölbchen mit Steigrohr SR und seitlichem Ansatzröhrchen A; in seinem Inneren befindet sich das Verschlussröhrchen und darüber ist der Verbindungsschlauch gezogen. W Waschvorrichtung; E Gaseinleitungsrohr; B Absorptionsgefäß; K Kork zum Einspannen in die Stativklammer.

wird. Über der Ansatzstelle des Verbindungsrohres ist das Gaseinleitungsrohr E zweifach kapillar verengt. Vor Benutzung des Apparates wird ein kleines Wassertröpfchen in die obere Mündung des Röhrchens gebracht, wobei die Kapillaren ein Abfließen verhindern. Dann wird das Röhrchen von oben mit einem kleinen Kork verschlossen. Mit diesem „Wasserverschluß“ wird in einfachster Weise eine für Jodalkyldämpfe absolut sichere Dichtung des Röhrchens erzielt. Nach Beendigung des Überdestillierens des Alkyl-

jodids wird das Gaseinleitungsrohr nach Entfernung des Korks von oben ausgespült.

Als **Vorlage (Absorptionsgefäß) B** dient ein ausgebauchtes Reagensglas, das unter der Erweiterung in ein etwa 50 mm langes Rohr von 7–8 mm Innendurchmesser übergeht. In dem verhältnismäßig engen Raum zwischen Gaseinleitungsrohr und Vorlage steigen die flach gedrückten Blasen nur langsam auf, wodurch eine quantitative Absorption der Alkyljodide in der alkoholischen Silbernitratlösung gewährleistet wird.

In jedes neue Absorptionsgefäß bringt man 2 ccm Wasser und markiert den Meniskus. Für die Bestimmungen wird die alkoholische Silbernitratlösung genau bis zu dieser Marke eingefüllt.

2. Die Reagenzien.

Die *Jodwasserstoffsäure* ($d = 1,7$) wird sowohl von der Firma E. Merck, Darmstadt, als auch von Kahlbaum, Berlin, als „Jodwasserstoffsäure für Methoxylbestimmung nach ZEISEL“ mit großer Sorgfalt hergestellt, so daß sie direkt verwendet werden kann. Zu beachten ist, daß alle Einflüsse, welche Zersetzung der Jodwasserstoffsäure und Jodabscheidung herbeiführen, wie das Stehen im Licht, namentlich aber schlechter Verschluß, zu vermeiden sind. Schon öfter lieferten Präparate, die nach längerem Stehen tief braun und undurchsichtig geworden waren, zu niedrige Methoxylwerte, weil die Konzentration der Jodwasserstoffsäure durch Zersetzung unter den Wert von 1,7 gesunken war¹. Um stets frische Jodwasserstoffsäure zur Hand zu haben, bestelle man je nach Bedarf nur kleinere Packungen von 50 oder 25 g.

Nur in den seltensten Fällen wird man Jodwasserstoffsäure von der Dichte 1,96 benötigen, wie z. B. bei Glycerinbestimmungen in wäßrigen Lösungen, um diese durch Zusatz der starken Jodwasserstoffsäure auf die Dichte des konstant siedenden Gemisches zu bringen. Trotz einigen Angaben der Literatur, wonach unter Beibehaltung von F. PREGLE'S Vorschrift (Phenol-Essigsäureanhydrid) nur mit Jodwasserstoffsäure der Dichte 1,96 brauchbare Ergebnisse erhalten wurden, ist von ihrer Verwendung abzuraten; denn aus dem Siedekölbchen wird so lange Jodwasserstoff wegdestillieren (zu dessen quantitativer Absorption die Thiosulfatlösung in der Wasch-

¹ STOLL, A., A. HOFMANN u. A. HELFENSTEIN: Helvet. chim. Acta **17**, 641, Anmerkung S. 654; vgl. auch A. FRIEDRICH: Mikrochem. **7**, 191 (1929).

vorrichtung nicht genügt), bis die Konzentration des konstant siedenden Gemisches erreicht ist.

Die alkoholische Silbernitratlösung. 4 g Silbernitrat (p. a.) werden in einem Rundkolben von 200 ccm Inhalt mit 100 g reinem Äthylalkohol (95 %) durch 4 Stunden auf dem Wasserbad unter Rückfluß erhitzt. Nach zweitägigem Stehen wird von dem teilweise abgeschiedenen Silber in eine braune Vorratsflasche abgegossen. 2 ccm-Pipette.

Die Erscheinung, daß ganz frisch bereitete alkoholische Silbernitratlösungen die Alkyljodide quantitativ zu Jodsilber umsetzen, daß aber schon nach einigen Tagen zu wenig Jodsilber ausgewogen wird, hat schon A. FRIEDRICH¹ beobachtet. Es handelt sich um eine „Alterserscheinung“ der alkoholischen Silbernitratlösung. Da nach etwa 8 Tagen die Silbernitratlösung konstant wird und von da ab die Alkyljodide bis auf einen nahezu konstanten Rest vollständig umsetzt, hat man nach A. FRIEDRICH für 2 ccm alkoholische Silbernitratlösung 0,12 mg zur Auswaage zuzuzählen. Mit dieser empirischen Korrektur sind 6–10 Monate lang ausgezeichnete Methoxyl- (Äthoxyl-) Werte zu erhalten. Nach dieser Zeit reicht jedoch, wie auch A. FRIEDRICH schon feststellen konnte, die angegebene Korrektur nicht mehr aus. Man findet dann z. B. bei Vanillin um 1–2 % zu niedrige Resultate².

Nach dem Gesagten ist es zu empfehlen, nicht einen größeren Vorrat von alkoholischer Silbernitratlösung herzustellen, sondern nur so viel, wie man voraussichtlich für 6–8 Monate benötigt. Von etwa einer Woche an kann man durch ein gutes halbes Jahr die Korrektur von 0,06 mg AgJ je 1 ccm alkoholischer Silbernitratlösung zur Auswaage mit großer Sicherheit zuzählen.

Phenol (p. a.).

Essigsäureanhydrid (p. a.), Tropfpipette.

Salpetersäure ($d = 1,4$) halogenfrei (S. 120), Meßpipette.

Zinnfolie. Sie soll nur so stark sein, daß ein Blättchen von der Größe eines 1 Pfennig-Stückes nicht schwerer als 12 mg ist.

Wäßrige Cadmiumsulfatlösung (5 %ig), Tropfpipette.

Wäßrige Natriumthiosulfatlösung (5 %ig), Tropfpipette.

Eine Spritzflasche mit *salpetersäurehaltigem Wasser* (S. 122).

Eine Spritzflasche mit *reinem Alkohol* (96 %ig).

¹ FRIEDRICH, A.: Z. physiol. Chem. **163**, 141 (1927); vgl. auch: Die Praxis der quantitativen organischen Mikroanalyse, S. 141.

² Nach A. FRIEDRICH wurden dieselben Erscheinungen auch im Institut des Herrn Geheimrat Prof. Dr. H. FISCHER in München beobachtet.

3. Die Ausführung der Bestimmung.

Vor jeder Bestimmung muß der Apparat sorgfältig gereinigt und getrocknet werden. Man schließt das seitliche Ansatzrohr an den Schlauch einer Wasserstrahlpumpe an, taucht das Gaseinleitungsrohr in ein mit Leitungswasser gefülltes Becherglas und saugt etwa 200 ccm durch, wobei man mit dem Finger das Füllröhrchen der Waschvorrichtung zuhält. Hierauf saugt man noch 100 ccm destilliertes Wasser durch, wischt den Apparat außen ab und legt ihn in den Trockenschrank (120°). Das Trocknen kann wesentlich beschleunigt werden, wenn man nach dem destillierten Wasser noch Aceton durchsaugt. Besonders sorgfältig gereinigt und frei von Fett muß das Gaseinleitungsrohr sein, damit kein Niederschlag an diesem haften bleibt. Zu diesem Zwecke wird der getrocknete Apparat an dem Kork in eine Stativklammer eingespannt und das Einleitungsröhrchen für mindestens 5 Minuten in ein mit warmer Chromschwefelsäure fast ganz gefülltes Absorptionsgefäß getaucht. Inzwischen macht man die Einwaage.

Die Einwaage. Für den quantitativen Verlauf der Reaktion ist es unbedingt erforderlich, daß die Substanz vollkommen gelöst ist. Man scheue es daher bei unbekanntem Substanzen nicht, einen Lösungsversuch anzustellen: In ein Reagensglas bringt man mit dem Spatel 2—3 Kryställchen der Substanz und etwa $\frac{1}{3}$ der für die Analyse angegebenen Mengen Phenol und Essigsäureanhydrid (S. 217), taucht dann das Reagensglas in ein Wasserbad von 50—60° und überzeugt sich, ob die Substanz in Lösung geht. Ist dies der Fall, kann die Bestimmung ohne weiteres ausgeführt werden. Ist die Substanz ungelöst geblieben, so erwärmt man das Reagensglas über der klein gestellten Flamme eines Mikrobrenners, bis der Inhalt zu kochen beginnt. Geht dabei die Substanz in Lösung, so hat man die Einwaage im Siedekölbchen in gleicher Weise zuerst in siedendem Phenol und Essigsäureanhydrid zu lösen und erst nach dem Erkalten die Jodwasserstoffsäure zuzusetzen. Ist die Substanz in den der üblichen Ausführung entsprechenden Lösungsmittelmengen auch beim Kochen ganz oder teilweise ungelöst geblieben, so versucht man, sie mit mehr Phenol (2—3 Spatelspitzen) und mehr Essigsäureanhydrid (1 bis 2 Tropfen) aufzulösen. Mitunter hilft es, die Substanz in einer Achatreischale feinst zu pulverisieren und sie dann erst in ein Stanniolhütchen zu bringen, ohne dieses fest zusammenzupressen.

Nach den vorstehenden Angaben war es bisher immer möglich, auch äußerst schwer lösliche Substanzen in homogener Lösung mit der Jodwasserstoffsäure in Reaktion zu bringen.

a) *Feste Substanzen* (3—5 mg) wägt man in ein Stanniolhütchen ein. Dieses macht man sich aus einem quadratischen Stanniolblättchen von etwa 16 mm Kantenlänge, das man mit der Schere oder an einer Münze mit dem Spatel rund abschneidet. Dann stülpt man das Stanniolblättchen über das Ende eines 5 mm starken Glasstabes, dessen Kante nur schwach abgelaufen ist, preßt das umgebogene Stanniol gegen den Glasstab und drückt diesen senkrecht auf das Analysenheft. Das so geformte Näpfchen zieht man unter Drehen des Glasstabes ab und bringt es auf die Waage. Nach der Wägung stellt man das Hütchen auf das Analysenheft, füllt mit dem Spatel die Substanz ein, entfernt außen haftengebliebene Substanzreste mit dem Marderhaarpinsel und bringt es noch offen auf die Waage, um sich zu überzeugen, ob die Einwaage annähernd richtig ist. Schließlich drückt man es mit drei Fingern der rechten Hand zu einem „Tetraeder“ zusammen, der nach 1 Minute endgültig gewogen werden kann und auf dem Kupferblock des Handexsiccators zur Apparatur gebracht wird. Sollte der Vorversuch gezeigt haben, daß die Substanz im Siedekölbchen zuerst gelöst werden muß, wird man das Stanniolhütchen nur so wenig zusammendrücken, daß es durch das vertikal gehaltene seitliche Ansatzrohr in das trockene Siedekölbchen fallen kann. Ist an der Wandung etwas Substanz haftengeblieben, spült man sie mit etwas Essigsäureanhydrid nach.

b) Zum Einwägen von *Flüssigkeiten*, soweit letztere eine Methoxylbestimmung gestatten, ohne sich beim Erhitzen unzersetzt in den kälteren Teil der Apparatur zu verflüchtigen, verwendet man am besten das Mikrowägegläschen mit und ohne Schliff (Abb. 35). Während man zum Einbringen von Ölen einen Glasfaden benützt, saugt man Flüssigkeiten in einer feinen Kapillare hoch, läßt dann ein Tröpfchen in das Mikrowägegläschen fallen und setzt den Stopfen auf. Zur Substanz muß hier noch ein Stanniolkügelchen (von etwa 12 mg) in das Siedekölbchen gebracht werden. Die sehr zum Stoßen neigende Jodwasserstoffsäure siedet dann infolge des ausgeschiedenen Zinnjodids andauernd ruhig, und ein Zusatz von Tonscherben u. dgl. ist überflüssig. Es ist aber streng darauf zu achten, daß das Stanniol niemals mehr als 20 mg wiegt, denn durch zu große Zinnmengen wird die Konzentration der Jodwasserstoffsäure so stark herabgesetzt, daß allzu leicht zu tiefe Methoxyl-

Werte gefunden werden. Dies gilt selbstverständlich auch für die Stanniolhütchen bei der Einwaage fester Substanzen.

Den noch leeren Apparat nimmt man aus der Stativklammer und spült das Gaseinleitungsrohr von oben (innen und außen) zuerst mit destilliertem Wasser und dann mit Alkohol gründlich ab. Hierauf bringt man mit der Spritzflasche oder mit einem Glasstab ein Tröpfchen destilliertes Wasser auf die obere Öffnung des Gaseinleitungsrohres und paßt sogleich einen kleinen Kork ein (Wasserverschluß). Den Apparat spannt man dann lose in die Stativklammer so ein, daß das Siedekölbchen etwa 20 mm über den Mikrobrenner zu hängen kommt. Zur Beschickung der Waschvorrichtung werden durch das Einfüllrohr etwa 0,5 ccm der 5%igen *Cadmiumsulfat*- und 0,5 ccm der 5%igen *Natriumthiosulfatlösung* mit Tropfpipetten gebracht; das Einfüllrohr wird mit einem kleinen Kork verschlossen.

Nachdem man das Absorptionsgefäß sorgfältig mit Wasser, destilliertem Wasser und Alkohol gereinigt hat, wird es bis zur Marke (2 ccm) mit *alkoholischer Silbernitratlösung* beschickt und durch Herausdrehen des Apparates (horizontales Zuleitungsrohr im Kork als Drehachse) das Gaseinleitungsrohr eingeführt. Das Absorptionsgefäß ist, wenn nötig durch Unterschieben von Unterlagen so zu stellen, daß das Gaseinleitungsrohr 1–2 mm über dem Boden des Absorptionsgefäßes endet. Die austretenden Gasblasen werden dann flach gedrückt oder auch zerteilt und steigen hernach langsam in der alkoholischen Silbernitratlösung hoch, wobei das Alkyljodid sicher absorbiert wird.

Das Beschieken des Siedekölbchens nimmt man durch das seitliche Ansatzrohr vor. Mit einer Platinspitzenpinzette erfaßt man zuerst den Zinnfolie-Tetraeder mit der Substanz und läßt ihn durch den schrägen Schenkel in das Siedekölbchen gleiten. Sodann werden die Lösungsmittel zugegeben: 2 Spatelspitzen *Phenol*, aus einer Tropfpipette 4–5 Tropfen *Essigsäureanhydrid* und zum Schluß 2 ccm *Jodwasserstoffsäure*.

Hat der Vorversuch gezeigt, daß die Substanz zunächst gelöst werden muß, erwärmt man nach Zugabe von Phenol und Essigsäureanhydrid das Siedekölbchen vorsichtig mit kleingestellter Flamme des Mikrobrenners, bis das Gemisch siedet. Um dabei Siedeverzüge zu vermeiden, klopft man mit einem Bleistift oder einem Holzstab auf das Steigrohr; durch diese Erschütterungen werden starke Stöße bei Beginn des Siedens gänzlich vermieden.

Sobald Lösung eingetreten ist, läßt man gut abkühlen und gibt die Jodwasserstoffsäure zu. Gleich darauf schiebt man das Verschlüßröhrchen mit dem Schlauch in die Mündung des seitlichen Ansatzrohres. Bei geschlossenem Schraubenquetschhahn öffnet man zuerst den Hahn am KIPFSchen Apparat und stellt hierauf die Blasesgeschwindigkeit mit dem Schraubenquetschhahn so ein, daß in der alkoholischen Silbernitratlösung niemals mehr als zwei Gasblasen gleichzeitig im Aufsteigen begriffen sind.

Nun bringt man die kleingedrehte, entleuchtete Flamme eines Mikrobrenners mit Schornstein in einer Entfernung von etwa 15 mm unter das Siedekölbchen. Durch das Erwärmen wird eine Beschleunigung des Gasstromes eintreten; es wäre ein Fehler, jetzt den Quetschhahn zu handhaben, denn nach dem Beginn des Siedens stellt sich die vorher eingestellte Blasenfrequenz von selbst wieder ein. Nach etwa 3 Minuten beginnt sich der Niederschlag am Ende des Einleitungsrohres abzuscheiden. In der Regel ist nach 8 bis 10 Minuten ein Zunehmen des mittlerweile grobflockig und krystallin gewordenen Niederschlages nicht mehr zu beobachten. Um mit Sicherheit die letzten Reste von Alkyljodid in die Vorlage überzuführen, läßt man die Bestimmung vom Beginn der Niederschlagsbildung an 20 Minuten laufen und benützt die freie Zeit für das Reinigen, Trocknen und Wägen des Filtrerröhrchens (S. 124) oder zur Einwaage für die nächste Analyse.

Das Beenden der Bestimmung. Man entfernt den Mikrobrenner und stellt den Apparat mit der Stativklemme hoch, so daß das Ende des Einleitungsrohres nur noch bis etwa zu $\frac{1}{3}$ in die bauchige Erweiterung des Absorptionsgefäßes reicht; entfernt den Kork vom Wasserverschlüß und spült das Einleitungsrohr von oben her, außen und innen, mit *salpetersäurehaltigem Wasser* und *Alkohol* gut ab. Sind noch einige Teilchen des Niederschlages im Gaseinleitungsrohr haften geblieben, so spritzt man abwechselnd salpetersäurehaltiges Wasser und Alkohol durch. Sollte trotzdem noch an irgendeiner Stelle Niederschlag hartnäckig haften, so entfernt man ihn mit dem „Federchen“ (S. 145). Nach dem Spülen wird die Flüssigkeit im Absorptionsgefäß bis etwas über die Mitte der bauchigen Erweiterung stehen. Nach Zusatz von 5 Tropfen halogenfreier *konz. Salpetersäure* stellt man die Vorlage in ein schwach siedendes Wasserbad, bis die Flüssigkeit zu sieden beginnt und das zusammengeballte Jodsilber zu Boden sinkt, was nach 2 Minuten erreicht ist. Ein größerer Salpetersäurezusatz ist zu vermeiden, weil er Anlaß für zu hohe

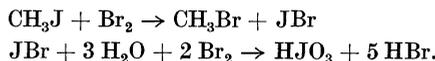
setzt sich mit dem Pyridin zu Pyridinjodalkylat um, das nach dem Abdampfen des Pyridins in Wasser aufgenommen wird. Nach Zusatz von einer minimalen Menge Kaliumchromat wird das Jod mit n/100-Silbernitratlösung titriert.

Obgleich die Methode für schwefelhaltige Substanzen gut anwendbar ist, besitzt sie der gravimetrischen gegenüber keine Vorteile und ist heute durch das jodometrische Verfahren von F. VIEBÖCK und C. BRECHER überholt.

c) Die maßanalytische Bestimmung nach F. VIEBÖCK und C. BRECHER¹.

1. Prinzip.

Das Verfahren beruht darauf, das durch Jodwasserstoffsäure abgespaltene Alkyljodid in der Vorlage in einer Natriumacetat-Eisessig-Lösung, die mit einigen Tropfen Brom versetzt ist, aufzufangen. Durch das Brom wird das Alkyljodid zunächst zu Alkylbromid und Jodbrom umgesetzt; das überschüssige Brom oxydiert das Jodbrom weiter zu Jodsäure nach den Gleichungen:



Der gebildete Bromwasserstoff wird durch das anwesende Natriumacetat abgestumpft und das überschüssige Brom durch Ameisensäure zerstört. Schließlich titriert man das gebildete Jodat wie bei der Jodbestimmung nach TH. LEIPERT² (S. 141) nach Zusatz von Jodkalium mit n/30- oder n/50-Natriumthiosulfatlösung.

2. Reagenzien.

*Jodwasserstoffsäure*³ ($d = 1,70$); 1,5 ccm-Pipette.

Phenol p. a.

Natriumthiosulfatlösung (5 %ig); Tropfpipette.

Natriumacetat in Eisessig (10 %ig); 2 ccm-Pipette.

Brom (jodfrei) in einer Tropfflasche.

Ameisensäure (80–100 %ig); Tropfflasche.

Wäßrige Natriumacetatlösung (20 %ig); 5 ccm-Pipette.

Jodkaliumlösung (10 %ig); 2 ccm-Pipette.

Natriumthiosulfatlösung n/50; bereitet nach S. 140; Mikrobürette.

*Stärke*lösung, nach S. 255 hergestellt; Tropfflasche.

¹ VIEBÖCK, F. u. C. BRECHER: Ber. dtsh. chem. Ges. **63**, 3207 (1930).

² LEIPERT, TH.: Mikrochem., PREGL-Festschrift 266 (1929).

³ Vgl. S. 213.

3. Die Ausführung der Bestimmung.

Die Bestimmung führt man in dem Methoxylbestimmungsapparat nach F. PREGL (S. 212) aus. Das Gaseinleitungsrohr des Apparates wird nicht mit Alkohol, sondern nur mit tadellos destilliertem Wasser (besser doppelt destilliert) gewaschen, der Wasserverschluß angebracht und die Waschvorrichtung mit der 5%igen Natriumthiosulfatlösung beschickt. In die zum Schluß mit destilliertem Wasser gereinigte Vorlage gibt man 2 ccm der 10%igen Natriumacetatlösung in Eisessig und fügt 4–5 Tropfen Brom hinzu. Um zu verhindern, daß Bromdämpfe in den Arbeitsraum gelangen, bringt man auf die Mündung der Vorlage einen Wattebausch, der mit verdünnter Ameisensäure schwach befeuchtet wurde. Das Beschicken und Erhitzen des Siedekölbchens wird genau so wie bei der gravimetrischen Bestimmung durchgeführt.

30 Minuten nach dem Beginn des Kochens der Jodwasserstoffsäure wird die Bestimmung beendet. Man spritzt das Gaseinleitungsrohr innen und außen gut mit destilliertem Wasser ab und spült den Inhalt der Vorlage quantitativ in einen Schliff-ERLENMEYER-Kolben von 100 ccm Inhalt, in den man schon vorher 5 ccm der 20%igen wäßrigen Natriumacetatlösung gebracht hat; man läßt dann längs der Wandung zwei Tropfen Ameisensäure zufließen, schwenkt um und fügt gegebenenfalls solange Ameisensäure hinzu bis die Lösung farblos geworden ist. Nach Zugabe von 4–6 Tropfen Ameisensäure wird im allgemeinen auch durch den Geruch kein Brom mehr festzustellen sein. (Über Prüfung mit Methylrot siehe S. 141.)

Nun bringt man 2 ccm der 10%igen Jodkaliumlösung hinzu, säuert mit 5 ccm 2*n*-Schwefelsäure an und titriert nach 2 Minuten, wie auf S. 141 beschrieben ist, das ausgeschiedene Jod.

1 ccm *n*/50-Natriumthiosulfat entspricht 0,6204 mg CH₃O
oder 0,9008 mg C₂H₅O.

4. Berechnung.

$$\log \% \text{CH}_3\text{O} = \log \text{ccm } n/50\text{-Natriumthiosulfat} + \log F + (1 - \log \text{Einwaage})$$

$$\log \% \text{C}_2\text{H}_5\text{O} = \log \text{ccm } n/50\text{-Natriumthiosulfat} + \log F + (1 - \log \text{Einwaage})$$

$$F (\text{CH}_3\text{O}) = 0,10341 \quad \log F = 01458$$

$$F (\text{C}_2\text{H}_5\text{O}) = 0,15013 \quad \log F = 17647.$$

Die Methode ist bei Serienbestimmungen rascher als die gravimetrische und liefert bei Verwendung von Reagenzien, die im Leerversuch praktisch kein Natriumthiosulfat (0,02 ccm n/50) verbrauchen, genaue Werte. Die Ergebnisse liegen bei Vanillin um etwa 0,1—0,2% unter der Theorie. Sind Substanzen auf Spuren von Krystallalkohol zu prüfen, so ist die gravimetrische Methode zu bevorzugen, da geringste Mengen Jodsilber gleich zu erkennen sind und das Fortführen der Bestimmung hiervon abhängig gemacht wird.

In der ersten Zeit wurden bei der maßanalytischen Bestimmung am Kaiser-Wilhelm-Institut erhebliche Schwankungen beobachtet. Die Analysenergebnisse waren zu tief, wenn nur zwei Tropfen Brom vorgelegt wurden. Als Ursache zu hoher Werte wurde das Essigsäureanhydrid erkannt. Seitdem 4—5 Tropfen Brom vorgelegt werden und auf den Zusatz von Essigsäureanhydrid verzichtet wird, sind die Ergebnisse zufriedenstellend.

Um keine Jodwasserstoffsäure unnütz zu verbrauchen, empfehlen manche Verfasser, die Substanz in kleinen Glasnöpfchen in das Siedekölbchen zu bringen und durch Zusatz von rotem Phosphor das Stoßen zu verhindern. Wird die Substanz, wie vorher beschrieben, nach F. PREGL in Stanniolhütchen eingewogen und will man mit einer Füllung des Siedekölbchens zwei Analysen ausführen, so hat man nach A. FRIEDRICH nach dem Einbringen der zweiten Einwaage noch 0,5 ccm Jodwasserstoffsäure zuzugeben. Bei Naturprodukten unbekannter Zusammensetzung, sowie bei Substanzen, die schwerer abspaltbare Alkoxygruppen besitzen, ist es geboten, mit möglichst unverbrauchter Jodwasserstoffsäure das Alkyl abzuspalten. Es ist daher zu empfehlen, für jede Analyse neue Jodwasserstoffsäure zu verwenden.

d) Die Bestimmung von Methoxyl- neben Äthoxylgruppen.

Die beschriebenen Methoden von F. PREGL und F. VIEBÖCK und C. BRECHER geben uns keinen Aufschluß darüber, ob das durch die Jodwasserstoffsäure abgespaltene Alkyljodid von einer Methoxyl- oder Äthoxylgruppe abgespalten wurde. Zur Entscheidung, welche dieser Gruppen, oder ob Methoxyl- und Äthoxylgruppen gleichzeitig bestimmt wurden, stehen uns mehrere Methoden zur Verfügung.

e) Die Trennung von Methoxyl- und Äthoxylgruppen nach W. KÜSTER und W. MAAG¹.

1. Grundlagen der Methode.

Ogleich dieses Verfahren Einwaagen von 8—20 mg erfordert, so wird man es bei Substanzen, deren Konstitution noch völlig unbekannt ist, zuerst heranziehen. Denn es ermöglicht, die nach dem Prinzip von ZEISEL abgespaltenen Alkyljodide quantitativ zu trennen und zur Wägung zu bringen.

Der Methode liegt das Verfahren von R. WILLSTÄTTER und M. UTZINGER² zugrunde. Die mit Jodwasserstoffsäure abgespaltenen Jodalkyle werden in einer alkoholischen Trimethylaminlösung aufgefangen; dabei bilden sie Tetramethyl- oder Trimethyläthylammoniumjodid. Da das Tetramethylammoniumjodid in absolutem Alkohol nahezu unlöslich und das Trimethyläthylammoniumjodid leicht löslich ist, lassen sich die Salze gut trennen. Nach Zusatz von verdünnter Salpetersäure und Silbernitrat wird das Jod als Jodsilber gefällt und gewogen.

2. Die Apparatur.

Damit die Alkyljodide in der alkoholischen Trimethylaminlösung vollständig absorbiert werden, mußte die F. PREGLSche Apparatur eine Umgestaltung erfahren. Um möglichst kleine Gasblasen zu erhalten, ist die Einleitkapillare der Waschvorrichtung auf 0,5 mm verengt. An diese Waschvorrichtung sind mittels Schliften zwei Absorptionsgefäße angeschlossen. Das erste besteht aus einem kleinen Reagensglas von 11 mm Durchmesser und einer Höhe von 65 mm. Es enthält eine Spirale mit Zu- und Ableitungsrohr nach der Art eines Extraktionsapparates. Die Spirale hat fünf Windungen mit zwei Eindrücken (einen oben und einen unten), um die Blasen einige Zeit aufzuhalten. Das zweite Absorptionsgefäß ist mittels eines Schliffes mit dem ersten verbunden. Es besteht aus einem Reagensglas von 3 mm lichter Weite und 90 mm Höhe, in das das Zuleitungsrohr so eingeschliffen ist, daß die austretenden Blasen breitgedrückt werden. Beide Gaseinleitungsrohre sollen an ihren Enden ein Lumen von 0,5 mm haben.

¹ KÜSTER, W. u. W. MAAG: Z. physiol. Chem. **127**, 190 (1923).

² WILLSTÄTTER, R. u. M. UTZINGER: Ann. **382**, 148 (1911).

3. Die Ausführung der Bestimmung.

In das Siedekölbchen wird die nach S. 215 in ein Stanniolhütchen eingewogene Substanz gebracht und wie dort beschrieben wurde, der Reihe nach *Phenol*, *Essigsäureanhydrid* und *Jodwasserstoffsäure* zugegeben¹. Dann beschickt man das erste Absorptionsgefäß mit 3 ccm der *alkoholischen Trimethylaminlösung*, die man sich aus 5 ccm einer 10 %igen Trimethylaminlösung und 12 ccm absolutem Alkohol angefertigt hat. In das zweite Absorptionsgefäß wird von dieser Lösung 1 ccm gegeben. Jetzt wird der Apparat mit dem KIPPSchen Apparat verbunden und bei langsamem Durchleiten von Kohlensäure mit dieser gefüllt. Dann wird die Kohlensäurezuleitung mittels eines Quetschhahnes unterbunden und das Siedekölbchen in einem Schwefelsäurebad so langsam auf 140° erhitzt, daß im ersten Absorptionsgefäß in *einer Sekunde eine, höchstens zwei Blasen* aufsteigen. Diese Blasengeschwindigkeit ist während des ganzen Versuches beizubehalten. Steigen nach dem Erwärmen keine Blasen in der Vorlage mehr auf, öffnet man den Quetschhahn vorsichtig und leitet im 1 Sekunden-Tempo Kohlensäure durch die Apparatur.

Nach $\frac{1}{2}$ Stunde zieht man die Flamme weg und läßt die Apparatur erkalten, nimmt dann die Absorptionsgefäße ab und bewahrt sie einen Tag gut verschlossen auf, um dem Tetramethylammoniumjodid Gelegenheit zum Auskrystallisieren zu geben. Zur Trennung der Alkyljodammoniumsalze nimmt man zuerst die Spirale aus dem Absorptionsgefäß, stellt sie in ein kleines Becherglas und spült sie mit *absolutem Alkohol* ab. Hat man auf gleiche Weise noch das Einleitungsrohr abgespült, bringt man den Inhalt der beiden Absorptionsgefäße unter wiederholtem Abspülen mit Alkohol auch in das Becherglas, dessen Inhalt schließlich auf einem Wasserbad zur Trockne eingedampft wird. Das noch warme Becherglas wird in einen Exsiccator gebracht, wo man es abkühlen läßt. Aus der Salzkruste löst man das Trimethyläthylammoniumjodid mit wenig (3—4 ccm) absolutem Alkohol und filtriert durch ein mit absolutem Alkohol befeuchtetes Filter. Durch dreimaliges Nachwaschen des Niederschlages mit wenig absolutem Alkohol werden noch die letzten Spuren Trimethyläthylammoniumjodid aus dem Salz gelöst. Zu dem alkoholischen Filtrat wird die 2—3fache Menge *Wasser*, 2 bis 4 Tropfen *halogenfreie Salpetersäure*, 3 ccm 1 %ige *Silbernitratlösung*

¹ Ist die Substanz schwer löslich, hat man sie vor dem Zugeben der Jodwasserstoffsäure zu lösen, vgl. S. 215.

zugegeben und das Jodsilber auf dem siedenden Wasserbad gefällt, im Filterröhrchen nach S. 126 gesammelt, getrocknet und gewogen.

Für die Bestimmung der Methylgruppe löst man das Tetramethylammoniumjodid mit heißem Wasser vom Filter, spritzt auch die Spirale und das Einleitungsrohr ab und sammelt alle Waschwässer in dem für das Eindampfen verwendeten Becherglas. Das Fällen und Auswägen des Jodsilbers erfolgt wie oben beschrieben wurde. Die Genauigkeit der Methode beträgt $\pm 1\%$ der Theorie.

Nach Versuchen von A. FRIEDRICH lassen sich mit der Methode noch gute Ergebnisse erzielen, solange die Einwaage nicht zu klein (etwa 5 mg) gewählt wird.

Am Kaiser-Wilhelm-Institut wurde sie zum Nachweis des Alkyls mit den gewöhnlichen Methoxyl- oder Methylimid-Apparaten mit Erfolg benützt, wobei zwei hintereinander geschaltete gewöhnliche Absorptionsgefäße¹ verwendet wurden. Der Niederschlag wurde in einem Zentrifugenröhrchen gesammelt und durch eine Kohlenstoff-Wasserstoff-Bestimmung identifiziert.

Außer nach dieser Methode lassen sich Methoxyl- und Äthoxylgruppen auch nach dem auf S. 246 beschriebenen Verfahren von R. KUHN und H. ROTH² zur Bestimmung „C-ständiger Methylgruppen“ sehr oft auf einfache Weise quantitativ unterscheiden:

Wird die nach der Mikro-ZEISEL-Methode analysierte Substanz mit Chromsäure oxydiert, so wird bei alleiniger Anwesenheit von Methoxyl keine Essigsäure gefunden. Liegt eine Äthoxylgruppe vor, so wird die dem ausgewogenen Jodsilber äquivalente Menge Essigsäure gebildet. Enthält z. B. die Substanz eine Methoxyl- und eine Äthoxylgruppe, so erhält man nur aus der Äthoxylgruppe Essigsäure (genau 1 Mol).

Dieses Verfahren unterliegt dann einer Einschränkung, wenn noch andere C-Methyl-, Acetyl- oder Benzoylgruppen vorhanden sind³.

Eine weitere Bestimmung von Methoxyl- neben Äthoxylgruppen hat A. FRIEDRICH⁴ mitgeteilt. Sie wird nach folgendem Prinzip durchgeführt:

Zunächst wird das nach der Methoxylbestimmung von F. PREGL oder nach F. VIEBÖCK und C. BRECHER als Jodat bestimmte Jod

¹ Vgl. 3. Auflage dieses Buches, S. 207.

² KUHN, R. u. H. ROTH: Ber. dtsh. chem. Ges. **66**, 1274 (1933).

³ Über weitere Anwendung s. S. 246.

⁴ FRIEDRICH, A.: Mikrochem. **7**, 185 (1929).

auf Alkoxyisauerstoff umgerechnet. Daraus ergibt sich der allen Alkoxygruppen gemeinsame Sauerstoff in Prozenten.

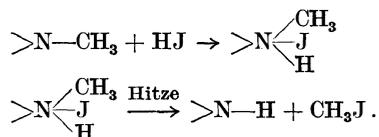
Mit einer zweiten Einwaage werden die auf gleiche Weise abgespaltenen Alkyljodide statt in die Vorlage direkt in ein Mikro-Kohlenstoff-Wasserstoff-Verbrennungsrohr über glühende Platinkontaktsterne geleitet und zu Kohlensäure verbrannt. Die Kohlensäure wird wie bei der Kohlenstoff-Wasserstoff-Bestimmung durch Natronkalk aufgefangen. Aus der Gewichtszunahme des Natronkalkrohres errechnet sich der Kohlenstoffgehalt der Alkoxygruppen.

Dividiert man nun den Prozentgehalt des Alkoxyisauerstoffes und den des Alkoxykohlenstoffes durch die Atomgewichte, so erfährt man daraus das Atomverhältnis von Sauerstoff und Kohlenstoff. Ist das Atomverhältnis 1 : 1, liegt eine Methoxygruppe vor, ist es 1 : 2, eine Äthoxygruppe, ist es 2 : 3, eine Methoxy- + Äthoxygruppe usw.

VI. Die Bestimmung von Methyl- und Äthylimidgruppen. Methoden von F. PREGL und H. LIEB.

a) Geschichtliches, Grundlagen und Erfahrungen.

Nachdem die Methoxymethode ausgearbeitet war, hat F. PREGL schon im Jahre 1913 mit der Bestimmung der Alkylimidgruppen begonnen. Dabei wurde das Prinzip der Makromethode von J. HERZIG und H. MEYER¹ beibehalten: Durch die Jodwasserstoffsäure wird die Alkylimidsubstanz in das quaternäre Ammoniumsalz übergeführt, das in der Hitze (300–360°) unter Abspaltung von Alkyljodid zerfällt:



Da sich der Zerfall in der Regel nicht glatt nach dem angegebenen Schema abspielt, ist es notwendig, die Einwirkung der Jodwasserstoffsäure und die thermische Zersetzung 2–3mal zu wiederholen. Im Jahre 1915 haben F. PREGL und H. LIEB die Versuche fortgeführt und die in Abb. 52 abgebildete Apparatur als zweckentsprechend mitgeteilt.

¹ HERZIG, J. u. H. MEYER: Ber. dtsch. chem. Ges. **27**, 319 (1894); **M. 15**, 613 (1894); **16**, 599 (1895); **18**, 379 (1897).

Seither ist von verschiedenen Fachgenossen dieses für den organischen Chemiker wichtige Verfahren sehr eingehend studiert worden. Es seien hier besonders S. EDLBACHER¹, A. FRIEDRICH², F. VIEBÖCK und C. BRECHER³, K. H. SLOTTA und G. HABERLAND⁴ genannt. Das in der Handhabung nicht sehr einfache Verfahren konnte durch kleine Abänderungen verbessert und damit die Sicherheit der Bestimmung wesentlich erhöht werden; vor allem durch den A. FRIEDRICHschen Apparat (Abb. 53), in dem die Gase nicht mehr den Weg durch die bereits überdestillierte Jodwasserstoffsäure nehmen, wobei es häufig zu Gasstößen kam, wenn die Gasblasen ungleichmäßig durch die Jodwasserstoffsäure traten.

Die ursprünglich mit einer Phosphoraufschlemmung besetzte Waschflasche entzog, wie S. EDLBACHER nachweisen konnte, der durchtretenden Kohlensäure Jodwasserstoff- und Schwefelwasserstoff-Dämpfe nicht vollständig; besonders bei plötzlich zunehmender Gasgeschwindigkeit kam es in der Vorlage leicht zur Ausscheidung von Schwefelsilber. S. EDLBACHER hat aus diesem Grunde an die Apparatur zwei Waschflaschen, die beide mit 5%iger Cadmiumsulfatlösung besetzt wurden, angebracht. Diese Lösungen genügen, um sowohl die Jodwasserstoffsäure als auch den in der käuflichen Jodwasserstoffsäure enthaltenen Schwefelwasserstoff zurückzuhalten.

Wird in die Waschvorrichtung nach dem Vorschlag von A. FRIEDRICH ein Gemisch von 5%iger Cadmiumsulfat- und 5%iger Natriumthiosulfatlösung gebracht, so kann in beiden abgebildeten Apparaturen die Alkylimidbestimmung gravimetrisch durchgeführt werden.

Durch das maßanalytische Verfahren von F. VIEBÖCK und C. BRECHER³ hat diese Methode eine ganz bedeutende Vereinfachung erfahren, da Störungen durch Schwefelwasserstoff gänzlich wegfallen und somit die käufliche Jodwasserstoffsäure (zur Methoxylbestimmung nach ZEISEL), solange ihre Konzentration nicht unter 1,70 gesunken ist, unbesorgt verwendet werden kann. Es erübrigt sich daher, Cadmiumsulfat in die Waschvorrichtung zu bringen. Die Thiosulfatwaschflüssigkeit wird man zweckmäßig beibehalten. K. H. SLOTTA und G. HABERLAND verwenden als Waschflüssigkeit eine 5%ige Natriumthiosulfatlösung, der etwas Natriumcarbonat zugegeben ist. Unter Beibehaltung der später beschriebenen Arbeits-

¹ EDLBACHER, S.: Z. physiol. Chem. **101**, 278 (1918).

² FRIEDRICH, A.: Mikrochem. **7**, 195 (1929).

³ VIEBÖCK, F. u. C. BRECHER: Ber. dtsh. chem. Ges. **63**, 3207 (1930).

⁴ SLOTTA, K. H. u. G. HABERLAND: Ber. dtsh. chem. Ges. **65**, 127 (1932).

weise lassen sich nach dem maßanalytischen Verfahren auch die an Schwefel gebundenen Methylgruppen sehr genau bestimmen. Versuche, diese Gruppen nach der gravimetrischen Methode zu bestimmen, auch wenn 10—15%ige Cadmiumsulfatlösung als Waschflüssigkeit verwandt wurde und der Kohlensäurestrom ganz langsam (eine Blase in $1\frac{1}{2}$ Sekunden) eingestellt war, schlugen fehl, da es stets zur Abscheidung von Silbersulfid kam.

Bei Methylimidbestimmungen an Abbauprodukten des Lactoflavins (Vitamin B₂) und auch bei synthetischen Flavinen¹ wurden nach der vorgeschriebenen Arbeitsweise viel zu tiefe und schwankende Ergebnisse erhalten. Wurden diese Substanzen in verhältnismäßig großen Mengen Phenol und Essigsäureanhydrid vorher durch Erwärmen oder auch durch längeres Kochen klar gelöst und erst nach dem Abkühlen das Jodammonium, Goldchlorid und die Jodwasserstoffsäure zugegeben, so fielen die Analysen ausgezeichnet aus. Die in der Literatur verbreitete Ansicht, daß durch ihre besondere Bindung schwer abspaltbare Methylimidgruppen Ursache zu tiefer Analysenergebnisse sind, ist daher in Frage gestellt. Weitere in dieser Richtung angestellte Versuche ließen die „schwer abspaltbaren“ Methylimidgruppen nach vorherigem Lösen der Substanz quantitativ bestimmen; z. B. ξ -Trimethyl-pentadecabetaïn².

Aus dieser Erkenntnis schlugen wir¹ vor, jede Substanz vor der Bestimmung zu lösen³, denn diese Vorsichtsmaßnahme, die nur 5—7 Minuten erfordert, kann manche bittere Enttäuschung ersparen. Die Zahl der erforderlichen Destillationen verringert sich durch dieses Verfahren nicht. Eine Ersparnis an Destillationen konnte auch bei Zusatz von Goldchlorid nicht festgestellt werden.

F. PREGL, wie auch später erschienene Mitteilungen von Fachgenossen machen darauf aufmerksam, daß das vorherige Lösen der Substanz in manchen Fällen für den quantitativen Verlauf der Reaktion Bedingung ist. Da es Aufgabe dieses Buches ist, eine aus Beobachtungen und der Praxis sich ergebende Arbeitsweise zu beschreiben, die uns jede beliebige Substanz zu analysieren erlaubt, wird das Lösen der Substanz vor der Zugabe der Jodwasserstoffsäure im Arbeitsgang vorgeschrieben.

¹ KUHN, R. u. H. ROTH: Ber. dtsh. chem. Ges. **67**, 1458 (1934).

² KUHN, R. u. F. GIRAL: Ber. dtsh. chem. Ges. **68**, 387 (1935).

³ Ausgenommen sind natürlich Übungsanalysen mit bekannt leicht löslichen Substanzen.

Im Zusammenhang mit noch nicht abgeschlossenen Arbeiten im Kaiser-Wilhelm-Institut ergab sich die Notwendigkeit, *N*-methylfreie Oxazole und Thiazole, sowie einige ihrer Derivate durch eine normale Methylimidbestimmung nach F. VIEBÖCK und C. BRECHER zu überprüfen. Aus den zur Zeit noch nicht beendeten Versuchen soll die interessante Beobachtung mitgeteilt werden, daß der Thiosulfatverbrauch bei Thiazolpikrat genau 1 Mol CH_3 und bei 2-Aminothiazol 0,25 Molen CH_3 entspricht. Bei Dimethylthiazol, α , μ -Dimethyl- und β , μ -Dimethylthiazol wurde kein Thiosulfat verbraucht.

b) Die Apparatur von F. PREGL und H. LIEB.

Sie wird aus Jenaer Geräteglas ausgeführt und besteht aus dem Kölbchen *SK* von etwa 20 mm Durchmesser und dem etwas schräg aufsteigenden Siederohr *SR* (Länge 150 bis 160 mm, äußerer Durchmesser 6–7 mm). Dickere Siederöhren machen nach F. PREGL wiederholte Destillationen notwendig, während man bei der angegebenen Dimension schon bei der ersten Destillation fast eine quantitative Überführung erzielt. Das Röhrchen *A* der Abb. 52 besitzt, zum Unterschiede vom Methoxylapparat, eine Länge von mindestens 100–140 mm. Das Verschlüßröhrchen wird wie bei dem Methoxylapparat eingesetzt. Das Siederohr *SR* biegt um, verläuft etwas gegen die Horizontale geneigt 60 mm weit und geht dann vertikal abwärts verlaufend in die Vorlage *V* über. Das fast horizontale 60 mm lange Stück umgibt man, wie beim Methoxylapparat, mit einem durchbohrten und längs durchgeschnittenen Kork, um den ganzen Apparat an dieser Stelle in eine Klemme einspannen zu können.

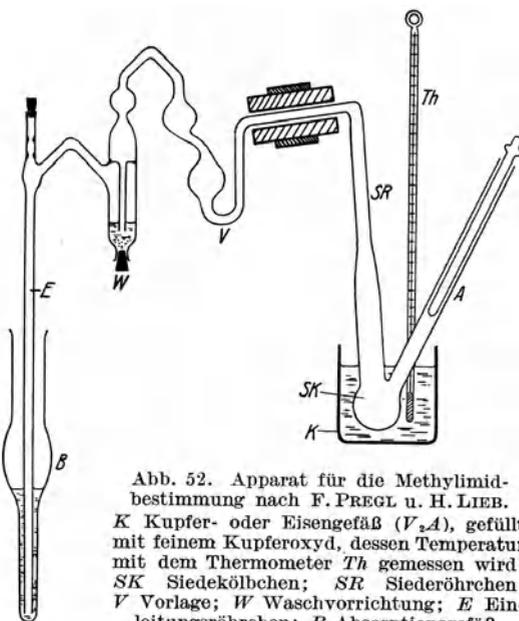


Abb. 52. Apparat für die Methylimidbestimmung nach F. PREGL u. H. LIEB.
K Kupfer- oder Eisengefäß (V_2A), gefüllt mit feinem Kupferoxyd, dessen Temperatur mit dem Thermometer *Th* gemessen wird;
SK Siedekölbchen; *SR* Siederöhren;
V Vorlage; *W* Waschvorrichtung; *E* Einleitungsrohrchen; *B* Absorptionsgefäß.

Die Vorlage *V* für die abdestillierte Jodwasserstoffsäure besteht aus zwei miteinander verbundenen Kugeln, die ein Spritzen der Jodwasserstoffsäure völlig vermeiden. Die anschließende Waschvorrichtung *W* besitzt, zum Unterschied von derjenigen des Methoxylapparates, oben zwei bauchige Erweiterungen, geräumig genug, um beim Zurücksaugen der Jodwasserstoffsäure vor einer neuerlichen Destillation die gesamte Füllung der Waschvorrichtung aufzunehmen.

Das an die Waschvorrichtung sich anschließende Gaseinleitungsrohr *E* ist genau so wie beim Methoxylapparat gestaltet, und auch als Vorlage für die alkoholische Silbernitratlösung wird dasselbe Absorptionsgefäß *B* angewendet.

Das Erhitzen nimmt man in einem gepreßten Kupfer- oder Stahlgefäß *K* von 50 mm Durchmesser und 50 mm Höhe vor, das mit gepulverten Kupferoxydabfällen aus alten Verbrennungsröhren gefüllt wird. Ein gleichzeitig eingetauchtes Thermometer *Th* läßt die herrschende Temperatur ablesen.

Die aus Jenaer Geräteglast angefertigten Apparaturen erlauben, mit einem Kölbchen 50—80 Analysen auszuführen.

c) Die Apparatur von A. FRIEDRICH.

(Abb. 53.)

Im Gegensatz zur Apparatur von F. PREGL und H. LIEB nimmt hier der Gasstrom nicht mehr den Weg durch die kondensierte Jodwasserstoffsäure. Es gelangen daher keine heißen Dämpfe durch diese in die Waschvorrichtung, was zu deren Entlastung beiträgt, und die einmal eingestellte Blasengeschwindigkeit bleibt während der ganzen Bestimmung gleich. Hat man die Temperatur von 360° erreicht, so kann man die Apparatur sich selbst überlassen.

Anfänglich stehen dem Gasstrom sowohl der Weg *AA'* als auch der Weg von *B* durch den Hahn nach *B'* offen. Später aber, wenn sich die überdestillierte Jodwasserstoffsäure in dem Rohr *A* und in der Kugel angesammelt hat, muß der Gasstrom seinen Weg durch die Hahnbohrung nehmen. Der Hahn besitzt außerdem noch eine Rille, die vom oberen Rand senkrecht nach unten geht und vor der Mitte der Bohrung endet. Wird der Hahn aus der in der Zeichnung wiedergegebenen Stellung im Sinne des Uhrzeigers um 90° gedreht, ist der Gasdurchgang verschlossen und gleichzeitig zwischen Schenkel *B'* und der Außenluft die Verbindung hergestellt.

Die gesamte Apparatur ist wie die von F. PREGL und H. LIEB aus Jenaer Geräteglas angefertigt. Von diesen ausgezeichneten Apparaturen¹ sind zwei im Kaiser-Wilhelm-Institut schon einige

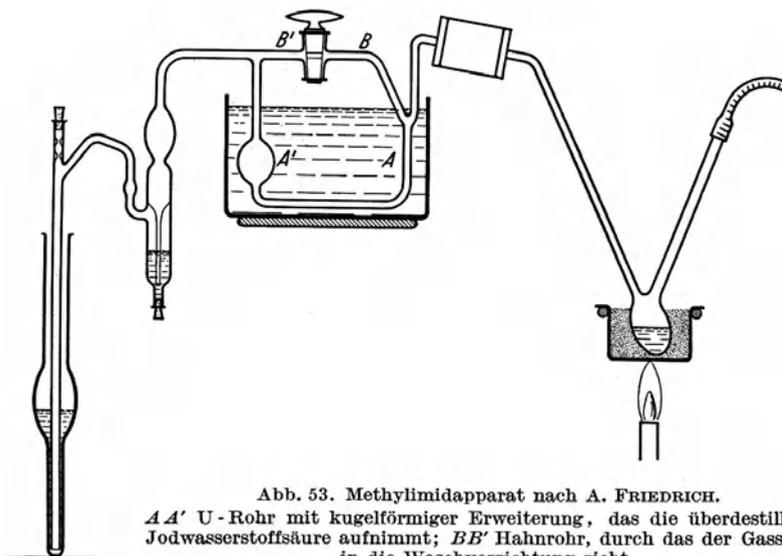


Abb. 53. Methylimidapparat nach A. FRIEDRICH.
A A' U-Rohr mit kugelförmiger Erweiterung, das die überdestillierte Jodwasserstoffsäure aufnimmt; *B B'* Hahnrohr, durch das der Gasstrom in die Waschvorrichtung zieht.

Jahre in Betrieb. Bis jetzt ist erst ein Siedekölbchen gesprungen, so daß kein Anlaß vorliegt, an Stelle des Glaskölbchens eines aus Quarz zu verwenden.

d) Reagenzien.

Die erforderlichen Reagenzien sind auf S. 213 bei der gravimetrischen Methoxylbestimmung angeführt, dazu kommen noch: *Ammoniumjodid* und eine *5%ige wäßrige Goldchloridlösung*, die aus einer Tropfpipette zugegeben wird.

e) Die Ausführung der gravimetrischen Alkylimidbestimmung.

1. Im Apparat von F. PREGL und H. LIEB.

Der Apparat wird genau so wie der Methoxylbestimmungsapparat (S. 215) gereinigt und ebenso wird der Wasserverschluß angebracht. Mit dem Wägeröhrchen mit langem Stiel (S. 96) bringt man die Substanz durch den horizontal gehaltenen Ansatzschenkel in

¹ Hergestellt von der Firma P. Haack, Wien.

das Siedekölbchen und spannt sodann den Apparat so hoch über dem Arbeitstisch am Kork in eine Stativklammer ein, daß die später untergeschobene Kupfer- oder Eisenschale mit der kleinstgestellten Flamme eines Bunsenbrenners erhitzt werden kann. Dann füllt man die Waschvorrichtung mit gleichen Volumina der *Natriumthiosulfat*- und der *Cadmiumsulfatlösung* etwa zu $\frac{1}{3}$ voll und verschließt sie. Durch das seitliche Ansatzröhrchen werden zur Lösung der Substanz 3—5 Spatelspitzen *Phenol* und 3—5 Tropfen *Essigsäureanhydrid* gegeben und die Lösung der Substanz nach S. 215 unter vorsichtigem Erwärmen mit einem Mikrobrenner vorgenommen. Sollte die zugefügte Lösungsmittelmenge noch nicht reichen, so kann vor allem der Phenolzusatz bis zur doppelten Menge vermehrt werden.

Ist das Kölbchen wieder abgekühlt, so taucht man das Gaseinleitungsrohr in das Absorptionsgefäß, das genau 2 ccm *alkoholische Silbernitratlösung* enthält. Zur gelösten Substanz werden hierauf 2—3 Spatelspitzen (etwa die 10—20fache Menge der Substanz) *Jodammonium*, ein Kügelchen *Stanniol*, 1—2 Tropfen *Goldchlorid* (der Zusatz ist nicht unbedingt erforderlich) und schließlich 2 ccm *Jodwasserstoffsäure* zugegeben. Über das seitliche Ansatzrohr wird bei geschlossenem Quetschhahn der Verbindungsschlauch zum KIPPschen Apparat, der das Verschlüßröhrchen enthält, gezogen und dann die Blasengeschwindigkeit mittels des Quetschhahnes so reguliert, daß in der Vorlage nicht mehr als zwei Blasen auf einmal im Aufsteigen begriffen sind. Das Siedekölbchen bringt man, wie aus der Zeichnung zu ersehen ist, in die Kupfer- oder Eisenschale und setzt das Thermometer ein.

Regelt man das Erhitzen derart, daß die Jodwasserstoffsäure längere Zeit eben im Sieden gehalten wird (etwa 140°), so ist man bei alkoxyhaltigen Substanzen in der Lage, zunächst nur das Methoxyl oder Äthoxyl abzuspalten.

Der Weg jedoch, den das Alkyljodid in diesem Apparat bis zur Vorlage zurückzulegen hat, ist größer als in dem Methoxylbestimmungsapparat. Das Auswechseln des Absorptionsgefäßes gegen ein neues wird man daher zweckmäßig erst nach 40 bis 45 Minuten vornehmen. Während dieses Handgriffes braucht das Erhitzen nicht unterbrochen zu werden. Das nachfolgende Erhitzen nimmt man am besten nach S. EDLBACHERs Angaben vor. Zunächst steigert man die Temperatur mit der Bunsenbrennerflamme rasch auf 160°. Das weitere Erhitzen bis zu 200° muß sehr vorsichtig vor-

genommen werden (20–25 Minuten), denn in diesem Temperaturbereich destilliert die Jodwasserstoffsäure aus dem Siedekölbchen in die Vorlage. Wird zu rasch erhitzt, so gelangen mit der Kohlen säure Schwefelwasserstoff- und Jodwasserstoffdämpfe bis in die Waschvorrichtung, die diese nicht vollständig zurückzuhalten vermag und die Analyse ist verloren. Endlich erhitzt man mit größer gestellter Flamme das Kupferoxydbad auf 350–360° und behält diese Temperatur mindestens $\frac{1}{2}$ Stunde bei.

Die nun folgende Unterbrechung der Bestimmung erfolgt bei fortwährend durchstreichendem Kohlendioxidstrom, indem man die Flamme wegstellt und das Gaseinleitungsrohr in das tiefer gestellte Absorptionsgefäß gut mit salpetersäurehaltigem Wasser und Alkohol abspült. Den Niederschlag behandelt man ebenso wie bei der Methoxybestimmung weiter und bewahrt dann das Absorptionsgefäß vor Halogendämpfen geschützt in einem Reagensglasgefäß auf.

Bevor man mit dem Zurücksaugen der Jodwasserstoffsäure für die zweite Destillation beginnt, ist es sehr zu empfehlen, die Waschvorrichtung zu entleeren und neue Cadmiumsulfat- und Natriumthiosulfatlösung bei schräg gehaltenem Apparat einzufüllen. Beträgt die Temperatur des Kupferoxydbades nur noch etwa 100°, so saugt man die Jodwasserstoffsäure vorsichtig (damit keine Waschflüssigkeit in die Vorlage zurückgerissen wird) in das Kölbchen zurück.

Zu diesem Zweck stülpt man über das seitliche Ansatzrohr des Siedekölbchens einen Schlauch und läßt die Jodwasserstoffsäure durch langsames Saugen in das Siedekölbchen zurückfließen. Nun beginnt man die Bestimmung von neuem. Die Destillationen sind so oft zu wiederholen, bis im Absorptionsgefäß nur noch eine eben wahrnehmbare Abscheidung der Silberdoppelverbindung auftritt, die höchstens 0,5% der Jodsilberauswaage beträgt.

2. Im Apparat von A. FRIEDRICH.

Da dieser ausgezeichnete Apparat schon seit Jahren mit großer Zufriedenheit im Kaiser-Wilhelm-Institut benützt wird, soll seine Handhabung insoweit mitgeteilt werden, als sie sich von der für den oben beschriebenen Apparat unterscheidet.

Bis zum Beginn des Anheizens ist die Bestimmung genau so wie mit dem Apparat von F. PREGEL und H. LIEB vorzubereiten. Der Hahn ist so gestellt, daß das Hahnstück BB' offen ist.

Sobald man mit dem Erhitzen beginnt, taucht man das U-förmige Mittelstück des Apparates in eine Glasschale (s. Abb. 53), die während der ganzen Bestimmung mit heißem Wasser gefüllt sein muß, um die Kondensation in diesem Teil des Apparates zu verhindern.

Die Jodwasserstoffsäure saugt man, nachdem das Kölbchen abgekühlt ist, ohne die Vorlage entfernen zu müssen, auf folgende Weise zurück: Man stellt den Kohlensäurestrom mit dem Quetschhahn ab und dreht den Glashahn um 90°, so daß der der Waschvorrichtung zugewandte U-förmige Teil des Apparates durch die seitliche Rille mit der Außenluft in Verbindung steht. Beim Abkühlen des Siedekölbchens wird die Jodwasserstoffsäure durch den darin entstehenden Unterdruck zurückgesaugt. Sollte das Siedekölbchen schon zu kalt gewesen sein, so saugt man die Jodwasserstoffsäure durch einen Schlauch (S. 233) zurück. Beim Zurücksaugen bleiben immer noch einige Tropfen Jodwasserstoffsäure im U-förmigen Schenkel zurück. Will man auch noch diesen Rest in das Kölbchen zurückbringen, so wäscht man die Rohrleitung aus, indem man etwas Jodwasserstoffsäure durch die Rille aus einer Pipette einfließen läßt und dann langsam wie vorhin ansaugt. Vor den folgenden Destillationen ist der Hahn in seine ursprüngliche Lage zu bringen. Das Erneuern der Waschflüssigkeiten ist nicht notwendig.

f) Die maßanalytische Bestimmung von Alkylimid- und S-Alkylgruppen nach F. VIEBÖCK und C. BRECHER¹.

Dazu werden die in Abb. 52 und 53 wiedergegebenen Apparate benützt. Das Siedekölbchen wird gleich wie zur gravimetrischen Bestimmung beschickt. In die Waschvorrichtung wird entsprechend der maßanalytischen Methoxylbestimmung 5%ige Natriumthiosulfatlösung gebracht, der man nach Vorschlag von K. H. SLOTTA und G. HABERLAND² 0,5% Natriumcarbonat zusetzt. Das Absorptionsgefäß beschickt man mit den auf S. 231 angegebenen Reagenzien und titriert das Jodat nach jeder Destillation wie auf S. 141. Werden bei der Titration nur noch 1–2 Tropfen Natriumthiosulfat (etwa 0,04 ccm) verbraucht, so gilt die Bestimmung als beendet.

In der letzten Zeit wurden sowohl mit den von F. VIEBÖCK und C. BRECHER als auch mit den von K. H. SLOTTA und G. HABERLAND mitgeteilten Absorptionslösungen Alkylimid- und Thiomethyl-

¹ VIEBÖCK, F. u. C. BRECHER: Ber. dtsh. chem. Ges. **63**, 3207 (1930).

² SLOTTA, K. H. u. G. HABERLAND: Ber. dtsh. chem. Ges. **65**, 127 (1932).

bestimmungen durchgeführt. In beiden Fällen sind die Ergebnisse sehr gut, so daß wir heute die maßanalytische Methode der gravimetrischen vorziehen, zumal die letztere bei S-Methylgruppen versagt. Zur maßanalytischen Bestimmung von Alkylimidgruppen verwenden wir stets n/50-Natriumthiosulfatlösung.

Berechnung.

a) Gravimetrisch:

1 mg AgJ entspricht 0,06398 mg CH₃;

1 mg AgJ „ 0,12380 mg C₂H₅.

$\log \% \text{CH}_3 = \log \text{AgJ} + \log F + (1 - \log \text{Einwaage})$

$F = 0,06398 \quad \log F = 80604$

$\log \% \text{C}_2\text{H}_5 = \log \text{AgJ} + \log F + (1 - \log \text{Einwaage})$

$F = 0,12380 \quad \log F = 09273$

b) Maßanalytisch:

1 ccm n/50-Natriumthiosulfat entspricht 0,3005 mg CH₃

1 ccm n/50- „ „ 0,5808 mg C₂H₅.

$\log \% \text{CH}_3 = \log \text{ccm n/50-Natriumthiosulfat} + \log F + (1 - \log \text{Einwaage})$

$\log \% \text{C}_2\text{H}_5 = \log \text{ccm n/50-Natriumthiosulfat} + \log F + (1 - \log \text{Einwaage})$

$F (\text{CH}_3) = 0,3005; \log F = 47780$

$F (\text{C}_2\text{H}_5) = 0,5808; \log F = 76403.$

Beispiel:

Beispiel des Destillationsverlaufs; 5,740 mg Atropin:

1. Destillation: 4,04 mg AgJ + 0,12 mg AgJ

2. Destillation: 0,42 mg AgJ + 0,12 mg AgJ

4,46 mg AgJ + 0,24 mg AgJ = 4,70 mg AgJ

C₁₇H₂₃NO₃ (289,18) Ber. CH₃ = 5,20, Gef. CH₃ = 5,24.

VII. Die Bestimmung von Acetyl-(Benzoyl-) Gruppen. Methode von R. KUHN und H. ROTH¹.

a) Geschichtliches und Grundlagen der Methode.

F. PREGL begann schon in seiner Innsbrucker Zeit (1910—1913), die quantitative Bestimmung von Acetylgruppen an kleinen Substanzmengen auszuarbeiten. Er versuchte zuerst mit H. LIEB, nach dem Prinzip der WENZELschen Acetylmethode (Verseifung mit Schwefelsäure) zu arbeiten, mit M. BALTADSCHEWA (1924) ging

¹ KUHN, R. u. H. ROTH: Ber. dtsh. chem. Ges. **66**, 1274 (1933).

er dazu über, die Essigsäure in einer Wasserstoffatmosphäre unter vermindertem Druck in vorgelegte n/100-Lauge überzutreiben. Schwefeldioxyd und andere flüchtige Säuren störten die Ergebnisse.

F. KÖGL und J. J. POSTOWSKY¹ verseifen die Substanz mit Bariumhydroxyd, säuern mit Phosphorsäure an und treiben die Essigsäure durch Wasserdampfdestillation unter Atmosphärendruck in die Vorlage über. Mit einiger Übung war hierbei das Einhalten der Fehlergrenze von $\pm 0,5\%$ leicht zu erreichen.

K. FREUDENBERG und E. WEBER² haben für die Bestimmung der Acetylene an Zuckern und Katechinen alkoholische p-Toluolsulfosäure zur Verseifung empfohlen. Die hierbei entstehende Essigsäure wird durch den im Überschuß vorhandenen Alkohol verestert und als Essigester abdestilliert. Diese Operation wird durch Zusatz von neuem Alkohol öfter wiederholt. In der Vorlage wird der Essigester in Natronlauge aufgefangen und verseift; der Alkohol abdestilliert und die Essigsäure bestimmt. Die prinzipiell einfache Methode, die in ihrer Anwendung auf N-Acetyl noch nicht überprüft ist, ermöglicht in der Hand des Spezialisten ausgezeichnete Ergebnisse. Nötige Substanzmenge: 20 mg. Bei halogenhaltigen Substanzen wird p-toluolsulfosaures Silber zugegeben.

F. PREGL und A. SOLTYS³ benützen dann die zuerst von K. FREUDENBERG und E. WEBER mit Erfolg verwandte p-Toluolsulfosäure (25%ige wäßrige Lösung) ebenfalls als Verseifungsmittel, destillieren aber die Essigsäure durch einen Silberkühler im Vakuum (12 mm Hg) in vorgelegte n/100-Lauge. Durch primäres Natriumphosphat wurde das bei der Verseifung in geringer Menge gebildete Schwefeldioxyd zurückgehalten und mit Einwaagen von 3—6 mg eine Genauigkeit von $\pm 0,5\%$ erzielt. Dieses Verfahren ist in der 3. Auflage dieses Buches ausführlich beschrieben.

Nach A. FRIEDRICH und S. RAPOPORT⁴ ist die jodometrische Bestimmung der Essigsäure der alkalimetrischen vorzuziehen⁴.

A. J. BAILEY und R. J. ROBINSON⁵ haben das Abdestillieren der Essigsäure für unnötig erachtet und die Substanz in einer PYREX-Flasche mit verdünnter Lauge verseift. Nach der Verseifung wird die unverbrauchte Lauge festgestellt und aus der Differenz der Acetylgehalt der Substanz berechnet. Abgesehen von der langen Verseifungsdauer (12—35 Stunden) fehlt diesem Verfahren der Anspruch, eine Acetylmethode zu sein, denn die Verfasser lassen alle Mühen der früheren Autoren unberücksichtigt, die darauf abzielten, das Acetyl von störenden Verseifungsprodukten zu trennen; so werden bei diesem Verfahren z. B. auch Lactone, Lactame und nicht flüchtige saure Spaltprodukte als „Acetyl“ ermittelt.

Die angeführten Verfahren (mit Ausnahme des letztgenannten) ermöglichen in der Hand des Geübten sehr genaue Bestimmungen.

¹ KÖGL, F. u. J. J. POSTOWSKY: Ann. **440**, 34 (1924).

² FREUDENBERG, K. u. E. WEBER: Z. angew. Chem. **38**, Nr 13, 280.

³ PREGL, F. u. A. SOLTYS: 3. Auflage dieses Buches, S. 216 und Mikrochem. **7**, 1 (1929).

⁴ FRIEDRICH, A. u. S. RAPOPORT fanden in gemeinsamen Untersuchungen mit O. WATZLAWECK, daß nach dem Übertreiben des Wassers das staubfeine trockene primäre Natriumphosphat des öfteren durch das Vakuum in die vorgelegte Lauge mitgerissen wird. Biochem. **251**, 432 (1932).

⁵ BAILEY, A. J. u. R. J. ROBINSON: Mikrochem. **15**, 233 (1934).

Sie sind aber in ihrer Handhabung nicht einfach, namentlich dann, wenn nur gelegentlich solche Analysen vom organischen Chemiker vorgenommen oder Studenten in die organische Mikroanalyse eingeführt werden sollen. Das folgende Verfahren von R. KUHN und H. ROTH¹, dessen Apparatur zuerst zur Bestimmung C-ständiger Methylgruppen durch Oxydation mit Chromsäure angefertigt wurde, hat auch die Bestimmung der Acetyl- wie Benzoylgruppen durch saure, alkalische und alkoholisch alkalische Verseifung innerhalb der erforderlichen Genauigkeit von $\pm 0,3-0,5\%$ in einfacher Weise ermöglicht. Nach dem Verseifen der Substanz in einem Jenaer Geräteglaskölbchen wird die Essigsäure (Benzoessäure) unter Atmosphärendruck aus schwefelsaurer Lösung durch einen Quarkühler abdestilliert und titriert.

F. PREGL² schrieb: „Nach Untersuchungen mit A. SOLTYS erhält man bei der Destillation der Essigsäure durch Glas- und Quarkühler unbedingt falsche Werte.“ Nach persönlicher Mitteilung des Herrn Dr. A. SOLTYS wurden die Untersuchungen seinerzeit mit einem trüben, nicht vollkommen durchsichtigen Quarkühler angestellt. Der seit 3 Jahren im Kaiser-Wilhelm-Institut in Heidelberg in Gebrauch befindliche Quarkühler hat sich bis jetzt als einwandfrei erwiesen. Unter den Ausführungsbedingungen der Acetylbestimmung waren in einem Destillat von 200 ccm nach F. EMICH³ weder mit Malachitgrün noch mit Methylenblau Spuren von Kieselsäure nachzuweisen. Zuzufolge der Beobachtung von F. PREGL und A. SOLTYS wäre bei etwaigen Analysenfehlern der Quarkühler in oben beschriebener Weise zu prüfen.

Um die bereits von F. PREGL beobachtete Bildung des Schwefeldioxyds zu vermeiden, war es naheliegend, für die Verseifung und Destillation an Stelle von Schwefelsäure Phosphorsäure zu verwenden. Leider schlugen alle dahingehenden Versuche fehl, da stets Phosphorsäure im Destillat nachzuweisen war. In 100 ccm Destillat (10 Destillationen zu je 10 ccm) konnten z. B. nach H. LIEB 1,6 mg Phosphorsäure festgestellt werden. Die Essigsäure aus primärer Natriumphosphatlösung überzutreiben, war aus dem gleichen Grunde nicht möglich. Wird die Essigsäure aus schwefelsaurer Lösung abdestilliert, so läßt sich stets mehr oder weniger Schwefeldioxyd in der Vorlage nachweisen. Erfreulicherweise wurde nun jodometrisch gefunden, daß es gelingt, das Schwefeldioxyd durch 3 bis 4 Sekunden langes Kochen der Destillate vollständig auszutreiben. A. FRIEDRICH und S. RAPOPORT⁴ hatten bereits in

¹ KUHN, R. u. H. ROTH: Ber. dtsh. chem. Ges. **66**, 1274 (1933).

² PREGL, F. u. A. SOLTYS: Mikrochem. Z. **7**, 1 (1929).

³ EMICH, F.: Mikrochemisches Praktikum, 2. Aufl., S. 98. 1931.

⁴ FRIEDRICH, A. u. S. RAPOPORT: Biochem. Z. **251**, 432 (1932).

eingehenden Versuchen zur Entfernung der Kohlensäure aus essigsaurer Lösung (ohne Essigsäureverlust) eine Kochdauer von 7–8 Sekunden als optimal ermittelt, eine Zeit, die reichlich genügt, um auch alles Schwefeldioxyd zu entfernen. Das an sich erforderliche Aufkochen vor der Titration gewährleistet also nicht nur die Austreibung von Kohlensäure, sondern auch von Schwefeldioxyd.

b) Die Apparatur.

(Abb. 54.)

Der *Blasenzähler* ist der zur CH-Bestimmung nach F. PREGL übliche mit angeschmolzenem U-Rohr. Mit 50%iger Lauge

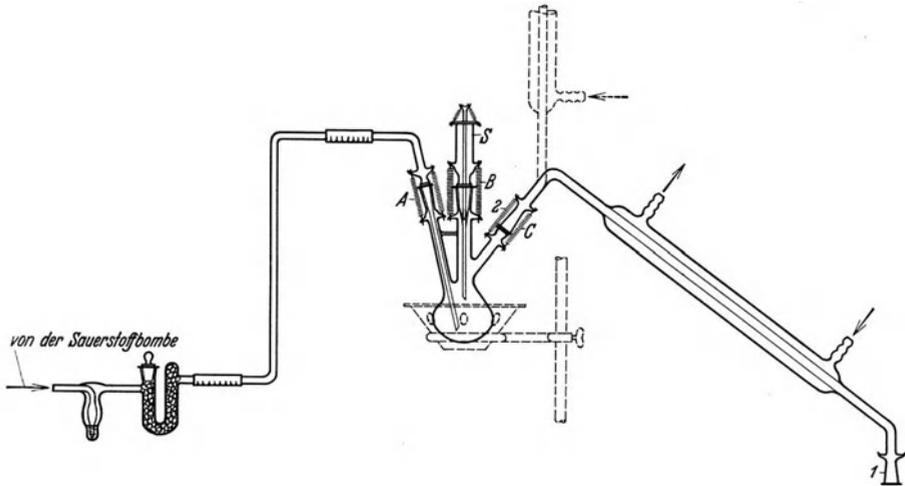


Abb. 54. Apparatur zur Bestimmung von Acetyl-(Benzol)- und an Kohlenstoff gebundener C-Methylgruppen nach R. KUHN und H. RORH.

A, B, C Schenkel des Verseifungs-Oxydations-Kölbchens. Zum Erhitzen unter Rückfluß ist Schliff 1 des Quarzkühlers mit *C* verbunden (strichliert); wird Schliff 2 an *C* angeschlossen, so wirkt der Quarzkühler als absteigender Kühler; *S* Innenschlifftrichter.

beschickt, dient er zur Reinigung des Sauerstoffes, vor allem aber zur Messung der Gasgeschwindigkeit. Das U-Rohr wird mit Natronkalk oder Ascarite gefüllt.

Das *Verseifungs-(Oxydations-) Kölbchen* aus Jenaer Geräteglas ist birnenförmig, von 45 ccm Inhalt und trägt drei Schenkel, von denen *A* und *B* einen Mantel-, *C* einen Kernschliff besitzt. Durch Schenkel *A* (80 mm lang, 6 mm lichte Weite) geht das mit Schliff versehene Gaseinleitungsröhrchen, das bis nahe an den Boden des Kölbchens reicht (2 mm lichte Weite). Die daraus austretenden Gasbläschen verhindern Siedeverzüge. Der Schenkel *B* hat eine

Länge von 80 mm, der Mantelschliff von 10 mm Durchmesser trägt den Innenschlifftrichter. Der Trichter reicht etwas unter den Schenkelansatz. Bei eingesetztem Glasstab *S* hat er einen Fassungsraum von 8 cm; bei 2 und 7 cm ist eine Marke angebracht. Durch Heben des eingeschliffenen Glasstabes wird, ohne die Destillation zu unterbrechen, Wasser nachgegeben. Nach dem Loslassen drückt ihn eine weiche Stahlfeder oder ein Gummiband wieder in den Schliff, so daß kein Wasser mehr nachfließen kann. Zur Festigung der Apparatur sind die Schenkel *A* und *B* durch einen angeschmolzenen Glasstab verbunden. Von der gleichen Ansatzstelle wie Schenkel *A* und *B* zweigt der Schenkel *C* (65 mm lang, 50 mm lichte Weite) ab. Er ist 50° gegen die Horizontale geneigt, sein Kernschliff ist vakuumdicht in die Quarzkühlerschliffe eingepaßt. Sämtliche Schliffe werden durch starke Stahlfedern gesichert. Zur Verseifung der Substanz taucht man das Kölbchen in ein siedendes Wasserbad (1 Liter-Becherglas), wobei das Wasser bis zu den Schenkelansätzen reichen soll; zur Oxydation mit Chromsäure erhitzt man vorteilhaft in einem kleinen Babotrichter.

Der Quarzkühler ist aus einem Stück vollkommen klarem, durchsichtigem Quarz gezogen und trägt an beiden Enden gleiche Schliffe, die auf Schenkel *C* genau passen. Die Gesamtlänge beträgt 36 cm. 4,5 cm nach dem Schliff *1* ist das Kühlrohr um 40° gegen die Längsachse des Kühlers abgebogen. Wird der Schliff *1* mit Schenkel *C* verbunden, so steht der Kühler parallel zu Schenkel *B* und dient als Rückflußkühler (Verseifung, Oxydation). Im Abstand von 5,5 cm von Schliff *2* ist der Kühler um 90° in derselben Richtung wie bei Schliff *1* gebogen. Wird Schliff *2* auf Schenkel *C* gesetzt, so wirkt der Quarzkühler als absteigender Kühler (Abdestillieren der Essigsäure).

Die Apparatur wird von der Firma W. Vetter, Heidelberg, hergestellt.

c) Die Reagenzien¹.

5n- und 1n-Natronlauge; Meßpipetten von 5 und 10 cm.

Methylalkoholische Natronlauge (1n): Man löst 4 g Natriumhydroxyd (Plätzchenform) in 50 cm Wasser + 50 cm Methanol. Zur Entfernung geringer Mengen von Säure ist gewöhnliches

¹ Die mit * versehenen Reagenzien werden nur benötigt, wenn man Acetylgruppen als „C-Methylgruppen“ nach dem im folgenden Kapitel S. 246 beschriebenen Verfahren bestimmt.

Methanol zunächst etwa 15 Minuten unter Rückfluß über festem Kaliumhydroxyd zu kochen und abzudestillieren; Meßpipette (4 ccm).

Schwefelsäure nach WENZEL: 200 ccm Wasser werden mit 100 ccm Schwefelsäure ($d = 1,84$) versetzt; 1 ccm-Pipette.

p-Toluolsulfosäure (für wissenschaftliche Zwecke von E. Merck, Darmstadt): 25%ige Lösung in Wasser; 1 ccm-Pipette.

* *5 n-Chromsäure*: Man löst 168 g Chromsäureanhydrid (zur Kohlenstoffbestimmung) von E. Merck in 1 Liter Wasser und filtriert durch eine engporige Glassinternutsche. Meßpipette (4 ccm).

* *Schwefelsäure* ($d = 1,84$); 1 ccm-Pipette.

* *Phosphorsäure* ($d = 1,7$ Sirupkonsistenz); 1 ccm-Pipette.

* *Hydrazin*: Man versetzt 10 ccm Hydrazinhydrat mit 10 ccm Wasser. Tropfpipette.

Metaphosphorsäure: Bereitet aus Phosphorpentoxyd und einigen Tropfen Wasser; Glasstab zum Schmieren der Schlicke.

Bariumchlorid (kryst.).

n/100-Natronlauge und

n/100-Salzsäure in Mikrobüretten mit automatischer Nullpunktseinstellung (S. 185).

Phenolphthalein, 1%ige Lösung.

d) Die Wahl der Verseifungsart.

Entscheidend für das Gelingen der Analysen ist es, daß den Löslichkeitseigenschaften der Substanz und der Bindungsfestigkeit der Acetyl- (Benzoyl-) Gruppen Rechnung getragen wird. Daneben ist der Möglichkeit, daß neben Essigsäure (Benzoessäure) noch andere flüchtige, saure Spaltstücke des Moleküls auftreten, besondere Beachtung zu schenken.

Man prüfe eine ganz kleine Probe der Substanz zunächst im Reagensglas auf ihre Löslichkeit in den vier angegebenen Verseifungsmitteln. Haften die Acyle an Sauerstoff, so wird es im allgemeinen genügen, 20 Minuten mit *Schwefelsäure* oder *p-Toluolsulfosäure* oder 15 Minuten mit *Natronlauge* oder mit *methylalkoholischer Natronlauge* im siedenden Wasserbad zu verseifen. Es gibt aber auch O-Acetylverbindungen, bei denen bis zu $2\frac{1}{2}$ Stunden mit methylalkoholischer Natronlauge verseift werden muß (z. B. Triacetyl-cholsäure-methylester). Acetylierte Catechine, Anthocyanidine u. a. liefern bei alkalischer Verseifung zu hohe Werte, Acetyl-Salicylsäure gibt genau den doppelten Wert der Theorie, weil neben

der Essigsäure auch die Salicylsäure zur Titration gelangt¹. In diesen und ähnlichen Fällen, wo andere C-ständige Methylgruppen fehlen, ist unbedingt das im folgenden Kapitel beschriebene Chromsäureverfahren zu wählen, bei dem die neben Essigsäure auftretenden flüchtigen Säuren oxydativ zerstört werden.

Verbindungen, in denen Acetyl oder Benzoyl an Stickstoff gebunden ist, wird man, um eine unnütz lange Verseifungsdauer zu vermeiden, im allgemeinen mit *methylalkoholischer Natronlauge* verseifen.

Nur ganz selten wird man Substanzen antreffen, die in den verfügbaren Verseifungsmitteln unlöslich sind. In solchen Fällen wird die Substanz zunächst in 1 ccm reinstem *Pyridin* (S. 198) gelöst, methylalkoholische Natronlauge wie sonst zugegeben und nach erfolgter Verseifung das Pyridin und der Methylalkohol abdestilliert. Das noch im Verseifungskölbchen zurückgebliebene Pyridin bleibt nach dem Ansäuern als Sulfat gebunden und stört die Bestimmung nicht.

e) Die Ausführung der Bestimmung.

Ist die Apparatur neu oder längere Zeit unbenutzt gewesen, so ist zuerst mit warmer Schwefelchromsäure jede Verunreinigung zu entfernen.

Sodann sind sämtliche Glasteile der Apparatur vor jeder Bestimmung sorgfältig mit destilliertem Wasser zu reinigen und zu trocknen (am Wasserstrahlvakuum durch Erwärmen oder im Trockenschrank bei 110°). Der Kühler wird auf gleiche Weise gereinigt aber nicht getrocknet. Während des Trocknens wählt man das Lösungs- bzw. Verseifungsmittel und macht die Einwaage für die Analyse.

1. Die Einwaage der Substanz.

Aus der Praxis hat sich ergeben, am besten soviel Substanz einzuwägen, das 3—6 ccm n/100-Säure zur Titration gelangen. In dem Wägeröhrchen mit langem Stiel (S. 96) wird die Substanz auf den Boden des Kölbchens gebracht.

Schwer lösliche Substanzen sind zuvor im Achatmörser feinst zu pulverisieren. Substanzen, die vorher quantitativ getrocknet wurden, läßt man im Schiffchen bei schräg gestelltem Kölbchen

¹ Substanzen, die der Autoxydation unterliegen, wobei mit Wasserdampf flüchtige saure Spaltprodukte gebildet werden, verseift und destilliert man mit Vorteil im Stickstoffstrom.

durch Schenkel *B* auf den Boden gleiten, ebenso sirupartige Substanzen. Flüssigkeiten werden nach J. PIRSCH¹ eingewogen. Die Kapillare schiebt man mit der Spitze nach unten in das schon im Kölbchen befindliche Verseifungsmittel oder in die Chrom-Schwefelsäure-Lösung. Der Kühler muß schon vorher aufgesetzt werden. Durch Drücken mit einem Glasstab auf den Stiel der Kapillare zerspringt diese. Ist dabei der Glasstab benetzt worden, spült man ihn mit 1 ccm Wasser ab. Nach diesem Handgriff wird rasch der Schlifftrichter aufgesetzt und gesichert.

2. Das Zusammensetzen der Apparatur und die Verseifung.

Der Blasenähler, der in üblicher Weise auf einem Mikrostativ befestigt ist, wird mittels eines Schlauches mit einer Sauerstoff- oder Stickstoffbombe (oder mit einem Gasometer) verbunden. Die Blaugeschwindigkeit wird mit dem Nadelventil (oder mit einem Quetschhahn) auf 50 Blasen in der Minute eingestellt. Zu der Substanz im Kölbchen läßt man das gewählte Verseifungsmittel aus entsprechenden Pipetten zufließen, und zwar:

bei saurer Verseifung 1 ccm WENZELSche *Schwefelsäure* oder 1 ccm 25%ige *p-Toluolsulfosäure*; bei alkalischer Verseifung 1 ccm 5*n*-*Natronlauge* oder 4 ccm 1*n*-*methylalkoholische Natronlauge*.

Hierauf wird das Kölbchen am Schenkel *B* in eine Stativklammer fest eingespannt, der Schliff des Schenkels *C* mit *Wasser* benetzt, der Kühler als Rückflußkühler sehr gut eingepaßt und mit den Federn gesichert. Eine zweite Klammer stützt den Kühler in halber Höhe. Nun werden die Schliffe des Gaseinleitungsröhrchens und des Trichterchens (Außenschliff) mit *Metaphosphorsäure* befeuchtet, eingesetzt und durch je zwei Stahlfedern gefestigt. Nachdem die Verbindung mit dem Blasenähler hergestellt ist, wird der Glasstab *S* gut eingepaßt und der Trichter aus der Spritzflasche mit 1—2 ccm *Wasser* beschickt.

Jetzt wird die Substanz in einem vorbereiteten Wasserbad (1 Liter-Becherglas) verseift. Das Wasser soll bis zum Ansatz der Schenkel reichen und wird durch einen Brenner im Sieden gehalten.

3. Die Destillation und Titration.

Während die Substanz verseift wird, bestimmt man den Faktor der *n*/100-Lauge unter möglichster Annäherung an die späteren

¹ PIRSCH, J.: S. 293.

Titrationbedingungen. In das 100 ccm-Quarzkölbchen (zur KJELDAHL-Bestimmung nach PREGL S. 111) werden 3–4 mg reinste Oxalsäure + 2 H₂O gebracht¹. Sodann löst man die Oxalsäure in 20 ccm destilliertem Wasser, kocht zur Befreiung von Kohlensäure nach der Vorschrift von A. FRIEDRICH und S. RAPOPORT 7 Sekunden (vom Beginn des Siedens) unter Schwenken über freier Flamme (Holzklammer) und setzt 4–5 Tropfen der 1%igen Phenolphthaleinlösung zu. Man titriert rasch mit n/100-Lauge bis zu eben beginnender Rosafärbung und liest ab. Der nächste Tropfen (0,01–0,02 ccm) muß deutliche Färbung hervorrufen.

Ist die Verseifung beendet, so entfernt man das Wasserbad und läßt erkalten; man nimmt den Glasstab *S* ab, spritzt durch den Kühler 4–6 ccm Wasser in das Verseifungskölbchen und setzt den Glasstab wieder ein. Dann entfernt man den Rückflußkühler und reinigt ihn sorgfältig mit 100–200 ccm Wasser. Nach dem Wenden wird er unter tadelloser Dichtung mit Wasser als absteigender Kühler wieder angeschlossen und gesichert. Hat man die Verseifung mit methylalkoholischer Lauge ausgeführt, so destilliert man zur Entfernung des Methylalkohols 5 ccm ab, spült den Kühler wie vorher durch und schließt ihn wieder an. (Klammer bei *B* lockern!)

In den Trichter werden zum Abstumpfen der Säuren a) nach schwefelsaurer Verseifung 1 ccm 5 *n*-Natronlauge aus einer Pipette gegeben, b) nach p-toluolsulfosaurer Verseifung 0,5 ccm 1 *n*-Natronlauge. Ist alkalisch oder alkoholisch-alkalisch hydrolysiert worden, so bringt man in den Trichter zum Ansäuern der Lauge 1 ccm der WENZELschen Schwefelsäure. Durch vorsichtiges Heben des Glasstabes läßt man die Lauge oder Säure in das Kölbchen fließen und spült mit 2–3 ccm Wasser nach. Zuletzt gibt man für die erste Nachdestillation Wasser bis zur Marke 7 in den Trichter und 2–4 Siedesteinchen (Bimsstein) in das Kölbchen. Dann spannt man Schenkel *B* wieder fest in die Stativklammer, stellt die Verbindung mit dem Blasenähler her und setzt den Trichter in den Schliff (Metaphosphorsäure). Das nun anschließende Abdestillieren der Essigsäure oder Benzoesäure gilt für die Acetyl- (Benzoyl-) Bestimmung wie für die Bestimmung der durch Oxydation erhaltenen Essigsäure. Die Destillate sammelt man in einem 25 ccm-Meßzylinder mit Trichter aus Jenaer Glas. Zum Übertreiben der Essig- (Benzoe-) Säure erwärmt man am vorteilhaftesten in einem

¹ Die Einwaage ist so zu wählen, daß bei der Titration wie im Hauptversuch 3–6 ccm n/100-Lauge gebraucht werden.

kleinen Babotrichter, unter dem man während der ganzen Destillation die Flamme so einstellt, daß 5–6 ccm Destillat in 5 Minuten übergehen. Ist das Volumen auf 2–3 ccm eingengt, läßt man durch Heben des Glasstabes *S* das Wasser langsam bis zur Marke 2 in das Kölbchen fließen, ohne dabei die Destillation zu unterbrechen. Der Wasserzusatz wird bis zum Ende der Bestimmung stets in gleicher Weise wiederholt. Ist das erste Destillat von 4mal 5 = 20 ccm gesammelt, so wird mit der einen Hand sofort nach dem Herabfallen eines Tropfens der Meßzylinder mit dem Trichter entfernt und mit der anderen das Quarzkölbchen rasch unter das Kühlerende geschoben. Der Trichter wird hernach auf das Quarzkölbchen gesetzt und das Destillat aus dem Meßzylinder in das Quarzkölbchen gegossen. Ohne nachzuspülen, wird sodann der Meßzylinder mit aufgesetztem Trichter wieder unter das Kühlerende gebracht und das Quarzkölbchen zur Titration weggezogen. Dabei ist stets darauf zu achten, daß kein Tropfen verloren geht. Während die Destillation weiterläuft, bringt man 2–3 Krystalle *Bariumchlorid* in das Quarzkölbchen, kocht wie zuvor für die Faktorbestimmung, überzeugt sich, ob die Lösung klar geblieben ist und titriert nach Zusatz von 4–5 Tropfen Phenolphthalein. Ganz gleich werden die weiteren Destillate auf Abwesenheit von Schwefelsäure geprüft. Ist nach dem Aufkochen eine Trübung (Bariumsulfat) zu beobachten, was nur sehr selten bei schweren Siedeverzügen vorkommt, so hat die Bestimmung als verloren zu gelten.

Sind bei der Titration der ersten 20 ccm weniger als 4 ccm Lauge verbraucht worden, so werden die nächsten 10 ccm Destillat (2mal 5 ccm) titriert. Ist die gefundene Essigsäuremenge größer, so werden drei Destillate zu je 5 ccm für die Titration gesammelt. Ist bei den einzelnen Destillationen im Kölbchen auf ein Volumen von 2–3 ccm eingengt worden, so ist nach den ersten zwei Titrationen, wie aus dem folgenden Beispiel für den Destillationsverlauf zu ersehen ist, noch ungefähr 1 % der Gesamtessigsäure zu erwarten. Tritt auf den ersten Tropfen (0,01–0,02 ccm) Lauge der Umschlag auf, so ist die Analyse beendet. Zur Durchführung sämtlicher Destillationen werden 30–40 Minuten benötigt.

Die Essigsäure (Benzoessäure) nach Sammlung aller Destillate durch eine Titration zu bestimmen, ist möglich, aber nicht empfehlenswert. Schon die ersten Versuche, die Essigsäure (Benzoessäure) durch Wasserdampfdestillation unter Atmosphärendruck

quantitativ in einem möglichst kleinen Destillat zu erfassen, wie auch die systematischen Versuche, die Säuren ohne Schwefelsäurespuren überzutreiben, führten zu dem angegebenen Arbeitsgang der fraktionierten Titration, der auch aus nachfolgenden Gründen weiter beibehalten wurde:

1. Ist keine Acetyl- (Benzoyl-) Gruppe nachweisbar, so ist die Bestimmung durch die erste Titration beendet und alle weiteren Destillationen erübrigen sich.

2. Aus der ersten 20 ccm-Titration läßt sich die noch nötige Anzahl weiterer Destillationen abschätzen.

3. Sollte etwa zufolge eines Siedeverzuges bei der dritten oder vierten Destillation Sulfat im Destillat nachweisbar sein, so ist doch bei zuvor einwandfreiem Verlauf der Analyse nahezu die ganze Essigsäure (Benzoessäure) bereits titriert worden und die Analyse nicht verloren¹.

4. Bei fraktionierter Titration ist man sicher, daß die Essigsäure (Benzoessäure) quantitativ abdestilliert worden ist.

Beispiel für den Destillationsverlauf.

| | | |
|--------------|-------------------------|---------------------|
| 1. Titration | (4mal 5 ccm Destillat): | 6,00 ccm n/100-NaOH |
| 2. „ | (3mal 5 ccm „): | 0,30 ccm n/100-NaOH |
| 3. „ | (1mal 5 ccm „): | 0,05 ccm n/100-NaOH |
| 4. „ | (1mal 5 ccm „): | 0,02 ccm n/100-NaOH |
| | | 6,37 ccm n/100-NaOH |

4. Berechnung der Analysen.

1 ccm n/100-NaOH entspricht 0,4302 mg CH_3CO $\log F = 63370$

1 ccm n/100-NaOH entspricht 1,0504 mg $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$ $\log F = 02135$

$$\log \% \text{ Acetyl} = \log \text{ ccm n/100-NaOH} + \log F + (1 - \log \text{ Einwaage})$$

$$\log \% \text{ Benzoyl} = \log \text{ ccm n/100-NaOH} + \log F + (1 - \log \text{ Einwaage})$$

Beispiele:

5,604 mg Acetylglycin $2\frac{1}{2}$ Stunden mit 1 n-methyl-alkoholischer Natronlauge verseift: 4,74 ccm n/100-NaOH.

$\text{C}_4\text{H}_7\text{NO}_3$ (117,05) Ber. CH_3CO 36,75 Gef. CH_3CO 36,57
15,922 mg Psicain 1 Stunde mit 5 n-Natronlauge verseift: 3,53 ccm n/100-NaOH.

$\text{C}_{17}\text{H}_{21}\text{O}_4\text{N} \cdot \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ (453,2) Ber. $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$ 23,18 Gef. $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$ 23,28.

¹ Nach dem Destillationsverlauf 99—99,5%.

VIII. Die Bestimmung von C-Methylgruppen. Methode von R. KUHN und H. ROTH¹.

a) Geschichtliches und Prinzip der Methode.

Schon im Jahre 1888 benützte J. MESSINGER² die Chromsäure zur Kohlenstoffbestimmung organischer Substanzen durch nasse Verbrennung. Da jedoch bei Fettsäuren zu tiefe Werte erhalten wurden, mußten die Oxydationsprodukte noch über glühendes Kupfer geleitet werden. Die vollständige Verbrennung von Fettsäuren erreichte L. J. SIMON³ durch Oxydation unter Zusatz von Silberchromat. Unterdessen hat dieses Verfahren auch in der Mikroanalyse Anwendung gefunden⁴.

Bei der hier zu beschreibenden Methode, die auf dem von R. KUHN und F. L'ORSA⁵ ausgearbeiteten Makroverfahren (Verfahren B) beruht, wird die Substanz in einem Chromschwefelsäuregemisch unter Rückfluß erhitzt. Die Oxydationsbedingungen sind so gewählt, daß die an Kohlenstoff gebundenen Methylgruppen zu Essigsäure abgebaut werden. Schon vorhandene Essigsäure oder Benzoesäure wird von dem Oxydationsmittel nicht angegriffen⁶.

Flüssigkeiten und auch flüchtige Spaltprodukte fester Substanzen können sich aber hierbei schon vor ihrer quantitativen Oxydation in die kälteren Teile der Apparatur entziehen. In letzter Zeit hat Fräulein L. LINGE für solche Substanzen die Oxydation in der Mikrobombe ausgearbeitet. Diese Arbeitsweise ermöglicht, auch an äußerst flüchtigen Substanzen (Äther) die C-ständigen Methylgruppen mit großer Genauigkeit zu bestimmen.

Nach Reduktion der unverbrauchten Chromsäure wird die Essig- (Benzoe-) Säure aus schwefelphosphorsaurer Lösung abdestilliert und fraktioniert titriert.

Wie aus S. 249 hervorgeht, ist die Menge der bei der Oxydation C-ständiger Methylgruppen gebildeten Essigsäure in sehr hohem Maße von der weiteren Bindungsart dieser Gruppen abhängig.

Da Äthoxylgruppen die theoretische Ausbeute an Essigsäure geben, kann diese Methode einerseits zur Bestimmung von Äthoxylen wie auch andererseits zur Ermittlung der Summe von Äthoxyl +

¹ KUHN, R. u. ROTH: Ber. dtsch. chem. Ges. **66**, 1274 (1933).

² MESSINGER, J.: Ber. dtsch. chem. Ges. **21**, 2910 (1888); **23**, 2756 (1890).

³ SIMON, L. J.: C. r. Acad. Sci. Paris **170**, 514 (1920); **174**, 1706 (1922); **175**, 167, 525, 768, 1070 (1922); **176**, 1065 (1923); **177**, 265 (1923).

⁴ Vgl. S. 83.

⁵ KUHN, R. u. F. L'ORSA: Z. angew. Chem. **44**, 847 (1931).

⁶ In einem Gemisch von 4 ccm 5-n-Chromsäure und 1 ccm Schwefelsäure ($d = 1,84$) konnte Essigsäure durch 2 Stunden ohne Verlust unter Rückfluß erhitzt werden.

Acetyl benutzt werden, z. B. liefert Tetra-acetyl-schleimsäure-diäthylester 4 Acetyle + 2 Äthoxyle.

Sollen ferner an einer Substanz Methoxyl- und Äthoxylgruppen unterschieden werden, so bestimmt man zuerst nach F. PREGL (S. 210) die Summe der Alkoxyle und hernach durch Oxydation mit Chromsäure die Äthoxylgruppen als Essigsäure.

Daß mitunter nur nach diesem Verfahren richtige Acetyl- (Benzoyl-) Bestimmungen ausgeführt werden können, wurde schon auf S. 241 gesagt.

b) Die Ausführung der Bestimmung.

Da die Bestimmung in der für die Acetyl- (Benzoyl-) Bestimmung besprochenen Apparatur ausgeführt wird, sei hier nur auf die zur Chromsäureoxydation erforderlichen Abänderungen des Arbeitsganges hingewiesen. Die erforderlichen Reagenzien sind bereits S. 239 angegeben.

Oxydation fester Substanzen: Hat man sich von der Löslichkeit der feinst pulverisierten Substanz im Oxydationsgemisch überzeugt¹, wird die Substanz eingewogen, das Kölbchen eingespannt und der Kühler angeschlossen. Sodann bringt man in das Kölbchen 5 ccm des *Oxydationsgemisches*, das man sich aus 20 ccm 5 n-Chromsäure und 5 ccm Schwefelsäure ($d = 1,84$) unter Kühlen herstellt. Ist das Einleitungsrohr angeschlossen und der Trichter aufgesetzt, wird das Gemisch in einem kleinen Babotrichter $1\frac{1}{2}$ Stunden lang unter Rückfluß im Sieden gehalten.

Nach dem Erkalten des Oxydationsgemisches entfernt man den Glasstab *S*, spritzt durch den Kühler 5—7 ccm Wasser, löst die Verbindung mit der Sauerstoffbombe und entfernt darauf den Kühler, das Einleitungsröhrchen (abspülen) und das Trichterchen.

Flüssigkeiten und auch feste Substanzen, die flüchtig sind oder flüchtige Spaltprodukte bilden, die sich dem Oxydationsgemisch entziehen, werden in einer 30 cm langen Mikrobombe (S. 128) oxydiert. Die feste Substanz bringt man wie üblich mit dem Wägeröhrchen mit langem Stiel (S. 96) in das Bombenrohr und spült an der Wandung haftengebliebene Substanzreste mit dem Chromschwefelsäuregemisch (5 ccm) nach. Flüssigkeiten mit geringem Dampfdruck werden in dem Mikrowägegläschen nach S. 128 eingebracht. Sehr flüchtige Flüssigkeiten (Äther) sind nach J. PIRSCH

¹ Bei einigen Anthocyanidinen mußte die Substanz zuvor in Schwefelsäure gelöst werden; der Zusatz der Chromsäure erfolgte tropfenweise unter Kühlung.

(S. 293) einzuwägen. Hierbei muß das Chromschwefelsäuregemisch schon vorher in das Mikrobombenrohr gebracht und dort gekühlt werden. Ist das Gemisch nämlich wärmer als die Kapillare, so verdampft die Flüssigkeit, ehe die Bombe verschlossen ist. Die Kapillare schiebt man mit der Spitze nach unten in das Oxydationsgemisch und schmilzt die Bombe nach S. 130 rasch zu. Der im Zuschmelzen wenig Geübte kühle auch bei diesem Handgriff. Im schräg gestellten Mikrobombenofen (S. 128) wird durch $1\frac{1}{2}$ Stunden auf 120° erhitzt. Nach dem Erkalten öffnet man das Bombenrohr nach S. 130, sprengt die Spitze ab und spült sie mit 1—2 ccm destilliertem Wasser über dem Oxydationskölbchen aus. Dann zerdrückt man mit einem Glasstab die Kapillare im Bombenrohr und spült das Oxydationsgemisch und die Glassplitter mit etwa 6—8 ccm destilliertem Wasser quantitativ in das Oxydationskölbchen (auch den Glasstab abspritzen!).

Zur Reduktion der überschüssigen Chromsäure setzt man unter Kühlung tropfenweise (kleine Tröpfchen) *verdünnte Hydrazinlösung* zu und reduziert die braune bis dunkelbraune chromschwefelsaure Lösung bis zum ersten grünlichen Stich. Ein Umschlag in reines Grün (Chromi-) ist zu vermeiden. Unter weiterem Kühlen stumpft man die Schwefelsäure mit 6 ccm *5 n-Natronlauge* ab und säuert mit 1 ccm *Phosphorsäure* ($d = 1,7$) an. Hernach bringt man 3—4 Siedesteinchen in das Kölbchen und verfährt beim Abdestillieren und Titrieren ebenso wie bei der Acetylbestimmung.

Berechnung der Analyse.

1 ccm $n/100$ -NaOH entspricht 0,15023 mg $\text{CH}_3(\text{C})$ oder 0,60031 mg CH_3COOH

$$\log F [(\text{CH}_3)\text{C}] = 17676; \log F (\text{CH}_3\text{COOH}) = 77838$$

$\log \% \text{CH}_3(\text{C}) = \log \text{ccm } n/100\text{-NaOH} + \log F + (1 - \log \text{Einwaage})$

Beispiele:

13,718 mg Acetylsalicylsäure (Oxydationsdauer 75 Minuten):
7,66 ccm $n/100$ -NaOH

$\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4$ (180,03) Ber. $\text{CH}_3(\text{C}) = 8,34$ Gef. $\text{CH}_3(\text{C}) = 8,38$

9,275 mg Bixin (Oxydationsdauer 60 Minuten):

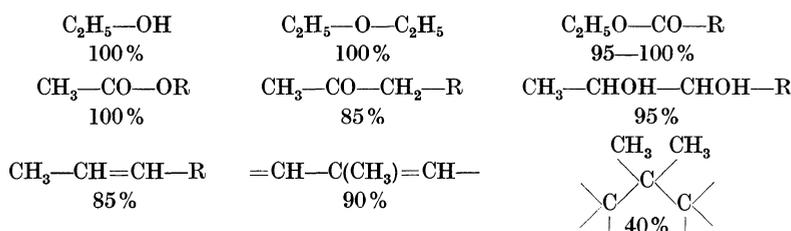
9,34 ccm $n/100$ -NaOH.

$\text{C}_{25}\text{H}_{30}\text{O}_4$ (394,23) Ber. $\text{CH}_3(\text{C}) = 15,24$ Gef. $\text{CH}_3(\text{C}) = 15,13$.

2,513 mg Äther (Oxydationsdauer 90 Minuten bei 120° in der Bombe): 6,78 ccm $n/100$ -NaOH

$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ (74,07) Ber. $\text{CH}_3(\text{C}) = 40,54$ Gef. $\text{CH}_3(\text{C}) = 40,53$.

Ausbeuten an Essigsäure in Prozenten der Theorie.



Acetophenon 0,1 Mol = 10 % d. Th.; m-Xylol 0,24 Mol = 12 % d. Th.; 1,3-Dimethyl-2-oxybenzol 1,1 Mol = 55 % d. Th.; Thymol 1,4 Mol = 70 % d. Th.; o-Methylamin 0,7 Mol; 1-Oxy-4-methyl-2-benzoesäure 0,75 Mol; p-Toluidin 0,60 Mol; m-Xylidin 1,2 Mol = 60 % d. Th.; 6,8,9-Thimethyl-(iso)-alloxazin (m-Xylol-Derivat) 1,40 Mol = 70 % d. Th.; 6,7,9-Trimethyl-(iso)-alloxazin 0,9 Mol = 45 % d. Th.; N-Äthylanilin 0,9 Mol.

Beispiel für die „Additivität“ der Ausbeuten: Nach obiger Tabelle sind bei α -Jonon zu erwarten: $0,4 + 0,85 + 0,85 = 2,1$ Mole Essigsäure. Gefunden wurden 2,0 Mole.

Es sei hier noch darauf aufmerksam gemacht, daß höhere Fettsäuren nicht immer glatt zu Essigsäure abgebaut werden. Zur Prüfung bringt man zu der in einem zweiten Versuch mit größerer Einwaage abdestillierten Säure p-Bromphenacylbromid und identifiziert die Säure durch den Schmelzpunkt mit dem entsprechenden p-Bromphenacyl ester¹. Auch der Schmelzpunkt des Natriumacetats² (Schmp. = 324⁰) kann herangezogen werden.

IX. Die Bestimmung von Isopropylidengruppen. Methode von R. KUHN und H. ROTH³.

a) Grundlagen und Theoretisches der Methode.

Bei Abbauprodukten des Lycopins ergab sich die Aufgabe, Bestimmungen von Isopropylidengruppen mit kleinen Substanzmengen vorzunehmen. Dies gelingt unter Einhalten einer Reihe von Vorsichtsmaßnahmen mit beachtenswerter Genauigkeit.

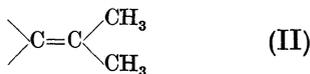
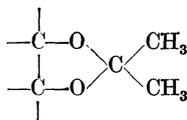
Isopropylidengruppen, die an Sauerstoff gebunden sind [Acetonverbindungen von Zuckern, Oxysäuren u. a., Formel (I)], lassen sich

¹ JUDEFIND, W. L. u. E. E. REID: J. amer. chem. Soc. **42**, 1043 (1920) und C. G. MOSES u. E. E. REID: J. amer. chem. Soc. **54**, 2101 (1932).

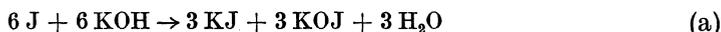
² KUHN, R., A. WINTERSTEIN u. L. KARLOVITZ: Helvet. chim. Acta **12**, 64 (1929).

³ KUHN, R. u. H. ROTH: Ber. dtsh. chem. Ges. **65**, 1285 (1932).

durch verdünnte Säuren quantitativ abspalten und durch jodometrische Titration des Acetons (Jodoform) bestimmen¹. An Kohlenstoffgebundene Isopropylidengruppen [Formel (II)] werden durch Ozon als Aceton abgespalten. Vor dem Abdestillieren des Acetons für die Titration müssen in diesem Falle Aldehyde, die ebenfalls mit Hypojodit reagieren, durch Permanganat zerstört werden².



Der Reaktionsverlauf entspricht den Gleichungen:



Die Angaben der Literatur³ über die bei der jodometrischen Acetonbestimmung einzuhaltenden Reaktionsbedingungen waren reich an Widersprüchen. Nach H. ELSNER⁴ sollten Temperatur, Einwirkungsdauer und Konzentration von größtem Einfluß sein und mitunter viel zu hohe Werte bedingen; diese Angaben konnten nicht bestätigt werden. Nennenswerte Überschreitungen des theoretischen Jodverbrauchs werden nur bei Anwendung unreiner Reagenzien beobachtet. Dem Reinheitsgrad des verwendeten Wassers ist

¹ SVANBERG, O. u. K. SJÖBERG: Ber. dtsh. chem. Ges. **56**, 1452 (1923). — FREUDENBERG, K., A. NOE u. E. KNOPF: Ber. dtsh. chem. Ges. **60**, 238 (1927). — GRÜN, A. u. R. LIMPÄCHER: Ber. dtsh. chem. Ges. **59**, 695 (1926). — FREUDENBERG, K., W. DÜRE u. H. VON HOCHSTETTER: Ber. dtsh. chem. Ges. **61**, 1735 (1928). — ELSNER, H.: Ber. dtsh. chem. Ges. **61**, 2364 (1928). — GRÜN, A.: Ber. dtsh. chem. Ges. **62**, 473 (1929).

² HARRIES, C.: Ann. **343**, 311 (1906); **374**, 288 (1910); **410**, 8 (1915). — GRIGNARD, V., J. DOEUVRE u. R. ESCOURROU: C. r. Acad. Sci. Paris **177**, 669 (1923); Bull. Soc. chim. France (4) **35**, 932 (1924). — J. DOEUVRE: Bull. Soc. chim. France (4) **39**, 1594 (1926). — GRIGNARD, V. u. J. DOEUVRE: C. r. Acad. Sci. Paris **187**, 270, 330 (1928); Bull. Soc. chim. France (4) **45**, 809 (1929). — ESCOURROU, R.: Bull. Soc. chim. France (4) **43**, 1088 (1928). — KARER, P., A. HELFENSTEIN, B. PIEPER u. A. WETTSTEIN: Helvet. chim. Acta **14**, 435 (1931).

³ MESSINGER, J.: Ber. dtsh. chem. Ges. **21**, 3366 (1888). — GOODWIN, L. F.: J. amer. chem. Soc. **42**, 39 (1919). — KOLTHOFF, I. M.: Die Maßanalyse, Bd. 2, S. 430. Berlin 1928. — ELSNER, H.: Ber. dtsh. chem. Ges. **61**, 2364 (1928). Klinische Mikromethoden zur Acetonbestimmung im Harn: RICHTER-QUITTNER, M.: Biochem. Z. **93**, 163 (1919). — LAX, H.: Biochem. Z. **125**, 262 (1921). — RONA, P.: Praktikum physiologischer Chemie, Bd. 2, S. 453f. Berlin 1929.

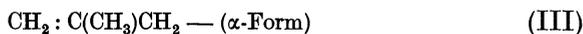
⁴ ELSNER, H.: Ber. dtsh. chem. Ges. **61**, 2364 (1928).

somit größte Aufmerksamkeit zu schenken. Fehlerhaft ist ferner die genaue Neutralisation der Natronlauge durch Schwefelsäure vor der Titration und die Anwendung eines nur 10–20%igen Überschusses an Jod. Es hat sich ergeben, daß man zur Titration richtig anzusäuern und 50–100% überschüssiges Jod anzuwenden hat. Der dem Verdünnungsgrad entsprechende Titrationsfehler beträgt z. B. bei Zusatz von 200 ccm Wasser 0,04 ccm n/20-Jod, er kann daher unter den angegebenen Bedingungen (40 ccm) vernachlässigt werden.

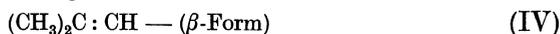
In zahlreichen Versuchen wurde festgestellt, daß das gebildete Aceton gegen Ozon wie auch gegen essigsäures Permanganat unter den gewählten Arbeitsbedingungen beständig ist.

Berücksichtigt man die angeführten Umstände, so sind die Ergebnisse auch bei kleineren Acetonmengen (2–3 mg) mit einem Fehler von weniger als $\pm 0,5\%$ (absolut) behaftet.

Während sauerstoffständige Isopropylidengruppen (I) mit großer Genauigkeit bestimmt werden können, erhält man nach Ozonisation von Verbindungen mit C-ständiger Gruppe (II) nur in wenigen Fällen die theoretischen Acetonmengen. Bei allen Terpenen, denen man „Acetongruppen“ zuschreibt, blieben die Acetonwerte hinter der Erwartung zurück. Da der Fehlbetrag vielfach durch Ameisensäure und Formaldehyd gedeckt wird, zog namentlich V. GRIGNARD¹ den Schluß, daß Gemische oder Gleichgewichte von Methylenverbindungen:



und Isopropylidenverbindungen:



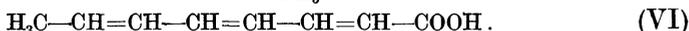
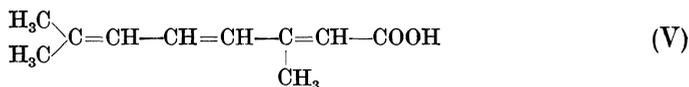
vorliegen. Diese Auffassung wird von J. L. SIMONSEN, einem der besten Kenner der Terpenchemie geteilt, der auch in schön krystallisierenden, allem Anschein nach einheitlichen Verbindungen Gleichgewichte $\alpha\text{-Form} \rightleftharpoons \beta\text{-Form}$ annimmt.

Da sich die durch Synthese erhaltene Dehydrogeraniumsäure² vom Schmp. 137° (V) in ihrem Absorptionsspektrum sehr eng an das der Oktatriensäure (VI) anschließt, scheint nur die Isopropylidenform ($\beta\text{-Form}$) vorzuliegen³.

¹ GRIGNARD, V., J. DOEUVRE u. R. ESCOURROU: Bull. Soc. chim. France (4) 35, 932 (1924).

² KUHN, R. u. M. HOFFER: Ber. dtsh. chem. Ges. 65, 651 (1932). — FISCHER, F. G. u. K. LÖWENBERG: Ann. 494, 263 (1932).

³ Das Spektrum der $\alpha\text{-Dehydrogeraniumsäure}$ müßte sich sehr dem der Sorbinsäure nähern.



Bei dem Ozonabbau der Säure (V) wie auch ihres Natriumsalzes werden trotzdem nur 0,60–0,65 Mole Aceton erhalten. Nach V. GRIGNARD wäre auf 0,35–0,4 Mol α -Form zu schließen. Da diese Schlußfolgerung im vorliegenden Fall mit der unabhängigen physikalischen Methode (Absorptionsspektrum) nicht gut vereinbar ist, hat man bis auf weiteres mit der Möglichkeit zu rechnen, daß beim oxydativen Abbau durch Ozon und durch Permanganat β -Formen teilweise Spaltprodukte von α -Formen liefern können.

Die Fehlbeträge an Aceton beim Ozonabbau von Isopropylidengruppen hängen vermutlich mit Vorgängen zusammen, die der bekannten Umlagerung von Acetonsuperoxyd in Essigsäuremethylester nahestehen. Eine sichere Auswertung der Ergebnisse, zu denen die Bestimmung von Isopropylidengruppen in ihrer Anwendung auf Naturprodukte führt, fordert daher zahlenmäßige Vergleiche mit den Acetonausbeuten aus Verbindungen bekannter Konstitution. Hierin gleicht das Verfahren dem zur Bestimmung C-ständiger Methylgruppen (S. 246).

Für die Bewertung der Ergebnisse sind noch folgende Umstände wichtig: Wie Aceton setzen sich auch andere Methylketone mit Hypojodit unter Bildung von Jodoform quantitativ um; und da diese durch Permanganat nur zum geringen Teil zerstört werden, ist es nötig, an Substanzen unbekannter Konstitution in einer Kontrollbestimmung das Aceton als Aceton-p-nitrophenylhydrazon ($F = 149,5^0$) durch den Mischschmelzpunkt zu identifizieren¹.

Es ist ferner zu beachten, daß Aceton auch in beträchtlicher Menge aus Verbindungen entsteht, die keine Isopropylidengruppen, sondern Isopropylgruppen besitzen (Thymol, Terpinhydrat, Isopropylalkohol). Zur Acetonbildung neigen namentlich Isopropylgruppen, in deren Nachbarschaft sich Hydroxyle und Doppelbindungen befinden.

¹ Dazu werden die ersten 5 ccm des Destillates mit 7 ccm des p-Nitrophenylhydrazinreagens (hergestellt durch Lösen von 0,07 g p-Nitrophenylhydrazin in 7 ccm 50%iger wäßriger Essigsäure) versetzt. Das Aceton-p-nitrophenylhydrazon krystallisiert sofort in gelben Nadeln aus. Empfindlichkeitsgrenze 0,004%. Ist die Lösung verdünnter, fällt allmählich ein bräunlicher Körper aus, der nicht den Schmelzpunkt von 149,5⁰ hat.

b) Die Apparatur.

Die sehr einfache Apparatur setzt sich zusammen aus dem Ozonapparat, zwei Rundkölbchen mit Normalschliffen und einem Schliffkühler.

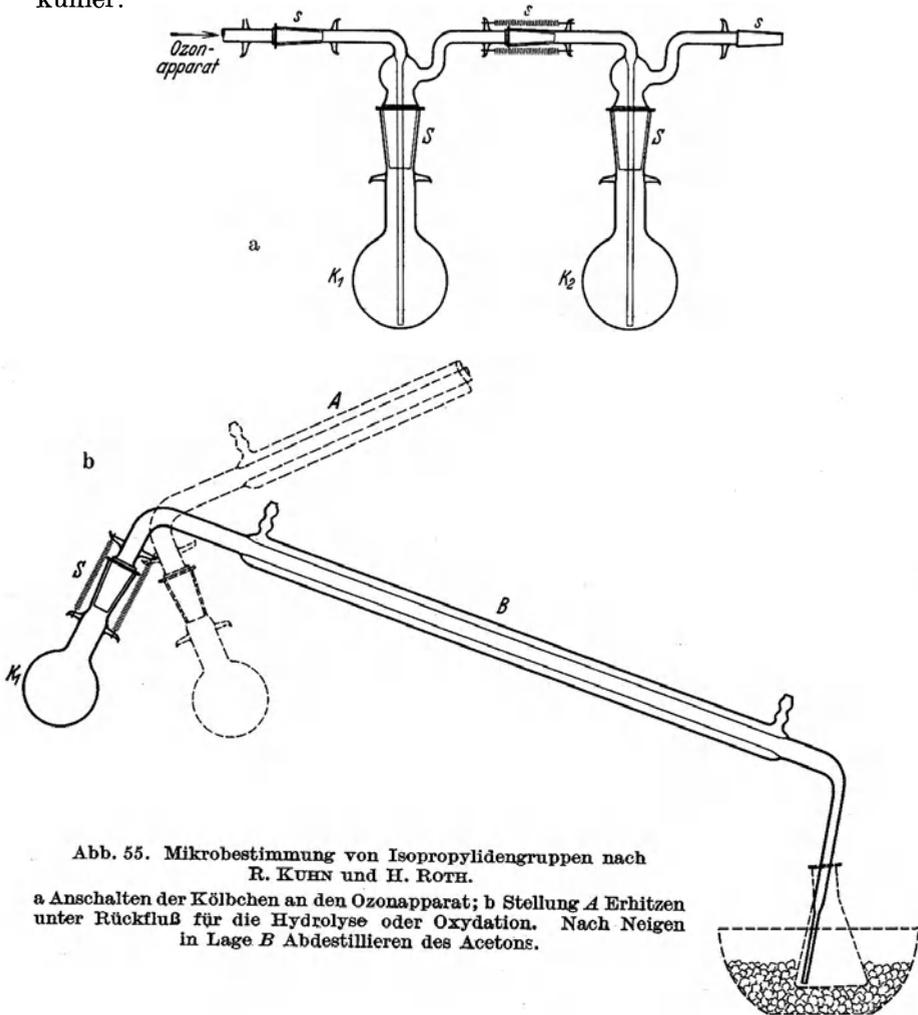


Abb. 55. Mikrobestimmung von Isopropylidengruppen nach
R. KUHN und H. ROTH.

a Anschalten der Kölbchen an den Ozonapparat; b Stellung *A* Erhitzen unter Rückfluß für die Hydrolyse oder Oxydation. Nach Neigen in Lage *B* Abdestillieren des Acetons.

Der *Ozonapparat*. Jeder in den Laboratorien übliche Apparat kann für den Ozonabbau benützt werden. Mit einem Normalschliff *s* (Abb. 55 a) wird er mit dem Ozonzuleitungsrohr des Kolbens K_1 verbunden.

Die *Ozonisierungsrundkölbchen* K_1 und K_2 aus Jenaer Geräteglas von 100 ccm Inhalt sind vollkommen gleich und mit Normal-

schliffen *S* (Nr. 2) versehen. In den zugehörigen Schliffen sitzen die Ozonzuleitungsrohre, die kurz über dem Boden der Kölbchen enden, und die Ozonableitungsröhrchen. Durch Normalschliffe *s* (Nr. 0) werden sie mit dem Ozonapparat und untereinander verbunden. An Haken befestigte starke Stahlfedern pressen die Schliffe, die zuvor mit Metaphosphorsäure befeuchtet werden, gasdicht ineinander.

Der *Kühler* (LIEBIG-Kühler, amerikanische Form) ist 50 cm lang (Länge des Mantels) und trägt bei *S* den zu dem Kölbchen passenden Normalschliff. 6 cm nach dem Schliff ist der Kühler um 80° abgebogen. In Stellung *A* wird er als Rückflußkühler zur Hydrolyse oder Oxydation benutzt. Zum Abdestillieren des Acetons neigt man ihn in die Lage *B*, ohne dabei die Verbindung mit dem Kölbchen zu lösen. Um Acetonverluste durch einen zweiten Schliff zu vermeiden, ist der Kühler an dem anderen Ende unmittelbar zu einem Vorstoß ausgezogen.

c) Die Reagenzien¹.

Essigsäure (99—100 %ig, E. Merck, „indifferent gegen Chromsäure zur Bestimmung der Jodzahl nach WIJS“); 3 ccm-Pipette.

2 n-Natronlauge; 20 ccm-Meßpipette.

2 n-Schwefelsäure; 5 und 10 ccm-Meßpipetten.

1 n-Schwefelsäure; 10 ccm-Pipette.

n/20-Jodlösung. In einem 1 Liter-Meßkolben löst man 12 g jodatfreies Jodkalium in wenig Wasser, fügt 4,6 g Jod hinzu und füllt bis zur Marke auf; man bewahrt die fertige Lösung in einer braunen Flasche auf und nimmt die Faktorbestimmung nach einem Tag vor.

n/20-Natriumthiosulfatlösung. Da diese Lösung nicht unbegrenzt haltbar ist und nur zum Zurücktitrieren des unverbrauchten Jodes dient, wird man sich nur einen kleineren Vorrat herstellen.

In einen 250 ccm-Meßkolben werden 125 ccm genau eingestellte *n/10*-Thiosulfatlösung pipettiert und sodann wird ausgekochtes kohlenstoffsaurefreies Wasser bis zur Marke aufgefüllt. Um die Haltbarkeit zu erhöhen, werden 0,1 g Natriumcarbonat² hinzugefügt und dann die Lösung in einer Vorratsflasche gut verschlossen aufbewahrt. Das Einstellen gegen eine *n/20*-Kaliumbichromatlösung kann man nach einem Tage vornehmen.

¹ Zur Herstellung der Lösungen, sowie für das Spülen und Reinigen findet nur doppelt destilliertes Wasser Verwendung.

² Oder nach C. MAYR und E. KERSCHBAUM 1 Vol.-% Amylalkohol. Z. analyt. Chem. 73, 321 (1928).

n/20-Kaliumbichromatlösung (zur Faktorbestimmung). Mit einer geeichten Pipette werden 250 ccm genau eingestellte $n/10$ -Kaliumbichromatlösung in einen 500 ccm-Meßkolben gebracht und hernach mit destilliertem Wasser bis zur Marke verdünnt. Hat die Lösung 12 Stunden gestanden, so wird sie durch eine Doppeltitration gegen eine genaue $n/10$ -Natriumthiosulfatlösung geprüft. Da sich die Lösung durch Jahre unverändert hält, hat man sie ständig für die Faktorbestimmung der $n/20$ -Thiosulfatlösung bereit.

Jodkaliumlösung (5%ig); 2 ccm-Pipette.

Stärkelösung (1%ig). 1 g Stärke (löslich) werden in 10 ccm kaltem Wasser gelöst und hernach in 90 ccm heißes Wasser gegossen. Tropffläschchen.

1 n-Kaliumpermanganatlösung. 16 g Kaliumpermanganat in 500 ccm Wasser. 5 ccm-Pipette.

Metaphosphorsäure. Bereitet aus Phosphorperoxyd und einigen Tropfen Wasser.

Die Faktorbestimmung der Lösungen.

a) *Natriumthiosulfatlösung*. In eine sorgfältig gereinigte Mikrobürette von 10 ccm Inhalt bringt man die genau überprüfte $n/20$ -Kaliumbichromatlösung und läßt davon 7 ccm in ein 100 ccm-ERLENMEYER-Kölbchen mit Schliffstopfen ab. Dann verdünnt man mit 20 ccm Wasser und bringt 2 ccm der 5%igen farblosen Jodkaliumlösung aus einer Pipette hinzu, säuert mit 5 ccm 2n-Schwefelsäure an und läßt das Kölbchen 2 Minuten verschlossen stehen. Inzwischen füllt man die zu bestimmende $n/20$ -Natriumthiosulfatlösung in eine zweite Mikrobürette und titriert damit das ausgeschiedene Jod in rascher Tropfenfolge bis auf Hellbraun; bringt dann aus dem Tropffläschchen 3—4 Tropfen Stärkelösung hinzu und titriert gleich weiter bis zur eben eintretenden Entfärbung. Aus dem auf $\pm 0,01$ ccm genau abgelesenen Volumen berechnet man den Faktor des $n/20$ -Thiosulfats, indem man die vorgelegten Kubikzentimeter Kaliumbichromat durch den Natriumthiosulfatverbrauch dividiert. Ist der Faktor in mindestens zwei Titrationen auf $\pm 0,2\%$ genau ermittelt, so verwendet man nun die $n/20$ -Natriumthiosulfatlösung zum Einstellen der

b) *Jodlösung*. Die Bestimmung wird wie oben ausgeführt. Nur mit dem Unterschied, daß man die Jodlösung vorlegt (kein Jodkalium zugeben) und nach dem Zugeben der Schwefelsäure gleich mit Natriumthiosulfat (Stärke) titriert. Den Faktor der

Jodlösung berechnet man wie folgt: Kubikzentimeter Natriumthiosulfat mal Faktor aus a), dividiert durch Kubikzentimeter vorgelegtes Jod.

Infolge ihrer unbegrenzten Haltbarkeit eignet sich die $n/20$ -Kaliumbichromatlösung auch zum Einstellen von $n/30$ - und $n/50$ -Natriumthiosulfat. Um mit einer Bürettenfüllung auszureichen, wird man nur 6 bzw. 3,5—3,8 ccm der Kaliumbichromatlösung der Bürette entnehmen. Ist der Faktor einer $n/30$ -Natriumthiosulfatlösung zu bestimmen, müssen die abgelassenen Kubikzentimeter Kaliumbichromat mit $3/2$ und zur Berechnung einer $n/50$ -Natriumthiosulfatlösung mit $5/2$ multipliziert werden. Dividiert man durch diese Zahl (theoretisches Volumen) den Verbrauch des Natriumthiosulfats, so erhält man den Faktor der entsprechenden Lösung.

d) Die Ausführung der Bestimmung.

1. *Hydrolyse* (an Sauerstoff gebundene Isopropylidengruppen). In das sorgfältig gereinigte und trockene Kölbchen K_1 wägt man mit dem Stickstoffwägeröhrchen mit langem Stiel (S. 96) zweckmäßig soviel Substanz ein, daß 1,5—2,5 mg Aceton gebildet werden; fügt dann 10 ccm *1 n-Schwefelsäure* hinzu (2—3 Siedesteinchen), befeuchtet den Schliff mit *Meta-Phosphorsäure*, paßt den Kühler gut ein und sichert die Schliffverbindung durch Einhaken der Stahlfedern.

Hierauf spannt man den Kühler in Stellung *A* in eine Stativklammer ein und stützt das Kölbchen mit einem Asbestdrahtnetz, das auf einem Ring aufliegt. Kühlwasser anstellen! Mit der Flamme eines Bunsenbrenners erhitzt man nun so, daß die Lösung eben siedet. Das Aceton ist im allgemeinen schon nach einigen Minuten abgespalten. Zur Sicherheit kocht man 10—15 Minuten und läßt hierauf abkühlen.

2. *Ozonabbau* (an Kohlenstoff gebundene Isopropylidengruppen). Die Substanz wird, wie bei 1. beschrieben wurde, auf den Boden des Kölbchens gebracht und in 3 ccm 99—100%iger *Essigsäure* gelöst. Sehr wesentlich für die Ozonisierung ist, daß die Substanz gelöst ist. Zur Lösung kann die Essigsäure erwärmt werden. In Essigsäure unlösliche Substanzen werden in einer Achatreischale feinst zerrieben und in der Essigsäure fein verteilt ozonisiert.

Zur Einwaage von Ölen und Flüssigkeiten verwendet man entweder das Mikrowägegläschen nach S. 129 oder ein Platinschiffchen. Flüssigkeiten mit hohem Dampfdruck werden nach J. PIRSCH (S. 293) eingewogen und die Kapillare hernach in der Essigsäure mit einem Glasstab zerdrückt.

Das Zusammensetzen der Apparatur und das Ozonisieren. Zuerst setzt man den Ozonapparat in Tätigkeit und reguliert die Strömungsgeschwindigkeit des Sauerstoffes auf 20 ccm in der Minute. Der Apparat: Ozonisorator, Modell Oz, von der Siemens & Halske A.-G., gibt unter diesen Bedingungen Sauerstoff, der 3,2 % Ozon enthält. Auf das Kölbchen K_1 bringt man den Normalschliff S , der zuvor mit Meta-Phosphorsäure zu befeuchten ist, und sichert ihn durch eine Stahlfeder. In das zweite Kölbchen K_2 gibt man 3 ccm *Wasser*, setzt den Schliff wie oben ein, verbindet das Einleitungsrohr (Abb. 55a) mit dem Ableitungsrohr des ersten Kölbchens und sichert die Schliche durch Stahlfedern. Dann schließt man die Kölbchen mit dem Schliff s an den Ozonapparat an und kühlt das zweite Kölbchen K_2 mit schmelzendem Eis. In der Regel ist eine Ozonisierungsdauer von 2–3 Stunden ausreichend.

Die Oxydation. Man löst die Verbindung mit dem Ozonapparat und stellt diesen ab. Unter vorsichtigem Abspülen der Einleitungsrohre mit ungefähr 10 ccm *Wasser* werden die Schliche aus beiden Kölbchen genommen. Sodann spült man den Inhalt des Kölbchens K_2 mit etwa 10 ccm destilliertem *Wasser* zur Essigsäurelösung des Kölbchens K_1 , stumpft die Essigsäure mit 16 ccm 2 *n*-*Natronlauge* ab und bringt 5 ccm 1 *n*-*Kaliumpermanganatlösung* zur Oxydation der Lösung in das Kölbchen (Siedesteinchen!). Dann setzt man den Schliff des Kühlers, der mit Meta-Phosphorsäure benetzt wurde, in das Kölbchen, sichert die Schliche, bringt den Kühler in die Lage *A* und spannt ihn in eine Stativklammer. Auf dem Drahtnetz wird nun die Lösung (vom Beginn des Siedens an) zur Spaltung der Ozonide und zur Oxydation der die Titration störenden Abbauprodukte 10 Minuten unter Rückfluß gekocht. Dabei ist sehr darauf zu achten, daß das Kühlwasser gut läuft (Acetonverlust!). Hat man die Flamme entfernt, so überzeugt man sich, ob noch unverbrauchtes Permanganat vorhanden ist. Sollte alles verbraucht sein, so hat man zum abgekühlten Kolbeninhalt noch 5 ccm Permanganat zuzugeben und das Erhitzen zu wiederholen.

Die Destillation. Ohne das Kölbchen abzunehmen, wird der Kühler durch Neigen in die Stellung *B* gebracht und eingespannt. Schon während der Oxydation bringt man 10 ccm *Wasser* in einen 100 ccm-ERLENMEYER-Kolben mit Schliffstopfen und kühlt mit schmelzendem Eis (Zeichnung). Nun setzt man den ERLENMEYER-Kolben so unter den Kühler, daß der Vorstoß zunächst noch nicht

in die Vorlage taucht, denn sonst würde, während das Kölbchen abkühlt, das vorgelegte Wasser in dem Kühler hochsteigen. Erst wenn man das Aceton abzudestillieren beginnt (Babotrichter), taucht man den Kühlervorstoß in die Vorlage. Hat man 20 ccm Destillat gesammelt, wird die Vorlage gesenkt, der Kühlervorstoß mit 2—3 ccm Wasser abgespült und das ERLENMEYER-Kölbchen verschlossen.

Die Titration. Das Destillat, dessen Essigsäuregehalt höchstens 30 ccm $n/10$ -Natronlauge entspricht, wird sogleich mit 5 ccm $2n$ -Natronlauge für die Jodoformreaktion alkalisch gemacht und aus der Mikrobürette mit 10 ccm $n/20$ -Jodlösung versetzt, die man unter Schwenken des Kölbchens in rascher Tropfenfolge zufließen läßt. Da die Jodoformbildung in der Kälte nur langsam verläuft, läßt man das verschlossene Kölbchen 15 Minuten bei Zimmertemperatur unter mehrmaligem Schütteln stehen. Zur Beendigung der Bestimmung säuert man mit 10 ccm $2n$ -Schwefelsäure an und titriert nach 2 Minuten mit $n/20$ -Natriumthiosulfatlösung (Stärke) das unverbrauchte Jod.

Es sei noch darauf aufmerksam gemacht, daß neue Reagenzien, wie auch länger unbenützte und besonders neue Flaschen mit doppelt destilliertem Wasser durch eine genau gleichartige Titration zu prüfen sind.

Berechnung.

Da 1 Mol Aceton 6 Atome Jod verbraucht, entspricht 1 ccm $n/20$ -Jodlösung 0,484 mg Aceton oder 0,3505 mg C_3H_6 (Isopropyliden)

$$\log F(C_3H_6) = 54459$$

$$\log \% C_3H_6 = \log \text{ccm } n/20\text{-Jod} + \log F + (1 - \log \text{Einwaage}).$$

Beispiele:

a) Isopropyliden an Sauerstoff:

8,148 mg Diacetonmannose¹: 7,47 ccm $n/20$ -Jod

7,752 mg „ „ 7,01 ccm $n/20$ -Jod

$C_{12}H_{20}O_6$ (260,15) Ber. C_3H_6 32,34, Gef. C_3H_6 32,12; 31,69.

b) Isopropyliden an Kohlenstoff:

7,439 mg Dimethylacrylsäure: 8,30 ccm $n/20$ -Jod

$C_5H_8O_2$ (100,06) Ber. C_3H_6 42,00; Gef. C_3H_6 39,10.

¹ Herrn Dozent Dr. O. SCHMIDT, Heidelberg, danken wir für die Überlassung dieses Präparates bestens.

X. Die Bestimmung der Doppelbindungszahl durch katalytische Mikrohydrierung.

Methode von R. KUHN und E. F. MÖLLER¹.

a) Allgemeines und Grundlagen der Methode.

Über die Mikrobestimmung der Doppelbindungsanzahl ungesättigter organischer Verbindungen mit Wasserstoff und Platinkatalysatoren sind bis jetzt nur wenige Arbeiten erschienen. Zwei Prinzipien liegen den angewandten Methoden zugrunde:

1. Die volumetrische Messung des Wasserstoffverbrauchs bei konstantem Druck in einer Mikrogasbürette.

2. Die manometrische Messung der Druckabnahme, die bei konstantem Volumen durch den Wasserstoffverbrauch eintritt; die hierbei benutzten Manometer lehnen sich an die von O. WARBURG² für Stoffwechseluntersuchungen eingeführten einfachen und Differentialmanometer an. Die einfachen Manometer messen die Druckabnahme gegen die Atmosphäre und sind infolge der Luftdruckschwankungen, besonders bei lang dauernden Messungen, selbst bei Anwendung eines Kontrollmanometers, nur auf einige Prozent genau. Die Differentialmanometer dagegen, die die Druckabnahme gegen ein zweites ungefähr gleich großes Gefäß messen, gestatten ohne weiteres eine um mehr als eine Größenordnung höhere Genauigkeit.

Die erste volumetrische Anordnung stammt von J. C. SMITH³, der mit durchschnittlich 2 mg Substanz, der gleichen Menge Platinoxid und einer Bürette von 2 ccm arbeitete. Bei Berücksichtigung von Korrekturen für verschiedene Lösungsmittel, die durch Testhydrierungen bestimmt werden, soll der maximale Fehler etwa $\pm 1\%$ betragen. Die Methode von J. C. SMITH wurde in den letzten Jahren durch K. H. SLOTTA und E. BLANKE⁴ wesentlich verbessert (Genauigkeit $\pm 0,5\%$).

Häufiger sind manometrische Methoden beschrieben worden. J. F. HYDE und H. W. SHERP⁵ empfehlen eine etwas umständliche Anordnung eines Doppelmanometers (Meß- mit Kontrollmanometer kombiniert). H. KAUTSKY und W. BAUMEISTER⁶ haben die Hydriereschwindigkeit wäßriger Methylenblaulösungen mit Platinadsorbaten in einer gewöhnlichen WARBURG-Apparatur bestimmt. Auch WARBURG selbst⁷ führte mehrfach Hydrierungen in einfachen Manometern aus. Kürzlich berichtete auch H. WILLSTAEDT⁸ über Mikrohydrierung in einfachen WARBURG-Manometern mit Hilfe mehrerer Kontrollmanometer. Die mit den genannten manometrischen Methoden bestimmten Wasserstoffmengen liegen durchschnittlich zwischen 0,2 und 2,0 ccm. Zweifellos eignen sie sich recht gut für die

¹ KUHN, R. u. E. F. MÖLLER: Z. angew. Chem. **47**, 145 (1934).

² WARBURG, O.: Über den Stoffwechsel der Tumoren. Berlin 1926. Ferner H. W. KNIPPING u. P. RONA: **3**. Teil des Praktikums der physiologischen Chemie, S. 199. Berlin: Julius Springer 1928.

³ SMITH, J. C.: J. of biol. Chem. **96**, 35 (1932).

⁴ SLOTTA, K. H. u. E. BLANKE: J. prakt. Chem. **143**, 3 (1935).

⁵ HYDE, J. F. u. H. W. SHERP: J. amer. chem. Soc. **52**, 3359 (1930).

⁶ KAUTSKY, H. u. W. BAUMEISTER: Ber. dtsch. chem. Ges. **64**, 2446 (1931).

⁷ Zum Beispiel O. WARBURG u. W. CHRISTIAN: Biochem. Z. **266**, 387 (1933).

⁸ WILLSTAEDT, H.: Ber. dtsch. chem. Ges. **68**, 333 (1935).

Bestimmung leicht hydrierbarer und nur einiger Doppelbindungen. Ihre einfache Handhabung bietet große Vorteile bei Orientierungs- und Reihenversuchen. (Etwa zum Herausfinden der richtigen Bedingungen bei Hydrierung komplizierter Verbindungen.) Auch sind die einfachen Manometer verhältnismäßig billig, in biochemischen, physiologischen und anderen medizinischen Instituten häufig vorhanden und leicht für die Zwecke der Hydrierung umzugestalten.

Für die genaue analytische Bestimmung der Doppelbindungsanzahl hoch ungesättigter oder sehr langsam hydrierbarer Substanzen (bis über 10 Doppelbindungen, länger als 3—5 Stunden) ist die Genauigkeit der einfachen manometrischen Methode zu gering. R. KUHN und E. F. MÖLLER¹ arbeiteten deshalb eine differentialmanometrische Methode aus, die den Wasserstoffverbrauch der Substanz gegen eine Vergleichssubstanz unter genau gleichen Bedingungen mißt. Es wird eine Genauigkeit erreicht, die selbst bei 40stündiger Hydrierdauer einen Fehler von $\pm 0,5\%$ nicht überschreitet. Diese Methode wird hier beschrieben. Auf einige Verbesserungen, die sich bei fortgesetztem Gebrauch als wesentlich herausstellten, wird besonders hingewiesen. Die beschriebene Apparat kann bei Substanzen, die nur wenige Doppelbindungen enthalten, jederzeit auch für direkte manometrische Mikrohydrierungen verwendet werden. Dazu bringt man in das Vergleichsgefäß genau gleiche Lösungsmittel- und Katalysatormengen wie in das Hydriergefäß, jedoch ohne Vergleichssubstanz, und führt die Bestimmung nach S. 264 aus. Die Genauigkeit ist jedoch etwas geringer ($\pm 1\%$ bis 2%).

b) Die Apparat.

Die Gefäße (*G*) sind aus Duranglas hergestellt. An den breiten und langen Außenschliff schließen sich wie aus Abb. 56² und 71 ersichtlich ist, zwei im Winkel von 30° zur Mittelachse liegende Schenkel an (von etwa 6 mm Durchmesser), von denen der eine geschlossen ist und als Anhang (*Ga*) bezeichnet wird. Der andere mündet in die horizontal liegende Wanne (*Gb*) von den Ausmaßen $20 \times 10 \times 70$ mm. Die Übergänge müssen so geblasen sein, daß sich das Herüberspülen von Flüssigkeit vom Anhang zur Wanne

¹ KUHN, R. u. E. F. MÖLLER: J. angew. Chem. 47, 145 (1934).

² Die Apparat wird von der Firma L. Hormuth Inh. W. Vetter, Heidelberg, hergestellt. Sie unterscheidet sich von den üblichen Differentialmanometern nach O. WARBURG erstens durch den Dreiweghahn (*Ha*) mit aufgesetztem Ablaßhahn (*Hb*), zweitens durch das absperrbare Einfüllrohr (*R*) für die Manometerflüssigkeit, drittens durch die Konstruktion der Gefäße (*G*).

und umgekehrt durch Kippen der ganzen Apparatur um etwa 45° spielend vollziehen läßt. Auf dem Schliff sitzt die Schliffhaube (S) mit dem Verdrängungskörper (Sa), der dazu dient, das große Schliffvolumen möglichst zu verkleinern. Die Schliffe müssen unbedingt in dieser Weise ausgeführt sein, da bei umgekehrter Ausführung (Gefäß mit Innenschliff) die Gefahr zu groß ist, daß das Lösungsmittel beim Überspülen von der Wanne in den Anhang und umgekehrt mit dem Hahnfett in Berührung kommt.

Die Schliffhauben (S) sind durch die zweimal rechtwinklig gebogenen Verbindungskapillaren (Ka) mit den Meßkapillaren (Kb) des Manometers verbunden, das auf einem Holzbrett (B) befestigt ist (Abb. 56). Vermittels eines Bajonettstückes wird das Brett in das Gegenstück an der Exzenterstange der Schütteleinrichtung eingeschoben. Die Meßkapillaren (Kb), die eine in Millimeter eingeteilte Graduierung von $0,0-30,0$ cm besitzen, sind durch die U-förmig gebogene Kapillare (Kd) miteinander zum Manometer verbunden.

In der Mitte der Kapillare (Kd) zweigt ein etwas schräg nach unten gerichtetes, möglichst kurzes Kapillarenstück zum Schliffteil (Hc) des absperrbaren Einfüllrohrs (R) ab, das in einer etwas vorgebogenen Schlauchtülle (Ra) endigt. Schließlich stehen die beiden Meßkapillaren (Kb) noch kurz oberhalb des Teilstrichs 30 durch die Kommunizierkapillare (Kc) durch den Dreiwegehahn (Ha) miteinander in Verbindung. Die Kapillare (Kc) hat einen Querschnitt von 2 qmm, während alle übrigen nur einen solchen von 1 qmm besitzen. Der dritte Weg des Hahns (Ha) führt durch die Verlängerung des Hahnkükens in den Ablasshahn (Hb), der die Verbindung mit der Atmosphäre herstellt. Diese beiden Hähne (Ha) und (Hb) sind mit Bohrungen von ebenfalls 2 qmm Querschnitt versehen.

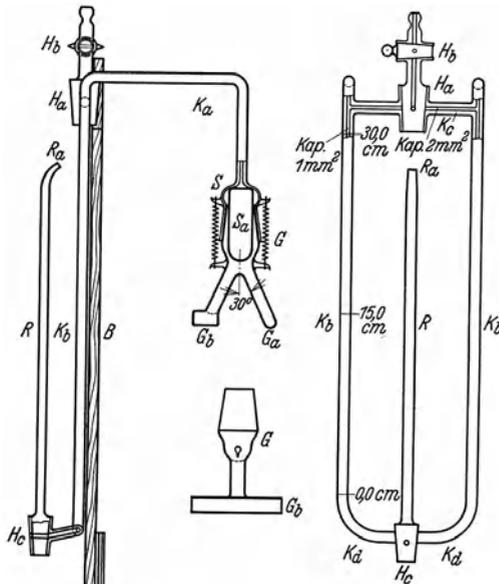


Abb. 56. Mikrohydrierungs-Apparatur nach R. KUHN und E. F. MÖLLER. (Buchstabenerklärung im Text.)

c) Eichung der Apparatur.

Man schneidet die Verbindungskapillare (Ka) kurz oberhalb der Schliffhauben (S) durch und nimmt zwei Teileichungen vor. 1. Gefäß (G) mit Schliffhaube (S) und anschließendem Teil der Verbindungskapillare (Ka) mit Wasser; 2. Verbindungskapillare (Ka), Meßkapillare (Kb) bis zum Teilstrich 15,0 cm einschließlich des horizontalen zum Dreivegehahn (Ha) führenden Kapillarenstücks (Kc) mit Quecksilber. Die Teileichung 1 gestaltet sich wie folgt: Zuerst wird das Gefäß (G) mit der Schliffhaube (S) leer gewogen, dann die Schliffhaube (S) abgenommen, das Gefäß (G) mit Wasser bis zum Rande gefüllt und die Haube (S) sehr schnell, aber doch mit großer Vorsicht wieder aufgesetzt. Jetzt muß das Gefäß (G) mit Schliffhaube (S) und die sich anschließende Kapillare völlig mit Wasser angefüllt sein¹. Sodann entfernt man noch etwas Wasser aus der Kapillare, bezeichnet den Stand des Meniskus mit einer Marke und wägt das Ganze. Nach dem Zusammenschmelzen erfolgt die zweite Teileichung: Man füllt bei umgekehrt stehender Apparatur und geschlossenem aber nicht gefettetem Dreivegehahn (Ha) Quecksilber durch die Schliffhaube (S) ein, bis die Marke erreicht und das Kapillarenstück (Kc) zum Dreivegehahn (Ha) gefüllt ist, liest auf der Meßkapillare (Kb) den Quecksilberstand ab und wägt das ausgefüllte Quecksilber. Die Differenz bis zum Teilstrich 15,0 cm wird schließlich aus dem Kapillarquerschnitt berechnet. Den letzteren bestimmt man ebenfalls durch Auswägen mit Quecksilber. Die Genauigkeit der Gefäßeichung läßt sich leicht auf $\pm 0,1\%$ bringen, die des Kapillarquerschnitts ist etwas geringer.

d) Reagenzien.

Wasserstoff, von der I. G. Farbenindustrie A.-G., elektrolitisch hergestellt, eignet sich ausgezeichnet; man kann ihn auch selbst herstellen, z. B. in der Apparatur von PANETH². Zur Reinigung von Spuren von Schwefelwasserstoff und Sauerstoff wird der einer

¹ Sollte dies nicht der Fall sein, so erwärmt man das Gefäß (G) unter Klopfen in einem siedenden Wasserbad und läßt, wenn alle Luft entwichen ist und das Wasser aus der Kapillare austritt, während des Erkaltens durch ein gebogenes Kapillarrohr Wasser nachsaugen. Bei richtiger Konstruktion der Schliffhaube (S) und einiger Übung ist dies jedoch unnötig; es ist jedenfalls vorteilhaft, das Erhitzen zu unterlassen, da während des Erkaltens die Schliffe leicht zu fest ineinandergepreßt werden und auch sonst andere Eichfehler eintreten können.

² Zu beziehen durch Hanff & Buest, Berlin.

Stahlflasche mittels eines Reduzierventils entnommene Wasserstoff durch eine große Spiralwaschflasche mit alkalischer Plumbitlösung geleitet¹. Zur Trocknung dient ein Rohr mit gekörntem Calciumchlorid, zum Zurückhalten von Calciumchloridstaub ein Rohr mit Watte². Zur Regulierung des Wasserstoffstroms wird ein Kapillarensatz eingeschaltet, zur Messung des Drucks ein Quecksilberbarometer. Die Reinigungs- und Trocknungsanlage wird soweit wie möglich zusammengeblasen, um Gummiverbindungen zu vermeiden.

Lösungsmittel. *Eisessig* (Merck p. a.) und *Alkohol* (Merck p. a.) können ohne weitere Reinigung verwendet werden. *Hexahydrotoluol* (Schuchardt, für wissenschaftliche Zwecke) muß solange mit Schwefelsäure (Merck p. a., für forensische Zwecke) geschüttelt werden, bis es im Mikroversuch gegen Platin und Wasserstoff praktisch beständig ist. Die Säure wird anfangs halbtäglich, später täglich, zweitäglich und zuletzt wöchentlich erneuert. *Dekalin* wird wiederholt kurze Zeit mit 5%igem Oleum (Merck p. a.) ausgeschüttelt. Die Säure färbt sich immer noch etwas, auch wenn das Dekalin gegen Platinoxid und Wasserstoff bereits gesättigt ist. Die Kohlenwasserstoffe werden zuletzt unter vermindertem Druck sorgfältig fraktioniert. In letzter Zeit wurden mit Erfolg auch *Cyclohexan* (I. G. Farbenindustrie A.-G.), das auf gleiche Weise wie Hexahydrotoluol gereinigt wird, ferner *Chloroform* (Merck p. a.), *Tetrachloräthylen* (Merck puriss. med.), *Cyclohexanol* (Schering-Kahlbaum) und *Octanol* (Fraenkel & Landau), die einer Perhydrierung mit Kieselgelplatin Nr. 17 (Membranfilter-Gesellschaft Göttingen) unterworfen werden, als Lösungsmittel herangezogen.

Katalysatoren. Als geeignet haben sich *Platinoxid* und *Palladiumoxyd* erwiesen, die man genau nach der Vorschrift von R. ADAMS und R. L. SHRINER³ selbst herstellt, ferner die *Trägerkatalysatoren* der Membranfilter-Gesellschaft m. b. H. Göttingen (Platin auf Kieselgel)⁴. Für die vorteilhafte Verwendung der einzelnen Katalysatoren, ihrer Konzentration, der Lösungsmittel und vor allem der Lösungs-

¹ In 100 ccm 20%iger Lauge werden 3—4 g Bleichlorid (Merck p. a.) gelöst.

² Die Vorschaltung eines Rohres mit Palladiumasbest, der auf dunkle Rotglut erhitzt wird, hat sich als unnötig erwiesen. Die letzten Spuren Sauerstoff werden dann in der Apparatur selbst während der Zeit, in der sich der Katalysator mit Wasserstoff absättigt, zu Wasser reduziert.

³ ADAMS, R. u. L. R. SHRINER: J. amer. chem. Soc. **45**, 1071 (1923); **46**, 1683 (1924). Natürlich kommen die Oxyde nur in reduziertem und mit Wasserstoff gesättigtem Zustand, nicht als solche zur Einwirkung auf die Substanz.

⁴ KÖPPEN, R.: Z. Elektrochem. **38**, 938 (1932).

mittelgemische muß auf die Originalarbeit¹ und die von K. H. SLOTTA und E. BLANKE² nachdrücklichst verwiesen werden. Es kann hier nur erwähnt werden, daß es sehr schwierig ist, im voraus zu sagen, welche Bedingungen für eine Verbindungsklasse, ja für eine einzelne Verbindung geeignet oder gar am günstigsten sind. Bei unbekanntem Substanzen können deshalb meist nur mehrere Hydrierungen unter verschiedenen Verhältnissen, vielleicht noch unter Heranziehung ähnlicher Verbindungen zum Ziele führen.

e) Ausführung der Messungen.

Von größter Bedeutung ist die Reinheit der zu hydrierenden Substanz. Es ist häufig beobachtet worden, daß Substanzen, die eine tadellose Verbrennung geben, sich erst nach weiterer Reinigung, die die Werte der Verbrennung nicht mehr verändert, befriedigend hydrieren lassen.

Als Vergleichssubstanz wird fast ausschließlich Sorbinsäure verwendet. Die Reinigung der Handelsware geschieht durch mehrfache abwechselnde Krystallisation aus verdünntem Alkohol und Sublimation im Hochvakuum. Das Präparat wird im Hochvakuum über Kaliumhydroxydplättchen aufbewahrt.

An eine Vergleichssubstanz sind folgende Anforderungen zu stellen: 1. muß sie mit einem ganz schwachen Katalysator schon mit mittlerer Geschwindigkeit und möglichst linear perhydriert werden, 2. darf sie selbst mit einem sehr starken Katalysator keine erhöhte Wasserstoffaufnahme zeigen. Das von H. WILLSTAEDT³ vorgeschlagene Azobenzol könnte deshalb wohl als Eichsubstanz zur Ermittlung der Gefäßkonstanten, nicht aber als Vergleichssubstanz in diesem Verfahren Verwendung finden.

Die Einwaage der Substanz hat sich nach dem Wasserstoffverbrauch der Vergleichssubstanz zu richten, damit kein zu großer Druckunterschied am Ende der Hydrierung auftritt. Die Anfangshydriergeschwindigkeit von Substanz und Vergleichssubstanz soll in derselben Größenordnung liegen; dann kann man die Substanzmenge so groß wählen, daß ihr Wasserstoffverbrauch bis zu 50 cm Druckunterschied entspricht. (Das ist also mehr als der Meßbereich; gemessen wird ja auch nur der Druckunterschied, welcher der Differenz aus dem Wasserstoffverbrauch der beiden Substanzen

¹ KUHN, R. u. E. F. MÖLLER: Z. angew. Chem. 47, 145 (1934).

² SLOTTA, K. H. u. E. BLANKE: J. prakt. Chem. 143, 3 (1935).

³ WILLSTAEDT, H.: Ber. dtsch. chem. Ges. 68, 333 (1935).

entspricht.) Sind die Anfangshydriereschwindigkeiten der beiden Substanzen jedoch zu sehr verschieden, so müssen die Substanzmengen entsprechend kleiner gewählt werden, so daß die anfänglichen Druckunterschiede noch in den Meßbereich fallen. Vorteilhafter ist es jedoch, in solchen Fällen die Vergleichssubstanz überhaupt wegzulassen. Dies gilt sinngemäß auch dann, wenn man nur über sehr kleine Substanzmengen verfügt. Durch das Weglassen der Vergleichssubstanz wird aber an den weiteren Handhabungen nichts geändert.

Substanz (etwa 0,5 - 20 mg) und Vergleichssubstanz (etwa 2 bis 3 mg Sorbinsäure) werden in einem Wägeröhrchen mit langem Stiel abgewogen und in die Anhänge (*Ga*) der Gefäße gefüllt. Der Katalysator wird in die Wannen (*Gb*) eingewogen (bei kleinen Mengen ebenfalls mit der Mikrowaage). Beide Gefäße sollen möglichst mit derselben Menge ($\pm 2\%$) beschickt werden. Darauf wird das Lösungsmittel (1,50—3,00 ccm, am günstigsten 2,00 ccm) mit einer Pipette in die Wannen (*Gb*) gegeben. Sodann werden die Schiffe mit zähem Apiezonfett (Sorte N)¹ eingefettet in die Schliiffhauben (*S*) eingesetzt und durch gute Spiralfedern festgehalten. Das vor jeder Messung frisch mit Apiezon gefettete Füllrohr (*R*)² wird nun so gestellt, daß es durch den Schliff (*Hc*) mit der Kapillare (*Kd*) verbunden ist. Nun wird die Tülle (*Ra*) mit einem Schlauch³ an das oben beschriebene System angeschlossen, welches gestattet, abwechselnd zu evakuieren (etwa 20 mm Hg) und den gereinigten Wasserstoff einzulassen. Vorher wird der Dreiwegehahn (*Ha*) so gestellt, daß beide Gefäße kommunizieren, der Ablasshahn (*Hb*) jedoch geschlossen ist. Während des Evakuierens wird von Hand kräftig geschüttelt, um auch alle gelöste Luft zu entfernen. Das Evakuieren und Zulassen des Wasserstoffes wird etwa 5—6mal wiederholt. Beim letzten Einfüllen des Wasserstoffes soll schließlich ein geringer Überdruck (etwa 50 mm Hg) in den Gefäßen herrschen. Zuletzt wird das Einfüllrohr (*R*) durch Drehen um 180° gegen die Kapillare (*Kd*) geschlossen und der Schlauch von der Tülle abgezogen. Bei leicht flüchtigen Lösungsmitteln (bei Eisessig und Dekalin z. B. unnötig) müssen die Gefäße in geeigneter Weise gekühlt werden, da eine Volumsveränderung durch Lösungsmittelverlust nicht eintreten darf.

¹ Zu beziehen durch E. Leybolds Nachf., Köln a. Rh.

² Es ist darauf zu achten, daß die enge Schliiffbohrung ganz frei von Fett ist, damit sie später glatt von der Manometerflüssigkeit passiert wird.

³ Im Vakuum paraffinierter Druckschlauch.

Die vollständig beschickte Apparatur wird nun in den Thermostaten eingesetzt ($25^{\circ}\text{C} \pm 0,02$ oder besser) und etwa 1 Stunde kräftig geschüttelt. (Bei Trägerkatalysatoren ist die zur Absättigung mit Wasserstoff erforderliche Zeit meist kürzer, bei Platin- und Palladiumoxyd kann sie mehrere Stunden betragen.) Das Schütteln muß so stark sein, daß nicht nur das Lösungsmittel, sondern auch der Katalysator kräftig gegen die obere Wand der Wanne (*Gb*) geschleudert wird. Durch schnelles Drehen des Ablaßhahns (*Hb*) wird der Überdruck an Wasserstoff abgelassen, erst jetzt wird das Füllrohr (*R*) mit einer vorher genau gemessenen Menge absoluten Äthylalkohols (E. Merck p. a.) als Manometerflüssigkeit gefüllt und durch sehr vorsichtiges Öffnen der Alkohol durch den Schliff (*Hc*) in die Kapillaren eingelassen. Bei richtiger Konstruktion und einiger Vorsicht treten dabei keine Gasblasen in den Kapillaren auf. Darnach ist der Ablaßhahn (*Hb*) nochmals schnell zu öffnen und zu schließen, damit die Meßkapillaren (*Kb*) etwas über den Teilstrich 15 gefüllt sind. Die genaue Einstellung geschieht schließlich durch Abnehmen von Flüssigkeit mittels Einführung eines Wattfadens in das Füllrohr (*R*). Jetzt darf keine wesentliche Druckänderung gegen die Atmosphäre eintreten. Hat man sich davon überzeugt, so schließt man durch Drehen um 180° das Füllrohr (*R*) gegen die Kapillare (*Kd*) und dichtet es durch Überschichten mit Quecksilber. Dies ist unbedingt erforderlich, da der Alkohol das Apiezonfett langsam erweicht¹. Den Dreiwegehahn (*Ha*) dreht man schließlich um 90° , so daß die Gefäße nicht mehr kommunizieren und die Apparatur als Differentialmanometer wirken kann. Endlich wird die entscheidende Prüfung auf Konstanz des Druckes vorgenommen.

Man nimmt die Apparatur aus dem Thermostaten und kippt die ganze Apparatur in der Weise, daß die Substanz und die Vergleichssubstanz aus dem Anhang herausgelöst werden und zum Katalysator in die Wannen (*Gb*) kommen. Die Reste der Substanz werden durch erneutes Kippen zu einem späteren Zeitpunkt in die Wanne gespült.

¹ Dieses war auch der Grund, weswegen die Hähne an der hier beschriebenen Apparatur gegenüber jenen der Originalarbeit geändert wurden. Wurde zur Entfernung des vorher eingefüllten Alkohols am Dreiwegehahn (*Ha*) evakuiert, so verschmierte das im Alkohol teilweise gelöste Fett den Hahn, und durch Mangel an Hahnfett im Schliff trat allzuleicht Undichtigkeit auf. Ist die Bestimmung beendet, hebt man das Füllrohr (*R*) aus dem Schliff (ohne den Apparat neigen zu müssen) und läßt das Quecksilber und den Alkohol in eine daruntergebrachte Glasschale abfließen.

Die erste Ablesung wird vorgenommen, wenn die Vergleichssubstanz fast durchhydriert ist, was bei Sorbinsäure im allgemeinen in kurzer Zeit der Fall ist. Man liest dann die Druckunterschiede in entsprechenden Zeitabschnitten ab, bis wieder Druckkonstanz erreicht ist. Der Begriff Druckkonstanz ist natürlich relativ und die Prüfung auf Druckkonstanz hat sich nach der Hydriergeschwindigkeit zu richten.

Berechnung der Doppelbindungszahl.

Zu Beginn des Versuchs sind die Drucke in den beiden Gefäßen gleich, der Niveauunterschied $h = 0$, die Gasvolumina V_x und V_t jedoch verschieden. Zur Vereinfachung der Ableitung wird angenommen, daß das von der x -Substanz aufgenommene Wasserstoffvolumen das größere und ihre Hydriergeschwindigkeit viel geringer sei (letzteres ist auch praktisch der durchschnittliche Fall). Hat nun die Vergleichssubstanz das Wasserstoffvolumen a_t aufgenommen, wobei sie aushydriert sein soll, und seien die Drucke wieder gleich, also der Niveauunterschied $h = 0$, dann habe die x -Substanz das Wasserstoffvolumen a'_x aufgenommen. Dann gilt die Beziehung:

$$\frac{a'_x}{V_x} = \frac{a_t}{V_t}. \quad (1)$$

Hydriert nun die x -Substanz zu Ende, so wird der Niveauunterschied h in bezug auf V_x positiv. Nennt man das diesem Niveauunterschied entsprechende Wasserstoffvolumen a_h , so ist die Summe von a'_x und a_h gleich dem von der x -Substanz am Ende ihrer Hydrierung aufgenommenen Wasserstoffvolumen a_x ; also auch:

$$a'_x = a_x - a_h. \quad (2)$$

(2) in (1) eingesetzt, ergibt:

$$\frac{a_x - a_h}{V_x} = \frac{a_t}{V_t}$$

oder

$$a_x = \frac{V_x \cdot a_t}{V_t} + a_h. \quad (3)$$

Nun wird noch a_t und a_x als Funktion der Doppelbindung ausgedrückt. Das aufgenommene Volumen a steht zum Molvolumen W des Wasserstoffes in gleichem Verhältnis wie die Einwaage E zum Molekulargewicht M der zu hydrierenden Substanz; $a : W = E : M$; bei einer Doppelbindung pro Mol. Hat die Substanz δ Doppelbindungen pro Mol, so ergibt sich:

$$\frac{a}{W} = \frac{E \cdot \delta}{M}, \text{ also } a = \frac{W \cdot E \cdot \delta}{M}$$

$$a_t = \frac{W \cdot E_t \cdot \delta_t}{M_t}$$

und

$$a_x = \frac{W \cdot E_x \cdot \delta_x}{M_x}$$

In (3) eingesetzt:

$$\frac{W \cdot E_x \cdot \delta_x}{M_x} = \frac{V_x}{V_t} \cdot \frac{W \cdot E_t \cdot \delta_t}{M_t} + a_h$$

und nach δ_x aufgelöst:

$$\delta_x = \frac{M_x}{E_x} \left[\frac{V_x}{V_t} \cdot \frac{E_t \cdot \delta_t}{M_t} + \frac{a_h}{W} \right].$$

Es gilt nun noch a_h aus dem Niveauunterschied h selbst in den Apparaturausmaßen zu berechnen. Wenn man bedenkt, daß a_h/W nur ein Korrektionsglied ist — es soll nur 20% des ersten Gliedes in der Klammer betragen — daß ferner der Gesamtdruck am Ende nur wenig kleiner ist als am Anfang — der Unterschied soll nicht größer als 5% sein — dann kann man für a_h den von WARBURG¹ für sein Differentialmanometer angegebenen Ausdruck für das aufgenommene Volumen einsetzen. V_x ist dann das „Versuchsgefäß“, V_t das „Kompensationsgefäß“. Unter den angegebenen Bedingungen ist die Genauigkeit der Näherungsformel größer als $\pm 0,3\%$. Da ferner die Absorptionskoeffizienten von Wasserstoff in den verwandten Lösungsmitteln sehr gering sind und dabei die Menge des Lösungsmittels im Höchsfalle 6% des Gasraumes ausmacht, so brauchen die entsprechenden Glieder der WARBURGSchen Formel nicht berücksichtigt zu werden. Man erhält dann den Ausdruck:

$$\delta_x = \frac{M_x}{E_x} \left[\frac{V_x}{V_t} \cdot \frac{E_t \cdot \delta_t}{M_t} + \frac{h}{W} \left(1 + \frac{A \cdot P}{2 V_t} \right) \cdot \left(\frac{V_x}{P} \cdot \frac{273}{T} + \frac{A}{2} \cdot \frac{273}{T} \right) \right],$$

worin A der Querschnitt der Kapillare, T die absolute Temperatur und P der Normaldruck der verwandten Manometerflüssigkeit bedeutet, den man endlich noch durch ihr spezifisches Gewicht s ausdrückt; dabei wird die Formel durch Ausklammern noch weiter vereinfacht:

$$\delta_x = \frac{M_x}{E_x} \left[\frac{V_x}{V_t} \cdot \frac{E_t \cdot \delta_t}{M_t} + h \cdot \frac{273}{T \cdot W} \left(1 + \frac{A \cdot s}{2 \cdot 1,034 \cdot V_t} \right) \left(\frac{1,034 \cdot V_x}{s} + \frac{A}{2} \right) \right]. \quad (4)$$

Für negative h -Werte, also für den Fall, daß a_x kleiner als a_t ist, muß der Ausdruck für a_h noch so verändert werden, daß V_x und V_t gegeneinander vertauscht werden, da h ja jetzt von V_t aus betrachtet positiv wird, V_t also jetzt „Versuchsgefäß“ und V_x „Kompensationsgefäß“ nach WARBURG ist. Die numerische Änderung des Ausdrucks ist nicht groß, fällt jedoch bei großen h -Werten und großen Differenzen zwischen V_x und V_t in die Größenordnung einiger Prozente und muß dann berücksichtigt werden. Der Ausdruck bei negativen h -Werten lautet also:

$$\delta_x = \frac{M_x}{E_x} \left[\frac{V_x}{V_t} \cdot \frac{E_t \cdot \delta_t}{M_t} - h \cdot \frac{273}{T \cdot W} \left(1 + \frac{A \cdot s}{2 \cdot 1,034 \cdot V_x} \right) \left(\frac{1,034 \cdot V_t}{s} + \frac{A}{2} \right) \right]. \quad (5)$$

Hydriert man ohne Vergleichssubstanz, so wird der erste Summand in der Klammer gleich Null (denn $E_t = 0$), und man erhält:

$$\delta_x = \frac{M_x}{E_x} \cdot h \cdot \frac{273}{T \cdot W} \left(1 + \frac{A \cdot s}{2 \cdot 1,034 \cdot V_t} \right) \left(\frac{1,034 \cdot V_x}{s} + \frac{A}{2} \right).$$

¹ WARBURG, O.: S. W. KNIPPING u. P. RONA: s. Fußnote 2 S. 259. Der Ausdruck von WARBURG lautet:

$$x = h \left[\left(1 + \frac{\frac{A}{2} \cdot \frac{273}{T}}{\left[V'_g \cdot \frac{273}{T} + V'_F \cdot \alpha \right] / P_0} \right) \left(\frac{V_g \cdot \frac{273}{T} + V_F \cdot \alpha}{P_0} + \frac{A}{2} \cdot \frac{273}{T} \right) \right].$$

Beispiel:

Hydrierung von reinstem β -Carotin mit Platinoxid (10,1 mg) als Katalysator und Dekalin-Eisessig 1 : 1 als Lösungsmittel gegen Sorbinsäure als Vergleichssubstanz.

Allgemeine Versuchsbedingungen:

$$T = 25,00^\circ \text{C} \pm 0,02$$

$$W = 22\,504 \text{ ccm}$$

$$s = 0,789 \text{ (Äthylalkohol abs. } 18^\circ \text{C)}^1$$

$$V_x = 33,169 \text{ ccm} - 2,00 \text{ ccm}^2 = 31,169 \text{ ccm}$$

$$V_t = 31,618 \text{ ccm} - 2,00 \text{ ccm}^2 = 29,618 \text{ ccm}$$

$$A = 0,01016 \text{ ccm.}$$

Einsetzen dieser Werte in die Endformeln (4) und (5) für Hydrierungen gegen eine Vergleichssubstanz, ergibt:

$$\delta_x = \frac{M_x}{E_x} \left[1,052 \cdot \frac{E_t \cdot \delta_t}{M_t} + h \cdot \begin{cases} + 0,001\,445 \\ - 0,001\,373 \end{cases} \right],$$

worin die E -Werte in Milligrammen, h in Zentimetern zu rechnen sind.

Spezielle Versuchsbedingungen:

$$E_x = 2,342 \text{ mg} \quad M_x = 536,4$$

$$E_t = 2,338 \text{ mg} \quad M_t = 112,06$$

$$\text{nach 3 Minuten} \quad h = +0,15 \text{ cm} \quad \delta_x = 10,09$$

$$,, \quad 4\frac{1}{2} \text{ Stunden} \quad h = +2,65 \text{ cm} \quad \delta_x = 10,94$$

$$,, \quad 8 \text{ Stunden} \quad h = +2,65 \text{ cm} \quad \delta_x = 10,94$$

$$\text{Ber. } \delta_x = 11,00, \quad \text{Gef. } \delta_x = 10,94.$$

¹ Zimmertemperatur.

² Volumen des Lösungsmittels.

C. Die Bestimmung physikalischer Konstanten.

I. Die Bestimmung des Schmelzpunktes unter dem Mikroskop mit dem Schmelzpunktapparat von L. KOFLER und H. HILBCK¹.

Neben der Mikrosiedepunktmethode besteht mitunter das berechtigte Verlangen, den Schmelzpunkt auch an noch geringeren Substanzmengen bestimmen zu können, als in dem gewöhnlichen Schmelzpunktröhrchen, wofür etwa 1 mg benötigt wird. So stößt man z. B. bei biochemischen Arbeiten oder bei der chromatographischen Analyse zuweilen auf äußerst geringe Substanzmengen, die nicht in wägbarer Menge gewonnen werden können, aber öfter schon durch die Bestimmung ihres Schmelzpunktes unter dem Mikroskop und ihrer Absorptionsbanden zu erkennen sind.

In der Erkenntnis, daß die Schmelzpunktsbestimmung am Mikroskop nicht nur Substanz einspart, sondern auch das Schmelzen der Krystalle genauestens zu beobachten gestattet, sind schon von R. KEMPF², G. KLEIN³ und C. WEYGAND und W. GRÜNTZIG⁴ Heiztische für das Mikroskop mitgeteilt worden. Bringt man die Substanz in kleinsten Apparaten auf diese Heiztische, so lassen sich unter ständiger Beobachtung durch das Okular z. B. Sublimationen und Destillationen unter gewöhnlichem wie auch unter vermindertem Druck durchführen.

Alle diese Heiztische werden elektrisch erhitzt, die Temperaturablesung erfolgt an einem gewöhnlichen Quecksilberthermometer, das an den Heizkörper angeschlossen ist.

An dem nachfolgend beschriebenen Schmelzpunktapparat wird die Temperatur nicht mehr wie bisher an einem Thermometer, sondern die von einem Thermoelement erzeugte Spannung an einem auf Grade geeichten Millivoltmeter abgelesen.

¹ KOFLER, L. u. H. HILBCK: Mikrochem. **9**, 38 (1931).

² KEMPF, R.: Die Methoden der organischen Chemie, J. HOUBEN, 3. Aufl., Bd. 1, S. 797. 1925.

³ KLEIN, G.: Mikrochem., PREGL-Festschrift, S. 192 (1929).

⁴ WEYGAND, C. u. W. GRÜNTZIG: Mikrochem. **10**, 1 (1932).

Der Schmelzpunktapparat¹.

Er besteht aus dem Heiztisch (Abb. 72), einer runden Metalldose von etwa 85 mm Durchmesser und 15 mm Höhe. In dieser Dose befindet sich die elektrische Heizwicklung. Genau in der Mitte der oberen und unteren Wand sind Glasfenster von 3 und 7 mm Durchmesser angebracht. Der Heiztisch steht auf drei Eternitfüßen und kann mit zwei verstellbaren Klammern auf jedem Mikroskop befestigt werden.

Auf dem Heiztisch liegt die Heizplatte, eine vernickelte Kupferplatte von 25 mm Stärke, auf. Sie ist abnehmbar und wird durch zwei Stifte auf dem Heiztisch festgehalten. Ein seitlich angebrachter Bügel dient zum Abnehmen der Heizplatte. Durch eine zentrale Bohrung von 1,5 mm Durchmesser gelangt das Licht vom Spiegel auf das Präparat. Die Temperatur der Oberfläche der Heizplatte wird mit einem von der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt, Berlin, geeichten Kupfer-Konstantan-Element gemessen. In einer Lötstelle sitzt ein vernickeltes Kupferplättchen (4mal 10 mm), das auf der Heizplatte 20–30 mm von der Mitte aufgeschraubt ist. Die beiden Drähte des Elementes sind in einer Länge von 70–80 mm ebenfalls durch kleine Schraubchen auf der Heizplatte befestigt, und zwar der Kupferdraht direkt, während der Konstantandraht durch Glimmerblättchen gegen die Unterlage isoliert ist. Gegen Luftströmungen wird die Oberfläche der Heizplatte durch einen abnehmbaren Metallring (6 mm hoch) gesichert, der mit vier seitlichen Ansätzen etwa 5 mm unter die Heizplatte reicht und durch eine abnehmbare Glasplatte geschützt ist. Der Metallring besitzt auf seiner Außenwand noch eine Asbestauflage. Auf diesen plangeschliffenen Ring wird die Glasplatte gebracht, die den Raum in der Heizplatte gegen Außenluft abschließt.

Die von dem Thermolement erzeugte Spannung wird auf einem direkt auf Grade geeichten Millivoltmeter abgelesen². Die freie Lötstelle taucht man in Eiswasser oder in eine mit Eiswasser gefüllte Thermosflasche, die Temperatur kontrolliert man an einem herausragenden Thermometer.

Bei dieser Höhe des Metallringes und der darauf liegenden Glasplatte lassen sich Vergrößerungen bis zu etwa 135 erreichen, nur

¹ Hergestellt von den optischen Werken C. Reichert in Wien.

² Über die Anwendung sonst verwendbarer Meßgeräte s. W. JÄGER: Handbuch der Elektrizität und des Magnetismus, Bd. 1, S. 699.

stärkere Objektive verlangen eine größere Annäherung. Diese Vergrößerung reicht jedoch im allgemeinen aus.

Zur Bestimmung des Schmelzpunktes legt man die Krystalle auf ein Objektträgerstück, bringt sie durch Verschieben des Objektträgerstückes genau über die Bohrung der Heizplatte und bedeckt sie mit einem Deckgläschen. Mikrosublimat auf Deckgläschen werden so auf den unten liegenden Objektträger gebracht, daß das Deckgläschen mit den Krystallen nach unten über der Bohrung auf dem Objektträgerstück liegt. Um Luftströmungen im Innern der Heizplatte fernzuhalten, legt man noch zu beiden Seiten des Deckgläschens zwei Glasstreifen und auf diese ein größeres Deckglas oder Objektträgerstück. Schließlich wird noch die Glasplatte auf den Metallring gelegt.

Sobald man die schärfste Beobachtung eingestellt hat, schickt man den Heizstrom durch den Heiztisch und reguliert mit Hilfe des Schiebewiderstandes die Stromzufuhr so, daß das Millivoltmeter in 1 Minute einen Temperaturanstieg von 2° anzeigt. Bei Substanzen, deren Schmelzpunkt man annähernd kennt, darf man das Heizen bis zu $10-15^{\circ}$ unter dem Schmelzpunkt rascher vornehmen.

Nach den Beleganalysen der Verfasser beträgt der Fehler unter $200^{\circ} \pm 1^{\circ}$ und von 200 bis 300° höchstens $\pm 2^{\circ}$. Die durchschnittlichen Fehler sind geringer.

Leicht flüchtige Substanzen müssen vor der Bestimmung nach dem Verfahren von G. KLEIN¹ eingekittet werden; dies geschieht durch Umranden des Deckglases mit Kitt, den man aus Casein und Kalkmilch bereitet. Nach L. KOFLER kann zum Einkitten jeder käufliche Glas- oder Porzellankitt verwandt werden. Sprünge, die beim Erstarren auftreten, werden durch eine neue dünne Kittauflage verschlossen. Die Deckgläschen sollen nicht zu dünn sein, da sie sich sonst zu leicht verziehen und dadurch nicht mehr gut auf dem Objektträgerstück aufliegen, wodurch zu hohe Schmelzpunkte gefunden werden könnten.

Die in der Literatur mitgeteilten zahlreichen Sublimationsverfahren hier anzuführen, geht über den Rahmen dieses Buches. Es wird daher auf den zusammenfassenden Vortrag L. KOFLERs² in der Sitzung der Deutschen Pharmazeutischen Gesellschaft verwiesen, aus dem man ersehen kann, welches Verfahren man im speziellen Fall zur Mikrosublimation heranziehen soll.

¹ KLEIN, G.: Mikrochem. PREGL-Festschrift, S. 192 (1929).

² KOFLER, L.: Arch. Pharmaz. **270**, 293 (1932).

II. Die Bestimmung des Siedepunktes an kleinen Substanzmengen nach dem Prinzip

von A. SCHLEIERMACHER¹.

a) Prinzip.

Es kommt oft vor, daß der organische Chemiker auf Siedepunktbestimmungen verzichten muß, wenn die zur Verfügung stehenden Substanzmengen nur einige Milligramme betragen, da die übliche Siedepunktbestimmung durch Destillation auch mit den fortschrittlichsten Destillationsapparaten schon bei 100 mal größeren Substanzmengen ungenau wird. In dem auf S. 274 (Abb. 57) abgebildeten verkleinerten Siedepunktapparat nach A. SCHLEIERMACHER können unter Benützung eines dazu angefertigten massiven Aluminiumheizblockes und abgekürzter Thermometer die Siedepunkte sowohl flüssiger als auch fester Substanzen (2—5 mg) ohne jede Korrektur auf $\pm 0,1^{\circ}$ im Bereiche von $30-250^{\circ}$ bestimmt werden. Die Methode erfordert keine besonderen Hilfsmittel und kann in jedem Laboratorium zur Bestimmung des Siedepunktes rasch herangezogen werden. Herrn H. W. RZEPPA danke ich für tatkräftige Unterstützung und die Ausführung zahlreicher Siedepunktbestimmungen.

Prinzip: Die über Quecksilber eingeschmolzene Substanz wird auf jene Temperatur erhitzt, bei der ihr Dampfdruck gleich dem herrschenden Atmosphärendruck ist (gleiche Höhe der Quecksilberkuppen). Die so bestimmte Temperatur ist der Siedepunkt.

Die Methode erlaubt, auch den Siedepunkt unter 760 mm Druck auf einfache Weise zu bestimmen, selbst wenn der gerade herrschende Barometerstand ein anderer ist. Beträgt z. B. der Barometerstand 750 mm, so erwärmt man weiter, bis der Dampfdruck um 10 mm zugenommen hat (Differenz der Quecksilberkuppen). Dann ist der Dampfdruck genau 760 mm und die abgelesene Temperatur entspricht der normalen Siedetemperatur.

Diese Dampfspannungsmethode ist auf Substanzen beschränkt, die bei ihrer Siedetemperatur von Quecksilber nicht zersetzt werden; sie kann weiter nur bis zu Temperaturen benützt werden, bei welchen sich die Dampfspannung des Quecksilbers noch nicht bemerkbar macht. Bis zur Temperatur von 250° (Benzoessäure) wurde ein Einfluß der Dampfspannung des Quecksilbers nicht beobachtet.

¹ SCHLEIERMACHER, A.: Ber. dtsh. chem. Ges. **24**, 944 (1891).

Für das Gelingen der Siedepunktsbestimmung ist es notwendig, daß der Raum über dem Quecksilber mit dem Dampf der Substanz gesättigt ist, d. h. es soll noch etwas flüssige Substanz vorhanden sein. Die Dimensionen des Apparates sind so gewählt, daß man z. B. mit 1–1,2 mg Wasser das Auslangen findet. Nach erfolgter Siedepunktsbestimmung kann die Substanz zurückgewonnen werden.

b) Die Apparatur.

Die Siedepunktrohr macht man sich entweder selbst oder läßt sich gleich mehrere auf Vorrat vom Glasbläser anfertigen. Ein etwa 30 cm langes, im inneren Durchmesser 6–8 mm weites, gewöhnliches Glasrohr zieht man vor dem Gebläse oder einem starken Bunsenbrenner nach 10–12 cm zu einem etwa 25 cm langen Glasrohr von 2,5–3 mm lichter Weite aus. Nach etwa 18 cm wird das engere Rohr noch einmal zu einer 1 bis 1,5 mm dünnwandigen Kapillare ausgezogen und diese nach 2–3 cm abgeschnitten. An der Ansatzstelle wird die Kapillare schließlich vor dem Mikrobrenner nach Abb. 57 b 4–5 cm lang haarfein ausgezogen. Das Rohr wird nun so zu einem U-Rohr gebogen (Abb. 57 a), daß der weite Schenkel etwa doppelt so lang ist wie der mit der Kapillare versehene. Hierzu läßt man das Rohr in der Flamme auf etwa 1,5–2 mm einsinken¹ und biegt es um. Die parallelen Schenkel sollen sich oben fast berühren. Das für

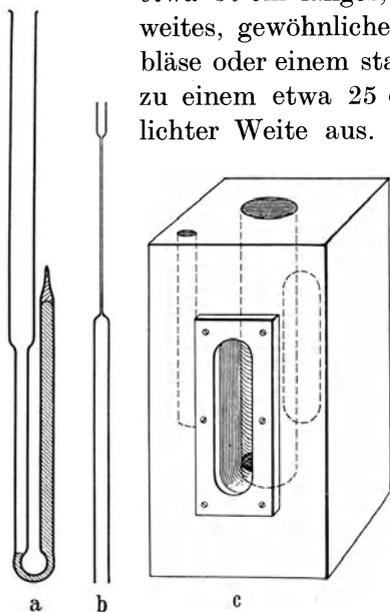


Abb. 57.

die Füllung fertige Rohr wird mit warmer Chromschwefelsäure, Wasser und destilliertem Wasser tadellos gereinigt und im Trockenschrank bei 110° getrocknet.

Der Aluminiumheizblock (Abb. 57c). Er besteht, wie aus der Abbildung zu sehen ist, aus einem massiven Aluminiumblock von 90 × 65 mm Grundfläche und 170 mm Höhe. Genau in der Mitte

¹ Wird das Lumen enger gewählt, so macht sich schon die Trägheit des Quecksilbers bemerkbar.

ist ein Zylinder von 28 mm Durchmesser und 140 mm Höhe ausgebohrt, in den das Siedepunktrohr während der Bestimmung gebracht wird. Seitlich befindet sich noch eine Bohrung für ein gewöhnliches Thermometer. An der breiteren Stirn- und Rückenfläche sind zwei große Glimmerfenster angebracht, durch die der Stand der Quecksilberkuppen sehr leicht beobachtet werden kann. Mit einem Messingrahmen sind die Glimmerplatten durch 6 Schrauben am Aluminiumheizblock festgeschraubt. Sie können, wenn sie im Laufe der Zeit trüb geworden sind, durch neue ersetzt werden.

Um gute Temperaturkonstanz zu erreichen, umgibt man den Aluminiumblock in seiner ganzen Höhe mit 2—3 mm starker Asbestpappe, die mit einem Draht festgemacht wird. Auf die Oberfläche legt man ebenfalls eine Asbestpappe, in die man mit dem Korkbohrer ein Loch für das Siedepunktrohr und eines für das Thermometer macht. Wie die Vorversuche zeigten, ist, um im ganzen Bereich der Bohrung die gleiche Temperatur zu haben, das Abdecken des Zylinders mit der Asbestpappe unerlässlich. Auf einem Dreifuß wird der Heizblock mit einem gewöhnlichen Brenner erhitzt.

Für die Ablesung der Siedetemperatur verwendet man, wie bei der Molekulargewichtsbestimmung nach K. RAST, einen Thermometersatz mit abgekürzten Thermometern.

c) Die Ausführung der Bestimmung.

Die Füllung des Siedepunktrohres nimmt man bei Flüssigkeiten in der Weise vor, daß man mit einem langen, zu einer Spitze ausgezogenen Glasröhrchen 1—2 Tropfen möglichst nahe an die Biegung bringt. Durch Neigen des Siedepunktrohres läßt man dann die Flüssigkeit etwas über den tiefsten Punkt in den kürzeren Schenkel gleiten. Feste Substanzen (3—5 mg) werden mit einem Spatel durch den langen Schenkel hineingeworfen und durch Klopfen an dieselbe Stelle wie die Flüssigkeiten gebracht. Hierauf läßt man, am besten aus einer Tropfpipette, soviel trockenes reines Quecksilber einfließen, bis es in beiden Schenkeln etwa 10 mm unter der Kapillare steht. Während sich Flüssigkeiten dabei auf der Oberfläche des Quecksilbers sammeln, wird man bei festen Substanzen mitunter beobachten können, daß Teilchen an der Wandung des rechten Schenkels haften bleiben. Man bringt sie durch vorsichtiges Erwärmen des Schenkels bis zum Schmelzpunkt der Substanz und vorsichtiges Klopfen leicht auf die Oberfläche des Quecksilbers. Ist dennoch

das eine oder andere Teilchen im Schenkel zurückgeblieben, so stört es die Bestimmung nicht.

Das Abschmelzen. Nun bringt man das Siedepunktrohr in den Aluminiumheizblock (ohne Asbestdeckel) und erwärmt solange, bis die Substanz schwach zu sieden beginnt. Dabei entweicht die an ihr oder der Rohrwandung absorbierte Luft durch die Kapillare. Durch den langen Schenkel wird hierauf soviel Quecksilber zugegeben, bis das obere Ende des kurzen Schenkels bis in die Haarkapillare mit der flüssigen oder flüssig erhaltenen Substanz gefüllt ist, und schmilzt dann die Haarkapillare über der Ansatzstelle mit der großgestellten Flamme eines Mikrobrenners zu. Bei richtigem Abschmelzen, das etwas Übung erfordert, bleibt meist ein ganz kleines Luftbläschen (vielleicht auch ein Bläschen eines gasförmigen Zersetzungsproduktes) zurück, das auf die Genauigkeit der Bestimmung ohne Einfluß ist, im Gegenteil, einen Siedeverzug verhindert. Schließlich gießt man das Quecksilber durch Neigen des Siedepunktrohres (bis zur Horizontalen) aus dem langen Schenkel bis zum Beginn der Biegung aus (Abb. 57a). Die Verengung an der Biegung verhindert dabei das Austreten von zuviel Quecksilber und den Eintritt einer Luftblase in den nun geschlossenen Schenkel.

Das Ablesen. Nachdem man bisher mit dem langen Thermometer gearbeitet hat, steckt man nun das entsprechende abgekürzte Thermometer bis an die Verjüngung in den weiten Schenkel des Glasrohres (etwa 30 mm unter der Substanz), schiebt den langen Schenkel durch das Loch der Asbestpappe und läßt das Siedepunktrohr so tief frei in der Bohrung hängen, daß sich die Biegung 10 mm über dem Boden der Zylinderbohrung und die Substanz etwa 40 mm unter der Asbestpappe befindet. Der zwischen der Innenwandung des Schenkels und dem Thermometer befindliche Luftraum ist so klein, daß es praktisch zu keiner Luftströmung kommt, die eine Korrektur erforderlich machen würde. Finden Thermometer unter 4 mm Durchmesser Verwendung, so wird es zweckmäßig sein, Glasrohre von 5–6 mm lichter Weite für die Anfertigung der Siedepunktrohre zu verwenden.

Beim Erhitzen des Heizblockes wird man sich nach der erforderlichen Temperatur richten; auf jeden Fall hat man, sobald sich das erste Gasbläschen bildet, die Flamme so einzustellen, daß das Quecksilber im geschlossenen Schenkel nur langsam sinkt (im offenen steigt). Wenn die beiden Quecksilberkuppen auf genau gleicher Höhe stehen, wird die Temperatur abgelesen. Sie gibt uns

den Siedepunkt der Substanz für den herrschenden Barometerstand an. Die so bestimmte Siedetemperatur wird man zweckmäßig durch mindestens drei weitere Ablesungen überprüfen. Dazu bewegt man durch abwechselnd geringes Erhöhen und Erniedrigen der Temperatur des Heizblockes die Quecksilberkuppen bald in der einen und bald in der anderen Richtung und liest, sobald die Quecksilberkuppen auf gleicher Höhe stehen, die Temperatur ab. Der Mittelwert aus diesen Ablesungen ergibt den Siedepunkt mit großer Genauigkeit.

Will man noch den normalen Siedepunkt (760 mm) erfahren, so steigert man die Temperatur solange, bis das Quecksilber im offenen Schenkel um soviel mm höher steht wie der herrschende Barometerstand tiefer als 760 mm liegt. Dann beträgt der Dampfdruck im geschlossenen Schenkel 760 mm.

Es genügt, die Höhenunterschiede mit Hilfe von Marken, die man auf dem Glimmerfenster oder am Siedepunktsrohr von 5 zu 5 mm anbringt, zu schätzen, da einem Druckunterschied von 1 mm Hg im allgemeinen ein Temperaturunterschied von nur etwa $0,04^{\circ}$ entspricht.

Es genügt, die Höhenunterschiede mit Hilfe von Marken, die man auf dem Glimmerfenster oder am Siedepunktsrohr von 5 zu 5 mm anbringt, zu schätzen, da einem Druckunterschied von 1 mm Hg im allgemeinen ein Temperaturunterschied von nur etwa $0,04^{\circ}$ entspricht.

Vergleichende Siedepunktsbestimmungen.

| Substanz | Siedepunkt ¹ unter 760 mm | Gefundener Siedepunkt ² | Barometer- stand |
|-----------------|---|---------------------------------------|---------------------|
| | Grad | Grad | mm |
| Äther | 35 | 34,5 | 748 |
| Wasser | 100 | 100,1 | 760 |
| Toluol | 110 | 110,4 | 760 |
| Pyridin | 114,2 | 114,5 | 758 |
| Phenol | 181 | 180,5 | 752 |
| | | 180,8 | 760 |
| Dekalin | 188 | 187,8 | 742 |
| | | 188,2 | 760 |
| Naphthalin . . | 218 | 217,2 | 742 |
| Benzoesäure . . | 249 | 249 | 753 |
| | | 249,2 | 760 |

III. Die Bestimmung des Molekulargewichtes.

a) Molekulargewichtsbestimmung aus der Siedepunkts- erhöhung (Ebullioskopische Methode).

1. Methode von F. PREGL.

Die Anfänge der Ausarbeitung dieser Methode gehen auf das Jahr 1912 zurück. Die Methode selbst weicht im Prinzip nicht von der Makro-BECKMANN-Molekulargewichtsbestimmung ab. Nachdem

¹ Entnommen aus dem Chemiker-Kalender.

² Mittelwert aus 3—5 Ablesungen.

von der Firma Siebert & Kühn in Kassel die vorzüglichen, verkleinerten BECKMANN-Thermometer und die entsprechend verkleinerten Siedegefäße mit Innenkühler angefertigt werden konnten, waren die Voraussetzungen für das Gelingen der Bestimmung gegeben,

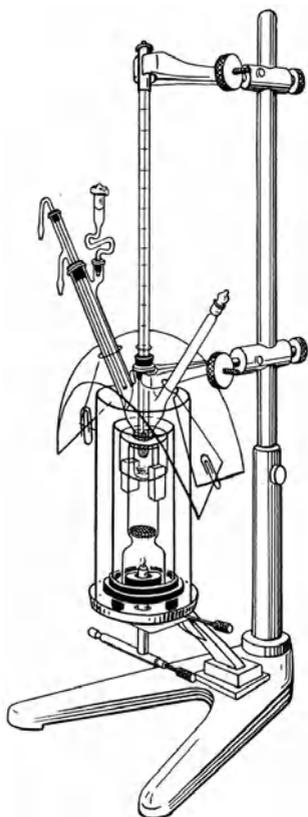


Abb. 58. Apparat zur Molekulargewichtsbestimmung aus der Siedepunkterhöhung.

denn neben der kleinen Substanzmenge war auch die verwendete Lösungsmittelmenge entsprechend zu verkleinern. Bei Anwendung von 1,5 ccm Flüssigkeit sind 3 g kleine Platintetraeder in das Siedegefäß zu bringen, um die klein dimensionierte Quecksilberkugel des Thermometers allseits zu umspülen. Bei den Versuchen, das Lösungsmittel nach bisher angewendeten Prinzipien im Sieden zu erhalten, gelang es nicht, eine Konstanz des Siedepunktes zu erzielen. Erst als von dem Prinzip, eine ruhende Luftmasse zu erhitzen, abgegangen und die Versuchsanordnung so gewählt wurde, daß ein in gleichmäßiger Bewegung befindlicher, am Siedegefäß vorbeistreichender Luftstrom erwärmt wurde, konnte eine Konstanz der abgelesenen Temperatur innerhalb mehrerer Minuten erzielt werden. Damit waren die Grundlagen für die Konstruktion eines Apparates gegeben, der es gestattet, die Bestimmung des Molekulargewichtes mit einer einmaligen Eintragung von 7—10 mg Substanz bei 1,5 ccm Lösungsmittel vorzunehmen.

Schon bei den ersten Versuchen konnte sich F. PREGL der Mitarbeit des Herrn Dr. H. LIEB erfreuen. Um die Luftkonvektion zu verhindern und dem bewegten Luftstrom eine bestimmte Bahn vorzuschreiben, wurden ineinander gesteckte Glasröhren und Glaszylinder angewendet.

Der heute verwendete Apparat, dessen Gesamtansicht durch Abb. 58 und dessen innere Einrichtung durch Abb. 59 dargestellt wird, besteht im wesentlichen aus einem Stativ, in dem eine Stange vertikal verschoben und festgeklemmt werden kann. An dieser befinden sich zwei Klemmen, von denen die untere das Siedegefäß

und die obere das im Siedegefäß stehende BECKMANNsche Thermometer hält. Diese Einrichtung gestattet es, diese beiden wichtigsten Teile des Apparates in den Heizraum einzubringen und daraus zu entfernen, ohne ihre gegenseitige Lage zu verändern.

Die Heizvorrichtung ist auf einem zentral durchlochtem Messingteller T von 90 mm Durchmesser aufgebaut, der mit einem Träger am Stativfuß angebracht ist. An diesem Metallteller ist auf drei Füßen stehend ein ebenfalls durchlochstes, kreisrund abgedrehtes Hartgummistück angeschraubt, das auf seiner Oberseite drei kreisförmige, konzentrisch angeordnete Rillen besitzt. Diese Rillen dienen dazu, zwei Zylinder Cy_2 und Cy_3 konzentrisch zueinander einstellen zu können. Der größte, äußere, Cy_1 , findet auf dem vorerwähnten großen Metallteller seinen Platz. Die Anordnung dieser drei Zylinder ist ohne weiteres aus den nebenstehenden Zeichnungen ersichtlich. Der äußere Zylinder Cy_1 hat eine Höhe von 140 mm und einen Durchmesser von 84 mm, der zweite, Cy_2 , eine Höhe von 120 mm und einen Durchmesser von 48 mm, der dritte, innerste, Cy_3 ist ein oben abgeschnittener Rundbrennerlampenzylinder von 110 mm Höhe und einem Durchmesser von 36 mm an der Basis und von 26 mm im oberen Teil. Über seiner verjüngten Stelle ist ein kreisrundes Kupfer- oder Messingdrahtnetz Dr angebracht, um den hier aufsteigenden Luftstrom in seinem ganzen Querschnitt gleichmäßig zu erwärmen. Über diesen dritten Zylinder ist an seinem oberen Ende ein vierter einfacher Zylinder Cy_4 von 26 mm Höhe und einem Durchmesser von 36 mm mittels dreier dazwischengelegter Asbestpappestreifen darüberschoben. Am oberen Rand des Zylinders Cy_4 ist eine Glimmerplatte mit Wasserglas überall festgekittet. Aus ihrer Mitte ist mit einem passenden Korkbohrer ein zentrales Loch von 16 mm Durchmesser ausgebohrt, in das der zu erhitzende Teil des Siedegefäßes genau hineinpaßt.

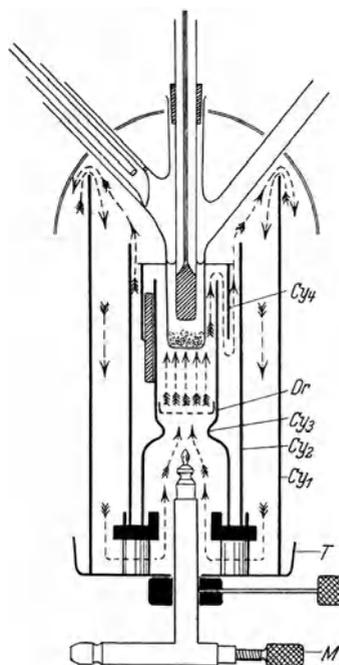


Abb. 59. Apparat zur Molekulargewichtsbestimmung aus der Siedepunkterhöhung (Durchschnitt).

T Teller; M Mikrobrenner; Cy_1 , Cy_2 , Cy_3 , Cy_4 Glaszylinder; Cy_4 oben mit angekitteter Glimmerplatte; Dr Drahtnetz.

Durch die zentrale Bohrung des Metalltellers sowie des Hartgummistückes kann von unten her ein fein regulierbarer Mikrobrenner mit entleuchteter Flamme bis etwa 15 mm unter das Drahtnetz eingeführt werden.

Bei dem Zusammenstellen des Apparates hat man zuerst über den innersten Lampenzylinder den kurzen vierten Zylinder Cy_4 mit den drei Asbeststreifen so anzubringen, daß die Glimmerplatte vom oberen Rand des Lampenzylinders etwa 8–10 mm absteht. Nach Aufsetzen aller Zylinder auf ihre entsprechenden Unterlagen ist es vorteilhaft, sogleich die Flamme anzuzünden, damit die Glaszylinder rechtzeitig durchwärmt werden, während man mit der Herstellung und Wägung der Pastillen beschäftigt ist. Für die Ausführung der Bestimmung befestigt man das zuvor mit Schwefelchromsäure, Wasser und Alkohol gewaschene und in einem erwärmten Luftstrom getrocknete Siedegefäß in der unteren Klemme, beschickt es mit den unmittelbar zuvor ausgeglühten Platintetraedern, setzt das BECKMANNsche Thermometer mit dem gut eingepaßten Kork ein und befestigt sein oberes Ende in der oberen Klemme, wobei man zu beachten hat, daß die Quecksilberkugel des BECKMANN-Thermometers knapp an die Tetraeder heranreichen soll, ohne daß Berührung eintritt. Dann lüftet man neuerdings die obere Klemme, entfernt das BECKMANNsche Thermometer, bringt sodann aus einer ausgewogenen Pipette 1,5 ccm Lösungsmittel auf die Platintetraeder, verschließt sofort durch Aufsetzen des Thermometers und setzt den Kühler in Tätigkeit. Durch Verschieben des Stativstabes mit den beiden Klemmen bringt man nun den zu erhitzenden Teil des Siedegefäßes, der sich bisher höher und seitlich vom aufsteigenden heißen Luftstrom befunden hat, über das zentrale Loch der Glimmerscheibe und senkt ihn dort soweit ein, daß das Siedegefäß in der Höhe des Flüssigkeitsniveaus von der Glimmerplatte allseits fest umschlossen wird. Bei weiterem Senken des Siedegefäßes würde sich der vierte Zylinder über den dritten etwas nach unten verschieben.

Der Weg, den die Luft infolge der Heizung aus dem Apparate nimmt, ist aus Abb. 59 deutlich zu entnehmen, ebenso ist zu ersehen, daß die gesamte Apparatur gegen Luftströmungen von unten und von der Seite völlig gesichert ist, und daß sie von oben her des Schutzes entbehren würde, wenn man nicht einen solchen in Form einer durchsichtigen Celluloidplatte anbrächte. Diese stellt ein Rechteck von 200 mm Länge und 130 mm Breite dar, in dessen Längsmittle mit dem Korkbohrer drei kreisrunde Löcher in einer

gegenseitigen Entfernung von je 35 mm für den Durchtritt der drei vom Siedegefäß nach oben ragenden Teile ausgestochen sind. Um diese Celluloidplatte über den Apparat stülpen zu können, sind von der Mitte ihrer Schmalseiten bis zu den beiden seitlichen Löchern und von einer Längsseite bis zum mittleren Loch Schnitte geführt. Nach Aufbringen der Celluloidplatte werden die beiden seitlichen Schnittränder übereinandergezogen und mit üblichen Briefklemmen, wie aus der Zeichnung ersichtlich, befestigt.

Für die Erreichung gleichmäßigen Siedens ist eine Reihe von Bedingungen einzuhalten. Die Regulierung der Flamme hat stets so zu erfolgen, daß man den Haupthahn, dem das Gas entnommen wird, bei maximal aufgedrehtem Mikrobrenner soweit drosselt, daß die Mikroflamme sichtlich klein wird. Zweitens ist es gut, eine Quetschhahnregulierung in den Verlauf der Schlauchleitung zu verlegen, am besten, indem man in das Schlauchstück, über dem der Quetschhahn angebracht wird, ein wenig Watte oder einige Bindfäden einlegt. Mit diesem Quetschhahn drosselt man den Gasstrom soweit, daß die schon durch den Haupthahn kleingestellte Flamme eben merklich verkleinert werden kann. Zum Schluß erst bedient man sich der feinen Schraubenregulierung am Mikrobrenner *M* selbst, um eine noch weitere, eben merkliche Verkleinerung der Flamme zu erzielen. Man kann überdies noch einen kleinen Druckregler nach Art des Druckreglers bei der Kohlenstoff-Wasserstoff-Bestimmung in die Gasleitung einschalten, allerdings mit dem Unterschied, daß diesem hier das konzentrisch lange Röhrchen im Innern fehlt.

Von größter Wichtigkeit für die Erzielung konstanten Siedens ist der Innenkühler. Kommt es nämlich zum tropfenweisen Rückfluß von kondensiertem Lösungsmittel, so hat das unbedingt ein jedesmaliges Sinken der Temperatur zur Folge. Diese Erscheinung ist natürlich bei höher siedenden Lösungsmitteln besonders deutlich und störend. Hat die Spitze des Innenkühlers im Innern des Apparates einen größeren Spielraum, so wird jede Berührung des Apparates eine Änderung der Lage dieser Spitze und damit ein Abreißen der rücklaufenden Flüssigkeit zur Folge haben können. Durch Anschmelzen von Glaströpfchen oder noch besser durch Anschmelzen eines kurzen Platindrahtstückes an die Spitze des Kühlers ist eine Unterbrechung des kontinuierlichen Rückflusses zu umgehen.

Der Schutz des Apparates gegen Luftströmungen ist so groß, daß heftige Bewegungen mit einem Tuch in unmittelbarer Nähe

keinerlei Änderungen des Thermometerstandes hervorrufen. Hingegen beeinflußt ihn die Sonnenbestrahlung, namentlich wenn sie intermittierend erfolgt. Daher führt man diese Bestimmungen stets so aus, daß der Apparat vor direktem Sonnenlicht geschützt ist.

Vom Beginn des Siedens an bis zur Erreichung eines gleichbleibenden Standes des Quecksilberfadens, den man mit der Lupe, wie sie beim Mikroazotometer verwendet wird, beobachtet, verläuft in der Regel ein Zeitraum von 15 Minuten, weil die Glasmassen

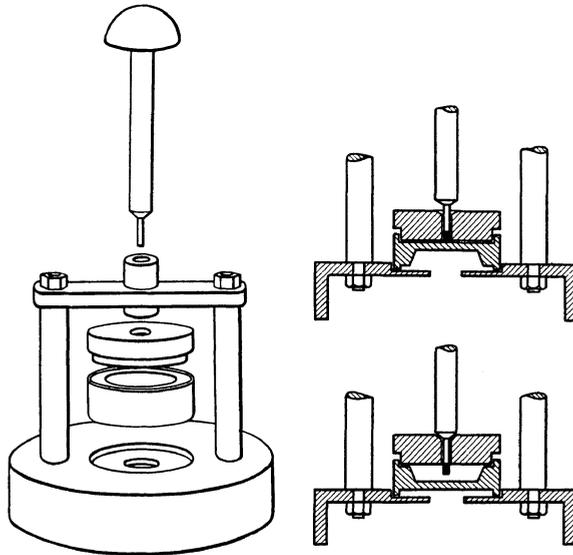


Abb. 60. Pastillenpresse mit Führung.

der Zylinder erst innerhalb dieser Zeit eine gleichmäßige Durchwärmung erreichen. Die Erfahrung hat gezeigt, daß bei stärkerem Sieden nicht nur die Temperatur rascher konstant wird, sondern auch die Werte besser ausfallen. Vor jeder Ablesung überwindet man die Trägheit des Quecksilbers durch leises Klopfen mit einem Glasstab, der mit einem Stück Kautschukschlauch überzogen ist, oder abwechselnd mit zwei Fingern. Findet man den Stand des Quecksilbers durch mehrere Minuten bis auf $0,002^{\circ}$ gleich, so schreitet man an die Eintragung der zuvor schon in Pastillenform abgewogenen Substanz.

Für die Herstellung kleiner Pastillen war die Konstruktion einer entsprechenden Pastillenpresse erforderlich. Die in Abb. 60 abgebildete Pastillenpresse mit Führung wird von Herrn A. ORTHOFER,

Mechaniker am Medizinisch-Chemischen Institut der Universität Graz, hergestellt. Sie besteht aus einer starken Grundplatte, die in der Mitte eine Aussparung besitzt, in die beide darüber gezeichneten Teller passen. An ihr sind auch zwei Stützen für die Führung angebracht. Der obere Teller (Stahlplatte) von 9 mm Dicke hat ein zentral gebohrtes Loch von 2 mm Durchmesser, das sich nach oben hin trichterförmig erweitert. Der untere Teller (Abbildung) ist auf der einen Seite zweimal und auf der anderen Seite einmal zylindrisch ausgedreht. Legt man die Teller, wie aus der Abbildung rechts oben zu ersehen ist, so aufeinander, daß der Teller mit der trichterförmigen Erweiterung nach oben zu liegen kommt, so wird seine zentrale Bohrung durch die plangeschliffene Oberfläche des zweiten Tellers abgeschlossen. Das Einbringen der Substanz in das Bohrloch gelingt durch die trichterförmige Erweiterung leicht, wobei man mit dem in die Bohrung genau passenden Zapfen des Stopfers schwach nachdrückt. Schließlich wird durch Druck auf den Griff des Stopfers eine fest gepreßte Pastille angefertigt. Um sie aus der Bohrung herauszubekommen, wird der unten liegende Teller einfach umgedreht (Abb. 60 rechts unten) und die Pastille durch einen kurzen Schlag auf den Stopfer in die Ausnehmung des unteren Tellers gedrückt.

Um ein Liegenbleiben der Pastille im seitlichen Einfüllrohr des Apparates zu vermeiden, empfiehlt es sich, die gewogene Pastille in ein Röhrchen mit 3–4 mm Durchmesser und 15 mm Länge überzuführen, das an seinem geschlossenen Ende eine kleine seitliche Ausbuchtung trägt und an das überdies ein etwa 150 mm langer, 1 mm dicker Glasfaden angeschmolzen ist (Abb. 61). Man führt dieses Röhrchen möglichst tief in das seitliche Rohr ein und zwingt die Pastille durch Drehen zum Herausfallen.

Erfahrungsgemäß empfiehlt es sich, in dieser Weise Pastillen im Gewichte von 7, höchstens 10 mg anzufertigen. Sie werden in Wägeröhrchen, wie sie bei der Stickstoffbestimmung S. 96 Verwendung finden, mit einer Genauigkeit von nur 0,01 mg gewogen; die erste wird sofort in den Apparat eingetragen, sobald der Siedepunkt konstant geworden ist. Nach erfolgter Lösung steigt der Siedepunkt erst allmählich, dann rasch und stellt sich sofort wieder unverrückt



Abb. 61.
Einfüll-
röhrchen.
($\frac{2}{3}$ natürl.
Größe.)

ein, was in längstens 2—3 Minuten der Fall ist. Danach trägt man die zweite Pastille ein, so daß also die eigentliche Bestimmung des Molekulargewichtes einer Substanz mit zwei Eintragungen, wenn alle Versuchsbedingungen korrekt erfüllt sind, in längstens 5—6 Minuten beendet ist.

Da die Wiedergewinnung der gelösten Substanz nach einer solchen Bestimmung keine Schwierigkeiten mehr bietet, wird es in den meisten Fällen möglich sein, nach erfolgtem Umkrystallisieren noch über ein Material von 12—15 mg zu verfügen.

Die Berechnung des Molekulargewichtes erfolgt nach der Formel:

$$M = 100 \cdot \frac{K}{L} \cdot \frac{S}{\Delta_t}$$

S = eingewogene Substanzmenge in Milligrammen,

K = ebullioskopische Konstante des jeweils verwendeten Lösungsmittels,

L = Gewicht des Lösungsmittels in Milligrammen,

Δ_t = abgelesene Siedepunktserhöhung.

Hilfstabelle zur Berechnung des Molekulargewichtes bei Verwendung von 1,50 ccm der angeführten Lösungsmittel.

| Lösungsmittel | L g | K * | $\frac{K}{L}$ | $\log \frac{K}{L}$ |
|--|----------|-------|---------------|--------------------|
| Äthyläther (Sdp. 34,6°, $d_{20} = 0,714$) . . | 1,071 | 2,16 | 2,017 | 30466 |
| Aceton (Sdp. 56,1°, $d_{20} = 0,792$) . . . | 1,188 | 1,725 | 1,452 | 16197 |
| Chloroform (Sdp. 61,2°, $d_{20} = 1,488$) . | 2,232 | 3,88 | 1,739 | 24014 |
| Äthylalkohol (Sdp. 78,3°, $d_{20} = 0,789$) . | 1,183 | 1,20 | 1,014 | 00602 |
| Benzol (Sdp. 80,5°, $d_{20} = 0,879$) . . . | 1,318 | 2,57 | 1,950 | 29001 |
| Wasser (Sdp. 100°, $d_{20} = 0,998$) . . . | 1,497 | 0,52 | 0,3474 | 54078 |
| Eisessig (Sdp. 118,1°, $d_{20} = 1,049$) . . | 1,573 | 3,07 | 1,952 | 29041 |

Beispiele:

14,44 mg Naphthalin: 1,175 g Alkohol, $K = 1,20$, $\Delta_t = 0,112^{\circ}$

$C_{10}H_8$ Ber. Mol.-Gew. = 128,06, Gef. Mol.-Gew. = 131,7

9,67 mg Azobenzol: 1,34 g Benzol, $K = 2,57$, $\Delta_t = 0,102^{\circ}$

22,57 mg „ : 1,34 g „ , $K = 2,57$, $\Delta_t = 0,245^{\circ}$

$C_{12}H_6N_2$ Ber. Mol.-Gew. = 182,07, Gef. Mol.-Gew. = 181,8

„ „ „ = 176,7

11,68 mg Anthrachinon: 1,598 g Eisessig, $K = 3,07$, $\Delta_t = 0,107^{\circ}$

$C_{14}H_8O_2$ Ber. Mol.-Gew. = 208,06, Gef. Mol.-Gew. = 209,7.

* Weitere ebullioskopische Konstanten siehe LANDOLT-BÖRNSTEIN, 5. Aufl., Bd. 2, S. 1434. 1923.

2. Methode von A. RIECHE¹.

Während das früher beschriebene Verfahren für niedrig siedende Lösungsmittel, wie Äther, Aceton und Alkohol den Vorzug verdient, eignet sich für höher siedende Lösungsmittel, wie Benzol, Wasser, Pyridin und Eisessig ganz besonders der Apparat von A. RIECHE (Abb. 62), obwohl er 4 ccm Lösungsmittel und daher Substanzmengen von 15–25 mg erfordert. Auch eine vorübergehende Überhitzung des BECKMANNschen Thermometers ist fast ausgeschlossen, weil es ständig von einer Mischung der siedenden Flüssigkeit und ihrer Dämpfe umspült wird. Das im Kölbchen *K* (Abb. 62) siedende Lösungsmittel nebst Dampf wird ständig aus einer Düse *D* gegen das Thermometer gespritzt; während sich der Dampf am Kühler kondensiert, sinkt der flüssige Anteil durch das Fallrohr *F* in das Siedegefaß zurück. Dort sitzt ein kleiner Bremskegel *B*, der verhindert, daß die Flüssigkeit den umgekehrten Weg nimmt. Die Erhitzung erfolgt über einem Asbestdrahtnetz mit einem Mikrobrenner. Zur Hintanhaltung des Siedeverzuges dienen 0,3 g Platin-Tetraeder, den Schutz gegen Luftströmungen besorgt ein einfacher Pappzylinder. Da in diesem Apparat ein gewisser Teil des Lösungsmittels stets unterwegs ist, sind die ermittelten Werte meist etwas zu niedrig, aber höchstens um 5%.

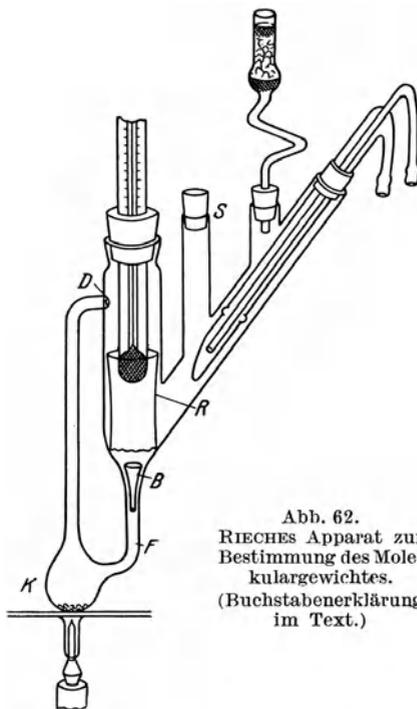


Abb. 62.
RIECHES Apparat zur
Bestimmung des Mole-
kulargewichtes.
(Buchstabenerklärung
im Text.)

Für die Ausführung einer Bestimmung bringt man die Platin-tetraeder in den gereinigten und getrockneten Apparat und setzt den Bremskegel und das Thermometer mittels eines dicht schließenden Korks sorgfältig zentriert so ein, daß seine Quecksilberkugel im inneren Rohr zylinder *R* verschwindet, wobei sich ihr unterer Rand etwa 5 cm unter dem oberen Rand des Apparates befinden soll. Das

¹ RIECHE, A.: Ber. dtsch. chem. Ges. **59**, 218 (1926).

Ganze klemmt man über einem Asbestdrahtnetz an einem Stativ fest und umgibt es mit einem Pappzylinder. Mit einer ausgewogenen Pipette werden 4 ccm Lösungsmittel beim Tubus *S* eingefüllt, der mit einem Kork verschlossen wird; den zweiten Tubus verschließt man mit einem Chlorcalciumröhrchen und bringt den völlig trockenen Kühler so an seinen Platz, daß er nirgends die Wand berührt. Genau unter der Mitte des auf dem Drahtnetz aufruhenden Siedegefäßes befindet sich in einer Entfernung von 1–3 cm der Mikrobrenner, dessen leuchtende Flammenspitze das Drahtnetz eben noch berühren soll. Wird zu stark geheizt, dann zeigt sich, daß die Flüssigkeit nur im Fallrohr in die Höhe siedet, ohne daß die Düse bläst; das Thermometer erreicht dabei auch keine Konstanz. Man behebt diesen Übelstand dadurch, daß man die Flamme verkleinert und näher an das Drahtnetz heranbringt.

Wenn die Temperatur durch 5 Minuten hindurch auf $0,002^{\circ}$ konstant geblieben ist, wird durch den Tubus *S* die erste Pastille im Gewicht von 15–25 mg eingeworfen. Bei der Einwaage ist nur eine Genauigkeit von 0,1 mg erforderlich. Nach 2–3 Minuten erfolgt die zweite Ablesung der Temperatur. Bleibt diese durch weitere 2 Minuten konstant, dann erfolgt die Eintragung der zweiten Pastille, und wenn die Temperatur wieder durch 2–3 Minuten konstant geblieben ist, die dritte Ablesung.

Um zu vermeiden, daß die Thermometerkugel, namentlich bei Verwendung von Pyridin und Eisessig, durch die manchmal in das Fallrohr in die Höhe siedende und aufspritzende Flüssigkeit getroffen wird, zieht man das Thermometer so weit in die Höhe, daß sich die Thermometerkugel nur 1–2 cm unter der Düse befindet.

Für Substanzen und Lösungsmittel, die gegen Überhitzen empfindlich sind, empfiehlt A. RIECHE¹ als zweckmäßig, das Lösungsmittel mit einem Paraffinbad am Sieden zu halten.

In einem neuen Modell² wird der Bremskegel durch einen Syphonverschluß ersetzt, der die Form eines hochgestellten Becherechens mit seitlichen Öffnungen hat. Dadurch können weder heiße Spritzer aus dem Siedegefäß noch kalte Tropfen aus dem Kühler auf das Thermometer gelangen³. Das Siedegefäß taucht bei der Bestimmung etwas über $\frac{1}{3}$ in das Paraffinbad, das mit einem Mikrobrenner etwa $25-40^{\circ}$ über dem Siedepunkt des Lösungsmittels

¹ RIECHE, A.: Chem. Ztg. 52, 923 (1928).

² RIECHE, A.: Mikrochem. 12, 129 (1933).

³ Der Apparat wird bei der Firma Siebert & Kühn G.m.b.H., Kassel, hergestellt.

gehalten wird. Konstantes Sieden tritt erst nach 25–30 Minuten ein. Vor Luftströmungen schützt man den Apparat durch Einhüllen in Zellstoffwatte. Die Düse soll in rasch aufeinander folgenden Stößen das Lösungsmittel auf die Thermometerkugel blasen.

Nach Erfahrungen des Verfassers sind die ersten Werte besser als die nach dem Einwerfen der zweiten Pastille.

b) Die Molekulargewichtsbestimmung aus der Schmelzpunktserniedrigung (kryoskopische Methode) nach K. RAST¹.

1. Grundlagen der Methode.

Die Beobachtung von M. JOUNIAUX², daß der Kampher neben seinem guten Lösungsvermögen für viele Substanzen eine hohe molare Schmelzpunktserniedrigung aufweist, hat K. RAST zur Ausarbeitung einer ausgezeichneten Molekulargewicht-Bestimmungsmethode benützt. Während 1 Mol Substanz in 1000 g Wasser den Schmelzpunkt des Wassers nur um 1,86° erniedrigt, erreicht die molare Schmelzpunktserniedrigung von Kampher einen Wert von 40°. Es ist ein bleibendes Verdienst von K. RAST, eine Methode geschaffen zu haben, die durch die Einfachheit der Hilfsmittel und besonders durch die geringen dazu notwendigen Substanzmengen alle bisherigen Analysenmethoden überbietet. Die Kamphermethode erfährt dort eine Einschränkung, wo man Molekulargewichte von Substanzen zu bestimmen hat, die sich schon unter dem Schmelzpunkt des Kamphers zersetzen, z. B. bei manchen Carotinoiden, Alkannin usw. Um auch solche Substanzen der K. RASTSchen Methode zugänglich zu machen, hat J. PIRSCH³ verschiedene hydro-aromatische Substanzen von tieferen Schmelzpunkten und großen molaren Schmelzpunktserniedrigungen als Lösungsmittel vorgeschlagen. Die neuen Lösungsmittel ermöglichen uns heute, das nach der Kamphermethode gefundene Molekulargewicht noch mit anderen Lösungsmitteln zu kontrollieren.

Damit eine Substanz mit Erfolg als Lösungsmittel für die Molekulargewichtsbestimmung herangezogen werden kann, muß sie drei Bedingungen erfüllen:

¹ RAST, K.: Ber. dtsch. chem. Ges. **55**, 1051 u. 3727 (1922).

² JOUNIAUX, M.: Bull. Soc. chim. France **11**, 722, 993 (1912); C. r. Acad. Sci. Paris **154**, 1592 (1912).

³ PIRSCH, J.: Ber. dtsch. chem. Ges. **65**, 862, 865, 1227, 1839 (1932); **66**, 349, 506, 815, 1694 (1933); **67**, 101, 1115, 1303 (1934); **68**, 67 (1935).

1. eine große molare Schmelzpunktserniedrigung aufweisen,
2. ein gutes Lösungsvermögen besitzen und
3. muß die molare Schmelzpunktserniedrigung von der Konzentration der gelösten Substanz unabhängig sein.

Auf diese letzte Eigenschaft ist jede Substanz sorgfältig zu prüfen, denn es gibt gar manche, die, obgleich sie 1. und 2. erfüllen, der Voraussetzung unter 3. nicht entsprechen.

Es ist weiter selbstverständlich, daß nur dann eine genaue Molekulargewichtsbestimmung möglich ist, wenn sich die Substanz in dem Lösungsmittel klar löst und mit diesem nicht reagiert. Je schärfer das Gemisch schmilzt, um so genauer ist das Analyseergebnis.

Im praktischen Teil (S. 290) wird die Ermittlung der molaren Schmelzpunktserniedrigung beschrieben. Es sei schon hier darauf hingewiesen, daß uns diese einfache Methode aus der molaren Schmelzpunktserniedrigung nach der VAN'T HOFFSchen Gleichung

$$W = \frac{RT^2 \cdot M}{100 \cdot K} *$$

auch die molare Schmelzwärme des Lösungsmittels zu errechnen erlaubt.

2. Erfordernisse.

Man benötigt einen gewöhnlichen Schmelzpunktapparat, wozu man am besten ein Mikro-KJELDAHL-Kölbchen verwendet, dessen Kugel man bis zum Halsansatz mit konz. Schwefelsäure füllt¹; ferner vier Thermometer zu je 50⁰ eines Thermometersatzes im Bereich von 0—200⁰ C, die in zwei Zehntel Grade unterteilt sind. Für Molekulargewichtsbestimmungen in Kampher kann ein nach F. PREGLs Angaben angefertigtes Thermometer für 120—180⁰ bei der Firma P. Haack bezogen werden.

Eine Lupe, die die Ablesung des Schmelzpunktes erleichtert.

Schmelzpunktskapillaren, die man sich aus gereinigten Reagensgläsern vor der Gebläse- oder einer Bunsenbrennerflamme konisch zieht. Bei einer Länge von etwa 4 cm soll das engere Ende, das zuerst zugeschmolzen wird, ein Lumen von 2,5 mm, das weitere mindestens ein solches von 3 mm (Abb. 63) haben. Man bemühe

* W = molare Schmelzwärme, R = Gaskonstante, T = absolute Temperatur, M = Molekulargewicht der Testsubstanz, K = molare Schmelzpunktserniedrigung.

¹ Zur Schmelzpunktbestimmung mit Lösungsmitteln, deren Schmelzpunkt unter 80⁰ liegt, kann statt Schwefelsäure auch Wasser in das KJELDAHL-Kölbchen gebracht werden.

sich, beim Zuschmelzen des engeren Endes womöglich eine schön gerundete Halbkugel und weder eine Spitze noch einen dicken Glastropfen zu bilden. Es empfiehlt sich, solche Kapillaren in größeren Mengen vorrätig zu halten und ganz besonders für das nachträglich zu beschreibende Einbringen fester Substanzen noch die folgenden Hilfskapillaren und Glasstäbchen auf Vorrat herzustellen. Man benötigt für das Einbringen der Substanz gewöhnliche, beiderseits offene Schmelzpunktkapillaren von $\frac{1}{2}$ mm, höchstens aber 1 mm lichter Weite und einer Länge von mindestens 5 cm und dazu Glasstäbchen, 6 cm lang, mit denen man eben noch leicht das Lumen der Kapillaren durchfahren kann. Für das Einbringen des Lösungsmittels dienen Kapillaren mit einer lichten Weite von $1-1\frac{1}{2}$ mm, die ebenfalls eine Länge von 5 cm besitzen, sowie dazugehörige Glasstäbchen, die eine Länge von mindestens 6 cm aufweisen und ebenfalls leicht durchschiebbar sein müssen. Die Kapillaren für das Einbringen von hoch und nieder siedenden Flüssigkeiten sind bei der Ausführung der Einwaagen (S. 291 bis 294) beschrieben.

3. Die Lösungsmittel.

1. *Kampher* p. a. 10–20 g Kampher werden unter Besprengen mit etwas Äther in einer Reibschale zu einem gleichmäßigen Pulver verrieben. Um den Äther zu verdunsten, breitet man den Kampher für einige Zeit in dünner Schicht auf einem Filtrierpapier aus und schützt ihn vor Staub durch ein darübergelegtes Filtrierpapier. Für die Bestimmungen bewahrt man den Kampher in einem Pulvergläschen mit Schliff auf. Ein gutes Kampherpräparat besitzt einen Schmelzpunkt von 176° bis 180° und zeigt eine molare Schmelzpunktserniedrigung von 38° bis 40° . Einige Lösungsmittel nach J. PIRSCH¹:

*Kamphen*², Smp. = 49° ; $K^3 = 31$, hat sich wegen seines guten Lösungsvermögens und seines tiefen Schmelzpunktes nach Angaben der Literatur schon öfter sehr gut bewährt.

*Bornylamin*⁴, Smp. = 164° ; $K = 40,6$. Infolge seines basischen Charakters eignet es sich besonders als Lösungsmittel für Alkaloide und basische Substanzen überhaupt.

¹ Weitere von J. PIRSCH vorgeschlagene Lösungsmittel sind in den auf S. 290 Fußnote 1–3 mitgeteilten Arbeiten zu finden.

² Über Darstellung und Reinigung s. Ber. dtsch. chem. Ges. **65**, 862 (1932).

³ K = molare Schmelzpunktserniedrigung.

⁴ Darstellung und Reinigung, Ber. dtsch. chem. Ges. **65**, 1227 (1932).

*Kamphochinon*¹; Smp. = 199°; $K = 45,7$ kann als Lösungsmittel für hochschmelzende Substanzen an Stelle des Kamphers verwendet werden.

*Kamphenilon*², Smp. = 38°; $K = 64$.

*Dihydro- α -dicyclopentadien-on-3*³, Smp. = 53°; $K = 92$. Durch seine besonders große molare Gefrierpunktserniedrigung ergibt sich die Möglichkeit, das Molekulargewicht auch verhältnismäßig hochmolekularer Substanzen mit großer Genauigkeit zu bestimmen.

*Cyclo-pentadecanon*⁴ (Exalton), Smp. = 65,6°; $K = 21,3$ zeichnet sich durch ein gutes Lösungsvermögen für Azofarbstoffe, manche Chinone und Carotinoide, besonders für Sterine und deren Derivate aus. Exalton von hohem Reinheitsgrade ist bei Schering-Kahlbaum erhältlich und kann ohne vorherige Reinigung zur Molekulargewichtsbestimmung verwendet werden.

Neben diesen Substanzen sind schon zahlreiche andere Lösungsmittel zur Molekulargewichtsbestimmung herangezogen worden. So benützt A. ZINKE⁵ Perylen als Lösungsmittel für hochschmelzende Antrachinone und Perylenderivate ($K = 25,7$); PASTAK⁶ 2,4,6-Trinitro-Toluol für Polynitroverbindungen ($K = 11,5$).

4. Die Ermittlung des Schmelzpunktes und der molaren Schmelzpunktserniedrigung ($K = \text{Konstante}$) der Lösungsmittel.

Bevor man ein neues Lösungsmittel für die Molekulargewichtsbestimmung heranzieht, hat man ein für alle Mal den Schmelzpunkt und die molare Schmelzpunktserniedrigung genauestens zu bestimmen. Der Schmelzpunkt wird in gleicher Weise wie in der Ausführung der Bestimmung beschrieben wird, durch mindestens drei Ablesungen auf $\pm 0,1^\circ$ genau bestimmt.

Um die molare Schmelzpunktserniedrigung kennenzulernen, wägt man sich nach dem ebenfalls in der Ausführung der Bestimmung beschriebenen Einwägeverfahren einige analysenreine Substanzen von bekanntem Molekulargewicht (Naphthalin, Benzoesäure u. a.) ein und bestimmt, nachdem man die 10fache Menge des Lösungsmittels zugegeben hat, den Schmelzpunkt der Lösung nach S. 294 durch mehrere Ablesungen auf $\pm 0,1^\circ$ genau. Die molare

¹ Darstellung und Reinigung, Ber. dtsh. chem. Ges. **66**, 349 (1933).

² Darstellung und Reinigung, Ber. dtsh. chem. Ges. **66**, 1694 (1933).

³ Darstellung und Reinigung, Ber. dtsh. chem. Ges. **67**, 1115 (1934).

⁴ GIRAL, F.: An. Soc. espan. Fis. Quim. **33**, 438 (1935).

⁵ ZINKE, A.: Ber. dtsh. chem. Ges. **58**, 2388 (1925).

⁶ PASTAK: Bull. Soc. chim. France [4] **39**, 82 (1926).

Schmelzpunktserniedrigung (K) des Lösungsmittels errechnet man hierauf nach der Gleichung:

$$K = \frac{M \cdot L \cdot \Delta_t}{1000 \cdot S}$$

M = Molekulargewicht der eingewogenen Substanz,

L = eingewogene Lösungsmittelmenge in Milligrammen,

Δ_t = Differenz zwischen dem Schmelzpunkt des Lösungsmittels und dem der Lösung (Schmelzpunktserniedrigung),

S = eingewogene Substanzmenge in Milligrammen.

5. Die Ausführung der Bestimmung.

a) *Einwaage fester Substanzen* nach F. PREGL. Die sorgfältig gereinigte Schmelzpunktskapillare stellt man mit der Öffnung nach oben in ein leeres Tarafläschchen (S. 16) mit nicht zu engem Hals; bringt sie in diesem mit Hilfe einer Pinzette auf die Waagschale und bestimmt nach einigen Minuten das Gewicht auf 0,001 mg genau. Um das Auflegen des 10 mg-Gewichtes zu vermeiden, tariert man das Tarafläschchen mit der Schmelzpunktskapillare so aus, daß der Reiter möglichst weit links (unter 5 mg) auf das Reiterlineal zu sitzen kommt.

Nachdem man das Gewicht notiert hat, dürfen Tarafläschchen und Schmelzpunktskapillare nicht mehr mit der Hand angefaßt werden. Man stellt sodann das Tarafläschchen auf das Heft vor die Waage. Auf ein sauberes Uhrglas bringt man eine kleine Menge der Sub-

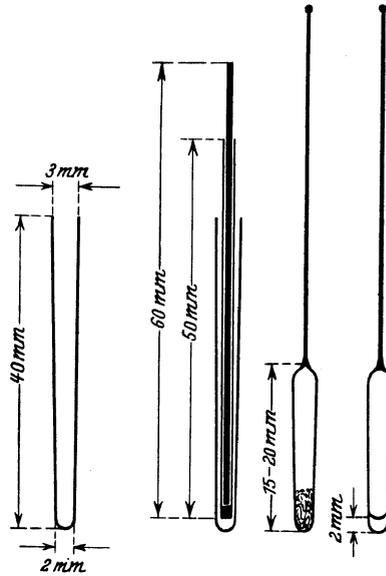


Abb. 63. I Die Kapillare zur Molekulargewichtsbestimmung nach RAST; II deren Beschickung; III nach dem Abschmelzen; IV nach dem Schmelzen und Wiedererstarren des Inhaltes.

stanz und preßt davon 0,2–0,3 mg durch vorsichtiges Aufstoßen in die engere Hilfskapillare und wischt diese mit dem Marderhaarpinsel außen vorsichtig ab. Nun schiebt man die Hilfskapillare bis auf den Boden in die Schmelzpunktskapillare hinein und stößt mit dem dazugehörigen Glasstab (während man die Hilfskapillare etwa 2–4 mm hochhebt) die Substanz aus der Hilfskapillare. Sehr harte,

körnige Substanzen, die sich nicht einpressen lassen, schiebt man mit dem Spatel in die schräg zu haltende Hilfskapillare und bringt sie dann durch entsprechendes Neigen des Tarafläschchens in die Schmelzpunktkapillare. Hat man nun das Gewicht der Einwaage wie oben genau bestimmt, wird das Lösungsmittel mit Hilfe der weiteren Hilfskapillare auf gleiche Weise hinzugebracht, nur mit der Vorsichtsmaßnahme, daß man die Hilfskapillare nicht bis auf den Boden der Schmelzpunktkapillare hineinschiebt, denn es könnten sonst Teilchen von der bereits gewogenen Substanz an ihrem Rande haften bleiben. Man stößt also zweckmäßig etwa 4–6 mm über dem Boden der Schmelzpunktkapillare die Lösungsmittelpastille mit dem Glasstab aus der Hilfskapillare. Unter Umständen ist es notwendig, beim Nachkontrollieren der zugegebenen Lösungsmittelmenge, dieses noch ein zweites Mal in der geschilderten Weise einzuführen, um annähernd die zehnfache Menge der abgewogenen Substanz zu erreichen. Nun erfolgt die dritte Wägung, aus der man die genaue Lösungsmittelmenge erfährt. Hierauf läßt man die Schmelzpunktkapillare in ihrer Mitte über einer kleinen Flamme bis zum Verschluß zusammenfallen und zieht einen nicht zu dünnen Faden von 4 cm Länge aus. Der hohle Teil mit der abgewogenen Füllung soll eine Länge von etwa 15–20 mm haben (Abb. 63).

b) *Einwaage von öligen und dickflüssigen Substanzen* nach J. PIRSCH. In einem 80–90 mm langen, beiderseits offenen Glasröhrchen von höchstens 2,5 mm äußerem Durchmesser (Abb. 64) ist



Abb. 64. Einführungsröhrchen für ölige und dickflüssige Substanzen.

ein etwa 0,7 mm starkes Glasstäbchen genau zentriert eingeschmolzen. Das Glasstäbchen ragt auf der einen Seite 1–1,5 mm heraus. Durch vorsichtiges seitliches Eintauchen der Stäbchenspitze in die Substanz bleibt von dieser soviel haften wie für eine Einwaage notwendig ist. Dieses Einführungsröhrchen wird zum Einbringen der Substanz in das gewogene Schmelzpunktröhrchen mit dem Daumen und dem Zeigefinger der rechten Hand gehalten und bei aufgestützten Ellbogen bis zum Boden in das senkrecht stehende Schmelzpunktröhrchen hineingestoßen. Ein Benetzen der Wandung der Schmelzpunktkapillare ist durch das schützende Glasröhrchen

unmöglich. Durch das Aufstoßen des Glasstäbchens am Boden wird dieser mit der Substanz benetzt. Die Einwaage des Lösungsmittels erfolgt ebenso wie bei festen Substanzen.

c) *Einwaage hochsiedender Flüssigkeiten* nach A. SOLTYS. Das Hängenbleiben auch der geringsten Flüssigkeitsspuren an der Innenwand der gewogenen Schmelzpunktkapillare wird dadurch vermieden, daß die Einführung der darin abzuwägenden Flüssigkeit mit einem Glasröhrchen vorgenommen wird, das an seinem Ende zu einer haarfeinen 1,5–2 mm langen Kapillare ausgezogen ist. Man bereitet sich dieses Einfüllröhrchen am einfachsten durch Ausziehen eines entsprechend dimensionierten gewöhnlichen Glasrohres, weil seine Herstellung aus dünnwandiger Kapillare Schwierigkeiten bereitet. Die haarfeine Kapillare füllt man durch Eintauchen in die

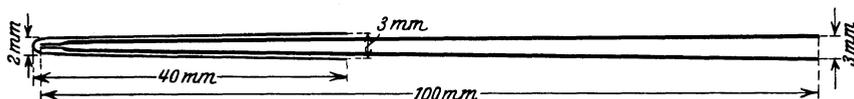


Abb. 65. Einführen der Flüssigkeit in die Schmelzpunktkapillare.

betreffende Flüssigkeit, wischt sie außen ab, führt sie in die Schmelzpunktkapillare bis zum Boden so ein, daß die Auslaufspitze nirgends die Seitenwand berührt, und bläst den Inhalt, der 0,2–0,3 mg betragen soll, auf den Boden aus (Abb. 65). Nach der rasch auszuführenden zweiten Wägung wird die erforderliche Menge Lösungsmittel eingebracht und nun weiter verfahren, wie bereits früher für feste Körper angegeben wurde; man unterlasse es, die Substanzen durch Quirlen in einem Vorbade zu mischen, weil sonst leicht Flüssigkeitsspuren am oberen Ende der zugeschmolzenen Kapillare hängenbleiben können. Dadurch, daß sich das Lösungsmittel mit der Flüssigkeit vollsaugt, ist die Mischung von vornherein so gut, daß der Schmelzpunkt schon nach dem ersten Schmelzen und Wiedererstarrenlassen im Schmelzpunktsapparat konstant ist.

d) *Einwaage nieder siedender Flüssigkeiten* nach J. PIRSCH¹. Bei diesem Einwägevorgang ist in die Schmelzpunktkapillare von 70 mm Länge zuerst das Lösungsmittel nach S. 191 einzuwägen, zu dem die in einer feinen Kapillare eingewogene Flüssigkeit vor dem Zuschmelzen hinzugebracht wird. Die Flüssigkeitskapillare besteht aus einer einseitig zugeschmolzenen Kapillare von etwa 1 mm lichter Weite, die in einem Abstand von 8–9 mm vom zugeschmolzenen

¹ PIRSCH, J.: Ber. dtsch. chem. Ges. 65, 865 (1932).

Ende zu einer haarfeinen Kapillare von 10 mm Länge ausgezogen ist. Zum Einbringen der Flüssigkeit taucht man die vorher leer gewogene Kapillare mit ihrer feinen Spitze in ein hohes Schälchen, in das man die Flüssigkeit einige Millimeter hoch gebracht hat. Die Kapillare muß mindestens 6 mm mit ihrem breiten Ende aus dem Schälchen herausragen. Nun erfaßt man die Kapillare an ihrem breiten Teil mit einer warmen Pinzette, hebt sie einige Sekunden aus der Flüssigkeit und taucht sie darauf wieder ein. In demselben Maße wie beim Erwärmen Luft ausgetrieben wurde, steigt beim Abkühlen Flüssigkeit hoch. Hat man soviel Flüssigkeit eingesaugt, daß der kegelförmig nach oben erweiterte Teil mit der Flüssigkeit gefüllt ist, hebt man die Kapillare mit einer Beinpinzette aus der Flüssigkeit, wobei durch die haarfeine Kapillare noch Luft nachgesaugt wird. Die dadurch entstehende äußerst schmale und verhältnismäßig hohe Luftsäule in der Haarkapillare verhindert ein Entweichen von Flüssigkeitsdämpfen vollständig. Nun wird die Kapillare auf die Waagschale gelegt und gewogen.

Dann läßt man sie in die Schmelzpunktkapillare von 70 mm Länge fallen, in die man wie schon oben gesagt das Lösungsmittel eingewogen hat. Durch die längere Schmelzpunktkapillare wird beim nun folgenden raschen Zuschmelzen jede Wärmeleitung zur Kapillare verhindert. Sollte aber trotzdem beim Zuschmelzen Flüssigkeit aus der Kapillare treten, so bedingt dies, wie die Erfahrung gezeigt hat, keinen Fehler, da sich die verdampfende Flüssigkeit nicht rasch genug in der Schmelzpunktkapillare ausbreiten kann.

Das Durchmischen der Flüssigkeit nimmt man entweder durch wiederholtes Eintauchen der fertigen Kapillare in ein auf die Schmelztemperatur des Lösungsmittels erwärmtes Heizbad vor oder durch wiederholtes vorsichtiges Erwärmen des weiten Teiles der eingeschmolzenen Kapillare und des Lösungsmittels.

6. Ablesung des Schmelzpunktes.

Noch bevor man die Ablesung des Schmelzpunktes vornimmt, hat man die Substanz mit dem Lösungsmittel innig zu durchmischen. Zu diesem Zwecke bereitet man sich in einem kleinen Kölbchen je nach dem verwendeten Lösungsmittel entweder mit Wasser oder mit konzentrierter Schwefelsäure ein sog. Mischbad, das 1–2° über den Schmelzpunkt des Lösungsmittels erwärmt wird.

Sodann erfaßt man den Glasfaden der zugeschmolzenen Kapillare, taucht den ganzen hohlen Teil in das Mischbad und bringt durch

energische Quirlbewegung unter Beobachtung mit der Lupe die Substanz zur völligen Lösung. Sollte sich auch nach längerem Quirlen die Substanz nicht klar lösen, so ist eine Schmelzpunktablesung zwecklos. Ist die Substanz bis auf einen ganz kleinen Rest in Lösung gegangen, so wird man sie an einer neuen Einwaage mit einer größeren Lösungsmittelmenge wahrscheinlich zur Lösung bringen. Blieb sie ungelöst, wird man ein anderes Lösungsmittel versuchen.

Nach dem Abkühlen befestigt man den Glasfaden der Kapillare mit Hilfe eines feinen Gummiringes an dem entsprechenden abgekürzten Thermometer und führt dieses in üblicher Weise in den Schmelzpunktapparat ein. Den Schmelzpunktapparat erhitzt man am zweckmäßigsten mit der Sparflamme eines Bunsenbrenners und reguliert das Erwärmen des Heizbades so, daß der Temperaturanstieg höchstens 2° in einer Minute beträgt. In der Nähe des Schmelzpunktes wird man das Erhitzen langsamer vornehmen.

Unter der Lupe wird man beobachten können, wie sich die Schmelze einige Grade unter dem Schmelzpunkt zuerst in eine trübe Flüssigkeit verwandelt, die meist ein Krystallskelett erkennen läßt. Während dieses anfänglich die ganze Flüssigkeit durchsetzt, verschwinden die Krystalle bei steigender Temperatur von oben her; die letzten, am Boden liegenden, in der Regel mit einer kleinen Wirbelbewegung. In diesem Augenblick liest man die Temperatur auf $0,5^{\circ}$ genau ab. Dann kühlt man ab und liest den Schmelzpunkt noch einmal ab.

7. Berechnung.

$$M = \frac{1000 \cdot K \cdot S}{L \cdot \Delta_t}$$

K = die nach S. 290 bestimmte molare Gefrierpunktserniedrigung des Lösungsmittels.

S = eingewogene Substanzmenge in Milligrammen.

L = eingewogene Lösungsmittelmenge in Milligrammen.

Δ_t = Schmelzpunktserniedrigung.

Beispiel:

0,237 mg Nitrobenzol: 4,599 mg Kampher, $\Delta_t = 15,7^{\circ}$, $K = 38$
 $C_6H_5NO_2$ (123,04) Ber. Mol.-Gew. = 123,04, Gef. Mol.-Gew. = 125
 0,807 mg Schwefelkohlenstoff: 14,549 mg Kampher,
 $\Delta_t = 22,0^{\circ}$, $K = 31,08$
 CS_2 (76,1) Ber. Mol.-Gew. = 76,1, Gef. Mol.-Gew. = 78,3.

c) Die Bestimmung des Molekulargewichtes nach der osmotischen Methode von G. BARGER¹.

1. Grundlagen der Methode.

Gelegentlich einer Untersuchung an Pilzen beobachtete Herr Prof. L. FRERRERA im Mikroskop Änderungen des Dampfdruckes an Salzlösungen und bat G. BARGER, da er darin eine Molekulargewichtsbestimmung sah, diesbezügliche Versuche anzustellen.

Die von G. BARGER ausgearbeitete Methode beruht auf folgendem Prinzip: Werden in ein geschlossenes System Lösungen verschiedener Konzentration gebracht, so gibt die osmotisch schwächere an die osmotisch stärkere Lösung durch isotherme Destillation solange Lösungsmittel ab, bis in beiden Lösungen der gleiche osmotische Druck eingetreten ist. Bereitet man sich mit der Substanz, von der das Molekulargewicht zu bestimmen ist, eine Lösung von bestimmter Konzentration und prüft diese gegen Vergleichslösungen bekannter molarer Konzentrationen, so läßt sich daraus das Molekulargewicht mit großer Genauigkeit bestimmen. Für die Bestimmung werden in eine Kapillare in abwechselnder Reihenfolge zwischen Luftbläschen Tröpfchen der Substanzlösung und der Vergleichslösung gebracht. Die durch isotherme Destillation verursachte Änderung des Abstandes zwischen den beiden Menisken eines Tröpfchens wird unter dem Mikroskop mittels eines Okularmikrometers festgestellt. Zeigt eine der Vergleichslösungen keine osmotische Änderung, so benützt man sie zur Berechnung des Molekulargewichtes der Substanz nach S. 301.

Die Methode stellt an den Ausübenden keine besonderen experimentellen Anforderungen und besitzt dadurch, daß verschiedene Lösungsmittel und auch Lösungsmittelgemische angewandt werden können, einen großen Anwendungsbereich. Ferner erlaubt sie auch die Verwendung nicht analysenreiner Lösungsmittel. Durch die einfachen apparativen Behelfe kann man sie in jedem Laboratorium zur Molekulargewichtsbestimmung heranziehen; sie besitzt nur den einen Nachteil, daß bis zum Eintritt des osmotischen Gleichgewichtes, das vom Dampfdruck des Lösungsmittels abhängt, längere Zeit vergeht, z. B. bei Aceton etwa 12 Stunden, bei Pyridin oder Wasser einige Tage.

¹ BARGER, G.: J. chem. Soc. Lond. 85, 286 (1904) u. Ber. dtsh. chem. Ges. 37, 1754 (1904).

2. Apparative Behelfe und Ausführung.

Die Meßkapillaren stellt man sich am besten aus einem dickwandigen (2 mm Wandstärke), sorgfältig gereinigten, gewöhnlichen Glasrohr von etwa 15 mm äußerem Durchmesser durch Ausziehen her, und zwar für organische Lösungsmittel mit einem Lumen von 0,9—1,2 mm, für Wasser mit einer lichten Weite von 1,5—2 mm und schneidet sie in Stücke von etwa 150 mm ab. Man hat die Kapillaren vor dem Einfüllen der Lösungen genau zu prüfen, ob sie wohl überall den gleichen Innendurchmesser aufweisen.

Mikroskop. Dazu kann jedes Mikroskop benutzt werden, das bei einer Brennweite von etwa 18 mm eine 60—100fache Vergrößerung zeigt. In das Okular wird ein Okularmikrometer eingesetzt.

PETRI-Schalen zum Aufbewahren der Objektträger mit den Kapillaren.

Lösungsmittel. Dazu eignet sich vor allem Pyridin wegen seines ausgezeichneten Lösungsvermögens; ein Pyridin-Aceton-Gemisch und niedersiedende Lösungsmittel wie Äther, Aceton, Essigester und Alkohol.

Als Vergleichssubstanzen zur Bereitung der Vergleichslösungen verwendet man Azobenzol, Rohrzucker, Benzol und Harnstoff.

Das Anfertigen der Vergleichslösungen nach E. BERL und O. HEFTER¹. Nachdem man zuerst durch einen Lösungsversuch das geeignete Lösungsmittel festgestellt hat, benützt man es auch zweckmäßig zum Anfertigen der Vergleichslösungen. Als Vergleichssubstanz benutzt man am besten Azobenzol, da es die Vergleichslösungen gut sichtbar macht. Das Abfüllen der einmal hergestellten Vergleichslösungen in Ampullen ist sehr zeitraubend und umständlich. Man bewahrt besser die Vergleichslösungen, die aus einem nicht flüchtigen Lösungsmittel hergestellt sind, in Meßkölbchen mit Schliffstopfen auf. Mit flüchtigen Lösungsmitteln stellt man sich zweckmäßig die Vergleichslösungen frisch her, wozu man sich zuerst eine 0,1 molare Lösung (0,1 Mol in 1000 ccm Lösungsmittel) bereitet und daraus durch entsprechendes Verdünnen mit dem Lösungsmittel (aus einer Mikrobürette) eine Verdünnungsreihe herstellt (s. Tabelle S. 298).

Einwaage. Da man für die Berechnung des gesuchten Molekulargewichtes die Konzentration der Substanzlösung wissen muß, wird bei genügend verfügbarer Substanz soviel in kleine Meßkölbchen von

¹ BERL, E. u. O. HEFTER: Ann. 478, 235 (1930).

1—3 ccm Inhalt eingewogen, daß man eine 0,1—0,3%ige Lösung erhält. Hat man jedoch nur ganz wenig Substanz verfügbar, wird

Tabelle einer Azobenzol-Aceton-Verdünnungsreihe nach E. BERL und O. HEFTER¹.

| Ange- nommenes Molekular- gewicht | g Azobenzol in 10 ccm Aceton | Normalität | Verdün- nung ccm 0,1 molare Azobenzol- lösung | ccm Aceton |
|--|------------------------------------|------------|---|---------------|
| 100 | 0,18212 | 0,1 | | |
| 120 | 0,15175 | 0,0835 | 40 | 8 |
| 150 | 0,12140 | 0,0667 | 30 | 15 |
| 170 | 0,10712 | 0,0588 | 30 | 21 |
| 200 | 0,09105 | 0,0500 | 25 | 25 |
| 220 | 0,082773 | 0,0455 | 20 | 24 |
| 250 | 0,072840 | 0,0400 | 20 | 30 |
| 270 | 0,067445 | 0,0370 | 15 | 25,5 |
| 300 | 0,06070 | 0,0334 | 15 | 30 |
| 320 | 0,056906 | 0,0313 | 10 | 22 |
| 350 | 0,052029 | 0,0286 | 10 | 25 |
| 370 | 0,049217 | 0,0270 | 10 | 27 |
| 400 | 0,045525 | 0,0250 | 10 | 30 |

man es vorziehen, den Prozentgehalt durch Wägen der Substanz und des Lösungsmittels zu bestimmen. Um daraus die Konzentration der Lösung berechnen zu können, ist die Bestimmung der Dichte notwendig. Dabei verfährt man genau so wie bei der Bestimmung des Drehungsvermögens (S. 303). Man kann auch gleich die Polarisationslösungen für die Molekulargewichtsbestimmung verwenden.

Das Füllen der Kapillaren erfordert einige Übung, ist aber durchaus nicht schwierig und nimmt nur kurze Zeit in Anspruch. Man hält die Meßkapillare zwischen Mittelfinger und Daumen, und während man das eine Ende der Meßkapillare mit dem Zeigefinger zuhält, taucht man das andere in die Vergleichslösung. Dabei tritt nur ganz wenig Lösung in die Kapillare. Sodann hebt man die Meßkapillare hoch, dreht sie horizontal, entfernt den Zeigefinger und läßt durch entsprechendes Neigen der Meßkapillare das Tröpfchen etwa 3 mm hineingleiten. Dann verschließt man die Meßkapillare wieder mit dem Zeigefinger, läßt jetzt aus der Substanzlösung ein Tröpfchen eintreten und bringt es wie oben weiter in die Meßkapillare. Auf diese Weise bringt man etwa 7 Tröpfchen abwechselnd aus beiden Lösungen ein und läßt sie so weit in die Kapillare hineingleiten, bis das zuletzt eingebrachte Tröpfchen etwa 1 cm von der Eintrittsöffnung entfernt ist. Schließlich hält man die Meßkapillare horizontal und schmilzt beide Enden mit einer groß gestellten Mikrobrennerflamme zu. Wäßrige Lösungen gleiten mitunter schwer in die Meßkapillare. Man hilft sich dadurch, daß man

¹ Weitere Tabellen sind in Ann. 478, 235 (1930) zu finden.

den der Einfüllösung gegenüberliegenden Teil der Meßkapillare schwach erwärmt und dann mit dem Finger zuhält. Der beim Abkühlen entstehende Unterdruck saugt das Tröpfchen ein. Verwendet man sehr flüchtige Lösungsmittel (Äther, Schwefelkohlenstoff), so verschließt man am besten die Meßkapillare mit Wachs oder Paraffin. Die weiteren Meßkapillaren werden mit Vergleichslösungen der Versuchsreihe in abnehmender Konzentration gefüllt.

Die fertigen Meßkapillaren klebt man mit Wachs oder schmalen Leukoplaststreifen an beiden Enden auf Objektträger (Abb. 66) und bezeichnet diese, um Verwechslungen zu entgehen.

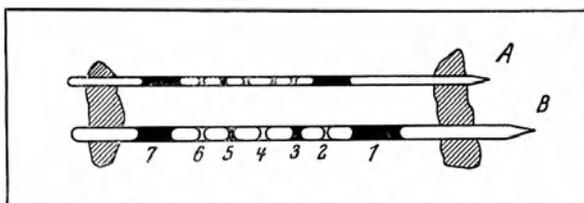


Abb. 66.

Die Ablesung nimmt man nur an den Tröpfchen 2–6 vor, da die beiden äußersten Tröpfchen unregelmäßigen Änderungen durch Verdampfen in den angrenzenden größeren Luftraum unterliegen.

Zur Messung legt man die Objektträger mit den darauf befestigten Meßkapillaren der Bezeichnung nach in eine rechteckige PETRI-Schale und bringt soviel Wasser von Raumtemperatur hinein, daß die Meßkapillaren eben bedeckt sind. Das Übersichten mit Wasser schützt einerseits die Meßkapillaren vor Luftschwankungen und verdeutlicht andererseits das mikroskopische Bild.

Das Ablesen. Man stellt das Mikroskop genau auf die Achse der Meßkapillare ein, denn in dieser Stellung sind die beiden Menisken eines Tropfens am schärfsten zu definieren. Den kleinsten Abstand zwischen den beiden Menisken (in der Achse der Meßkapillare) eines Tröpfchens mißt man, indem man den einen Meniskus durch Verschieben der PETRI-Schale genau mit dem Nullpunkt des Mikrometers zur Deckung bringt und den anderen Meniskus auf 2–3 μ genau abliest und notiert. Man mißt z. B. bei Tröpfchen 2 (Abb. 66) beginnend alle Abstände der Menisken bis 6 und nimmt dann die nächste Vergleichslösung vor. Die Wartezeit bis zur nächsten Ablesung ist vom Dampfdruck des verwendeten Lösungsmittels

abhängig (bei Äther einige Minuten, Alkohol eine Stunde, Pyridin und Wasser etwa 1—2 Tage). Sind die Lösungen sehr verdünnt, ist die Wartezeit entsprechend länger.

Die nun folgenden Ablesungen müssen bei gleicher Temperatur erfolgen. Dabei wird man feststellen, daß der Abstand der Menisken eines Tröpfchens entweder größer oder kleiner geworden ist. Von der ganzen Vergleichsreihe werden nur jene Meßkapillaren für die Berechnung des Molekulargewichtes benützt, von denen die eine gerade noch eine Vergrößerung und die andere eine Verringerung des Meniskenabstandes erkennen läßt, denn nur in den seltensten Fällen wird keine Meniskenänderung zu beobachten sein. Es hat also zwischen den Tröpfchen der Substanzlösung mit bekannter Konzentration und denen der Vergleichslösung von ebenfalls bekannter Molarität die geringste isotherme Destillation stattgefunden.

Beispiel: Molekulargewichtsbestimmung von Traubenzucker gegen eine wäßrige Rohrzuckerlösung (Molekulargewicht = 342). Konzentration der Traubenzuckerlösung = 2,502 %.

| Rohrzucker | Zeit in Std. | II | III | IV | V | VI | Summe |
|----------------------|-----------------|------|-----|-----|-----|-----|-------|
| 0,05 molar | 18 | +230 | —97 | +71 | —79 | +71 | +548 |
| 0,10 „ | 18 | + 26 | —18 | +25 | —31 | +30 | +130 |
| 0,12 „ | 21 | + 6 | — 4 | + 9 | — 4 | + 4 | + 27 |
| 0,13 „ | 22 | + 8 | + 3 | + 5 | — 1 | + 5 | + 16 |
| 0,14 „ | 22 | — 1 | 0 | — 2 | + 2 | — 2 | — 7 |
| 0,15 „ | 18 | — 3 | + 8 | 0 | + 9 | — 4 | — 24 |
| 0,20 „ | 18 | — 41 | +55 | —57 | —53 | —45 | —251 |
| 0,25 „ | 18 | — 75 | +85 | —81 | +65 | —78 | —384 |

Nach den Versuchszeiten (2. Spalte) ist lediglich die Änderung der Menisken bezogen auf die erste Ablesung und nicht die Größenänderung der Tröpfchen angegeben. Von den fünf gemessenen Tröpfchen gehören II, IV, VI der Traubenzuckerlösung und III, V der Rohrzuckerlösung an. Die letzte Spalte zeigt die Summe der Änderungen der fünf Tröpfchen an.

Aus dem Beispiel ersieht man, daß der osmotische Druck der 2,502%igen Traubenzuckerlösung dem einer 0,13—0,14 molaren Lösung entspricht. Daraus berechnet man das Molekulargewicht:

$$\frac{2,502 \cdot 10}{0,13} = 179 \quad \text{und} \quad \frac{2,502 \cdot 10}{0,14} = 192.$$

Berechnetes Molekulargewicht Traubenzucker $C_6H_{12}O_6 = 180,09$.

3. Berechnung.

$$\text{Molekulargewicht} = \frac{\text{Konzentration der Substanzlösung} \cdot 10}{\text{Molarität der Vergleichslösung}}.$$

Eine scheinbare Fehlerquelle sei noch hier erwähnt, die darin liegen mag, daß beim Einfüllen der Tröpfchen diese durch den Teil der Meßkapillare gleiten, der schon von den vorher eingebrachten Tröpfchen der anderen Lösung benetzt wurde und daß somit eine Mischung entsteht. Dadurch wird die beobachtete Änderung der Menisken zwar etwas geringer sein, als wenn das Tröpfchen ohne Benetzung mit der anderen Lösung eingebracht worden wäre. Da wir aber nur wissen wollen, welche Lösungen den gleichen osmotischen Druck haben und nicht die Größe des Unterschiedes messen, so macht dies die Methode nur etwas unempfindlicher.

K. RAST¹ hat die BARGER-Methode dahin modifiziert, daß in die Meßkapillare nur noch ein Tröpfchen der Substanzlösung und eines der Vergleichslösung gebracht werden. Gegen eine auf dem Objektträger zwischen beiden Tröpfchen angebrachte Strichmarke wird die Veränderung der Menisken der beiden Lösungen gemessen.

Über weitere Methoden, die auf dem Prinzip von G. BARGER beruhen, liegen keine persönlichen Erfahrungen vor, es wird daher auf die Originalliteratur verwiesen:

- Methode von K. SCHWARZ, Monatshefte **53/54**, 926 (1929).
 „ „ E. BERL u. O. HEFTER, Ann. **478**, 235 (1930).
 „ „ R. SINGER, Ann. **478**, 246 (1930).
 „ „ I. K. SPIESS, J. amer. chem. Soc. **55**, 250 (1922).

IV. Die Bestimmung des Drehungsvermögens. Methode von E. FISCHER².

Die Bestimmung des Drehungsvermögens kleiner Substanzmengen wurde zuerst im Laboratorium F. EMICHS von J. DONAU³ mit Kapillaren von 0,5 mm Durchmesser durchgeführt. E. FISCHER hat dem Verfahren eine Form gegeben, die es allgemein anwendbar macht.

¹ RAST, K.: Ber. dtsch. chem. Ges. **54**, 1979 (1921).

² FISCHER, E.: Ber. dtsch. chem. Ges. **44**, 129 (1911).

³ DONAU, J.: M. **29**, 333 (1908).

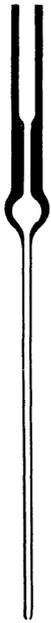
a) Die apparativen Behelfe.

Einwäggläschen mit Schliffstopfen (Abb. 67b) von 1,5 ccm Inhalt.

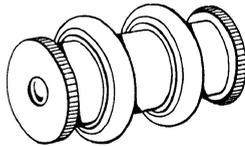
Einfüllpyknometer nach F. PREGL von etwa 0,12 und 0,22 ccm Inhalt¹ (Abb. 67a).

Polarisationsrohre² nach E. FISCHER:

| | |
|--------------------|-----------------------------|
| 1,6 mm Durchmesser | (5 cm lang, 0,1 ccm Inhalt) |
| 1,6 mm | „ (10 cm „ , 0,2 ccm „) |
| 2,5 mm | „ (10 cm „ , 0,5 ccm „). |



Der Polarisationsapparat (Schmidt & Haensch, Berlin S 42) ist ein Halbschattenapparat mit zwei- oder dreiteiligem Gesichtsfeld. Das monochromatische Licht wird durch spektrale Zerlegung (Monochromator) des weißen Lichtes einer NERNST-Lampe oder besser einer elektrischen Glühbirne erzeugt. Damit sind Messungen bei verschiedenen Wellenlängen (Bestimmung der Rotationsdispersion) möglich. Für genaueste Messungen bei gelbem Licht (*D*-Linie 589 m μ) hat sich die Natrium-Gasentladungslampe von Osram, Berlin, in Fassung von C. ZEISS, Jena, an Stelle des kostspieligen Monochromators hervorragend bewährt; für rotes Licht die Cadmiumlampe mit oder ohne Filter von Siemens, Berlin, die die Linie 643 m μ bevorzugt ausstrahlt.



a

b

c

Abb. 67. a Einfüllpyknometer der Firma P. Haack, Wien. (Natürliche Größe.)

b Wäggläschen; c Polarisationsrohr.

Es sind noch eine Reihe weiterer Gasentladungslampen konstruiert worden, die alle im gleichen Sockel verwendet werden

können, Messungen in fast jedem Spektralbereich mit monochromatischer Strahlung erlauben und äußerst bequem zu handhaben sind, so daß nur in Ausnahmefällen, wenn extreme Spektralbereiche oder besonders hohe Lichtstärken nötig sind, auf den Monochromator in Verbindung mit einer entsprechenden Lichtquelle zurückgegriffen werden soll.

¹ Das ursprüngliche Pyknometer von F. PREGL hatte einen Inhalt von etwa 0,9 ccm.

² NAUMANN, H.: Biochem. Z. **211**, 239 (1929), konnte die störenden Rohrreflexe der weißen Rohre dadurch beheben, daß er sie aus schwarzem Glas anfertigte und mit Flußsäure mattierte. Die Rohre sind bei der Firma Schmidt & Haensch zu beziehen.

b) Die Ausführung der Bestimmung.

Die Herstellung der Lösungen zur Polarisierung kann auf zweierlei Weise vorgenommen werden:

a) Durch Lösen einer gewogenen Substanzmenge in einem geeichten Meßkölbchen, woraus sich die Konzentration c in g/100 ccm ergibt. Hat man genügend Substanz, so ist diese Art der Bestimmung am bequemsten. Sind jedoch nur wenige mg verfügbar, so ist der folgende Weg zu empfehlen, bei dem man das Gewicht der Substanz S , das Gewicht der Lösung L und deren Dichte d_4^t bei der Temperatur der Polarisierung t^0 bestimmt.

b) Dazu wird das sorgfältigst gereinigte Wäagegläschen (Abb. 67b) auf die Waage gebracht und nach 10 Minuten gewogen. Dann stellt man das Wäagegläschen mit einer Pinzette oder mittels eines Rehlederläppchens auf das Heft vor der Waage, entfernt den leicht aufsitzenden Schliffstopfen, bringt 3—10 mg der Substanz mit dem Spatel vorsichtig in das Gläschen, setzt den Deckel locker auf und wiegt nach 5 Minuten wieder.

Das Lösungsmittel läßt man aus einer feinen Meßpipette vorsichtig entlang der Wand des Gläschens zur Substanz zufließen. Entsprechend den gewählten Polarisationsrohren und Pyknometern werden etwa 0,15 ccm oder 0,25 ccm zugegeben. Sodann wird der Schliffstopfen gut eingesetzt und nach 5 Minuten das Lösungsmittel gewogen. Hat sich die Substanz nicht gleich gelöst, so schwenkt man vorsichtig um.

Aus den beiden Einwaagen ergibt sich der Prozentgehalt der Lösung (g Substanz/100 g Lösung); um die Konzentration c (g Substanz/100 ccm) zu ermitteln, ist die Bestimmung der Dichte (d_4^t) notwendig.

1. Die Dichtebestimmung.

Das Einfüllpyknometer (Abb. 67a) wird mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen, an der Pumpe gut getrocknet, mit einem Rehlederläppchen gereinigt und neben die Waage gelegt. Da alle Wägungen bei genau gleicher Temperatur vorgenommen werden müssen, bringt man einige Kubikzentimeter destilliertes Wasser neben die Lösung zur Waage. Nach 10 Minuten legt man das leere Pyknometer mit der Gabel auf die Waage und wägt nach 5 Minuten auf 0,01 mg genau. Von nun an darf das Pyknometer nicht mehr mit der Hand berührt werden. Man hebt es mit der Gabel vom Gehänge, nimmt es mittels eines Rehlederläppchens in die

rechte Hand und setzt mit der linken einen Saugschlauch mit Mundstück auf. Sodann taucht man die Spitze des Pyknometers in das Wasser von Raumtemperatur und saugt vorsichtig, höchstens 1–2 mm über die Marke auf, dreht hierauf das Pyknometer sogleich horizontal und zieht den Schlauch, ohne ihn einzudrücken, ab. Während man das Pyknometer horizontal hält, wird zunächst das Wasser von der Außenwandung der Spitze mit Filtrierpapier entfernt, ohne dabei die Ausflußkapillare zu berühren. Dann neigt man das Pyknometer mit der Spitze nach unten um $30-40^{\circ}$ und saugt aus der Spitze das über der Marke stehende Wasser mit schwach angefeuchtetem Filtrierpapier genau ab.

Wurde beim Füllen des Pyknometers das Wasser mehr als 1 mm über die Marke angesaugt, so wird, um dem an der Kapillarwand noch haftenden Wasser das Abfließen zu ermöglichen, die Neigung des Pyknometers noch 2 Minuten beibehalten, und hernach nochmals zur Marke abgesaugt. Nach einigen mißglückten Versuchen bereitet das Ansaugen von nicht mehr als 1 mm über die Marke keine Schwierigkeit. Um einige Millimeter zu hoch über der Marke haftendes Wasser beeinflußt die Genauigkeit der Bestimmung so sehr, daß das Trocknen und Füllen des Pyknometers zu wiederholen ist.

Trotz der längeren Handhabung, bei der eine geringe Wärmeaufnahme nicht zu vermeiden ist, wird die Wägung nach 5 Minuten vorgenommen. Schließlich wird mit demselben Pyknometer und bei genau gleicher Temperatur die Polarisationslösung gewonnen.

2. Das Füllen der Polarisationsrohre.

Auf das mit Wasser, Alkohol und Äther gereinigte und an der Pumpe getrocknete Beobachtungsrohr setzt man eines der Glasplättchen und schraubt den Verschuß auf. Bei dem Einfüllen der Lösung müssen Luftbläschen sorgfältig verhütet werden. Dazu nimmt man das Pyknometer von der Waage und hält es am oberen Ende zu, während man die Spitze bis zum Boden des Röhrchens einführt. Berührt die Spitze des Pyknometers das Glasplättchen, so läßt man die Lösung einfließen und hebt entsprechend das Pyknometer. Tritt die Lösung über den Rand des Rohres, so wird das Pyknometer entfernt, das zweite Glasplättchen aufgesetzt (keine Luftblase) und der Deckel sogleich aufgeschraubt. Die Deckplättchen dürfen nicht zu fest aufgeschraubt werden, weil es dadurch zu Doppelbrechungserscheinungen des Glases kommen kann, die die

Gleichmäßigkeit des Gesichtsfeldes stören und zu einer „Nullpunktverschiebung“ führen können. Aus diesem Grunde sind alle Messungen nach Umwenden des Rohres zu wiederholen.

Nachdem man durch das Rohr gesehen hat, um sich von der Abwesenheit von Luftblasen zu überzeugen, wird es in den Polarisationsapparat gelegt. Schlieren, die das Gesichtsfeld unscharf erscheinen lassen, rühren von Temperaturunterschieden her und beheben sich nach einiger Zeit von selbst (Temperaturausgleich). Durch Verschieben des Beobachtungsrohres in der Rinne des Polarisationsapparates ermittelt man die für scharfe Ablesung günstige Lage. Aus 6–8 Ablesungen (von dunkel auf hell und umgekehrt) wird das Mittel errechnet. Bei einiger Übung ist eine Ablesegenauigkeit von $\pm 0,10^0$ leicht zu erreichen.

Der jeweilige Nullpunkt des Apparates wird nach Füllung des Rohres mit dem verwendeten Lösungsmittel bei der Temperatur der Messung bestimmt.

3. Berechnung.

Als spezifisches Drehungsvermögen $[\alpha]$ bezeichnet man jenen Drehwinkel α der Ebene des polarisierten Lichtes, den eine Lösung von 1 g Substanz in 1 ccm bedingt, wenn eine Schicht von 1 dm Länge von dem Lichtstrahlenbündel durchdrungen wird.

Hat man mit dem Meßkölbchen die Konzentration c (g/100 ccm) bestimmt, so gilt:

$$[\alpha]_D^t = \frac{\alpha \cdot 100}{l \cdot c}. \quad (1)$$

t = Beobachtungstemperatur, D = Wellenlänge des Lichtes, α = abgelesener Winkel in Graden und l = Länge des Rohres in Dezimetern.

Hat man mit dem Pyknometer gearbeitet, so muß zunächst d_4^t , die Dichte der Lösung bezogen auf Wasser von 4^0 , ermittelt werden. Zu diesem Zweck wird die im Pyknometer bei t^0 gewogene Wassermenge W (Gramme) durch die Dichte des Wassers bei dieser Temperatur¹ dividiert, wodurch man das wahre Volumen des Pyknometers W_4 in Kubikzentimetern erhält. Die reduzierte Dichte beträgt:

$$d_4^t = \frac{L^t}{W_4}, \quad (2)$$

¹ Tabellen: T. W. KÜSTER: Logarithmische Rechentafel, 35.–40. Aufl., S. 186; ausführlicher im Chemiker-Kalender 1930 I, S. 43.

wobei L^t das Gewicht der Lösung (Gramme) im Pyknometer bei der Wägetemperatur ist. Für das spezifische Drehungsvermögen gilt dann:

$$[\alpha]_D^t = \frac{\alpha \cdot L}{l \cdot S \cdot d_4^t} \quad (3)$$

α = abgelesener Drehungswinkel, L = Gewicht der Lösung im Wägegläschen in Milligrammen, l = Länge des Rohres in Dezimetern, S = eingewogene Substanz in Milligrammen.

Beispiele:

1. Rohrzucker:

28,025 mg Substanz in 5 ccm Wasser; Berechnung nach Formel (1)

$$c = 5,605; l = 0,5 \text{ dm}; \alpha_D^{20} = + 1,87^\circ$$

$$[\alpha]_D^{20} = (+ 1,87^\circ \cdot 100) : (5,605 \cdot 0,5) = + 66,7^\circ.$$

2. Rohrzucker, Berechnung nach Formel (2) und (3):

Im Wägegläschen: $S = 8,920$ mg Subst., $L = 339,62$ mg Lösung.

Im Pyknometer: $W = 0,2211$ g Wasser von 20° ; $W_4 = 0,2235$ ccm;

$$L^t = 0,22541 \text{ g Lösung von } 20^\circ$$

$$d_4^{20} = (0,22541) : (0,22350) = 1,0085$$

$$[\alpha]_D^{20} = (+ 0,88^\circ \cdot 339,62) : (0,5 \cdot 8,920 \cdot 1,0085) = + 66,4^\circ.$$

3. Alkannin, in Benzol:

26,7 mg Substanz in 3 ccm Benzol

$$[\alpha]_{Ca}^{20} = (- 0,28^\circ \cdot 100) : (0,89 \cdot 2) = - 157^\circ.$$

V. Die Bestimmung der Molekularrefraktion.

1. Brechungsindex.

Für die Bestimmung des Brechungsindex kleiner Mengen Flüssigkeit oder Lösung ist das Refraktometer von R. ABBE (C. Zeiss, Jena) hervorragend geeignet. Man benötigt nur einen Tropfen Flüssigkeit und kann daran den Brechungsindex auf $\pm 0,0001$ genau ablesen.

Das Refraktometer von ABBE beruht auf dem Prinzip der Bestimmung des Grenzwinkels der totalen Reflexion an einer dünnen Flüssigkeitsschicht zwischen zwei Prismen von größerem Brechungsindex. Es gestattet Ablesungen von $n_D = 1,3000$ bis $1,7000$. Zur Beleuchtung kann sowohl Tageslicht wie eine elektrische Glühbirne verwendet werden. Der Apparat besitzt einen Farbenkompensator, der aus zwei für die Natriumlinie geradsichtigen AMICISCHEN Prismen besteht, deren brechende Fläche in einer Ebene senkrecht zur optischen Achse des Fernrohrs in verschiedene Winkel

zueinander gedreht werden können. Diese Vorrichtung wirkt optisch wie ein einzelnes Prisma mit kontinuierlich veränderlicher Dispersion. Dreht man den Kompensator so weit, daß die in die Mitte des Fadenkreuzes fallende Grenzlinie zwischen hell und dunkel ganz farblos erscheint, so kann man trotz Beleuchtung mit weißem Licht den Brechungsindex für die gelbe Natriumlinie n_D unmittelbar an der Skala ablesen.

Zur Ausführung der Bestimmung klappt man die beiden Prismen auseinander und kippt das Instrument, bis die freiliegende Fläche des festen Prismas horizontal liegt. Dann bringt man auf diese Fläche mit einer Pipette oder mit einem Glasstab (abgeschmolzen!) einen Tropfen der Flüssigkeit, klappt das bewegliche Prisma darauf und zieht den Verschuß an. Hierauf richtet man den Apparat wieder auf, beleuchtet das optische Instrument durch Einstellen des Spiegels und dreht die mit einer Skala ausgestattete Schraube, bis die Trennungslinie zwischen hell und dunkel ganz farblos erscheint, worauf man sie genau in die Mitte des Fadenkreuzes bringt und mit der Lupe an der Skala n_D abliest. Die vierte Dezimale wird geschätzt.

Das Refraktometer ist so gebaut, daß man beide Prismen mit Wasser aus einem Thermostaten umspülen kann. In der Praxis wird es meist genügen, das mit einem einschraubbaren Thermometer versehene Refraktometer in das Wägezimmer zu stellen, in dem die Dichte der Flüssigkeit bestimmt wird. Die Molekularrefraktion ist ja eine von der Temperatur unabhängige Größe. Man muß nur darauf achten, daß Brechungsindex und Dichte bei genau gleicher Temperatur ermittelt werden. Man eiche den Apparat mit einem Tropfen Wasser, für das $n_D = 1,3330$ bei 20° ist.

2. Dichte.

Man benötigt das absolute, auf Wasser von 4° bezogene spezifische Gewicht der Flüssigkeit d_4^t . Die Bestimmung wird wie bei der Mikropolarisation (S. 303) mit der aus Abb. 68 ersichtlichen Präzisionswägepipette ausgeführt.



Abb. 68.
Präzisions-
wäge-
pipette
der Firma
P. Haack,
Wien.
(Natürl.
Größe.)

3. Berechnung.

Die Berechnung der Molekularrefraktion MR erfolgt nach der Gleichung

$$MR = \frac{M}{d} \cdot \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2},$$

worin M das Molekulargewicht der Substanz bedeutet. Der Ausdruck $(n^2 - 1)$ und $(n^2 + 2)$ ist stets numerisch (nur n^2 logarithmisch) zu berechnen. Im „Refraktometrischen Hilfsbuch“¹ findet sich eine sehr bequeme Tabelle, in der für $n = 1,3000$ bis $1,7200$ der Ausdruck $(n^2 - 1)/(n^2 + 2)$ direkt abgelesen werden kann.

Die wichtigsten Atomrefraktionen (D -Linie), die man zu Aussagen über die Konstitution organischer Verbindungen benötigt, sind folgende²:

| | | | |
|---------------------------|--------|---------------------------|-------|
| C | 2,418 | O (Hydroxyl) | 1,525 |
| H | 1,100 | O (Äther) | 1,643 |
| Cl | 5,967 | O (Carbonyl) | 2,211 |
| Br | 8,865 | N (prim. Amino) | 2,322 |
| J | 13,900 | N (sek. Amino) | 2,502 |
| Äthylenbindung | 1,733 | N (tert. Amino) | 2,840 |
| Acetylenbindung | 2,398 | N (Nitril) | 3,118 |

Beispiel:

Benzol ($M = 78,05$), $n_D^{20} = 1,5009$, $d_4^{20} = 0,879$

Ber. (6 C + 6 H + 3 F) $MR = 26,31$, Gef. $MR = 26,16$.

VI. Die Bestimmung des Absorptionsspektrums. Methode von R. W. POHL.

a) Die Grundlagen der lichtelektrischen Absorptionsphotometrie (die Photozelle, das LAMBERT-BEERSche Gesetz).

Der lichtelektrischen Absorptionsphotometrie liegt die Anwendung der lichtelektrischen Zelle von J. ELSTER und H. GEITEL³ zugrunde:

Im Inneren einer hochevakuierten Glaskugel Z_1 (Abb. 69) befindet sich eine Alkalimetallfläche, welche durch eine Batterie E

¹ ROTH, W. A. u. F. EISENLOHR: Refraktometrisches Hilfsbuch. Leipzig 1911.

² LANDOLT-BÖRNSTEIN: 5. Aufl., S. 985. Berlin 1923. Dort ausführliche Daten für weitere Atome und Atomgruppierungen sowie die Zahlen für andere Wellenlängen (Dispersion).

³ ELSTER, J. u. H. GEITEL: Physik. Z. 5, 238 (1904).

negativ aufgeladen wird. Fällt nun ein Lichtstrahl auf die Alkali-metalloberfläche, so werden dort Elektronen frei, die durch eine angelegte Hilfsspannung (Wirkung des elektrischen Feldes) zu einer zweiten Elektrode und von dort in die Schneiden eines empfindlichen Einfeldenelektrometers A_1 geleitet werden. Das Elektrometergehäuse ist mit dem positiven Pol der Batterie E verbunden. Der durch die Belichtung entstehende Photostrom läßt sich somit durch die während eines bestimmten Zeitraumes erfolgende Aufladung des Elektrometers messen. Das Fortschreiten der Aufladung wird durch das Wandern (den Ausschlag) des Elektrometerfadens längs einer Skala angezeigt. Die Anzahl der abgespaltenen Elektronen, somit die Stärke des Photostromes, ausgedrückt durch die Aufladung des Elektrometers während einer bestimmten Zeit, ist direkt proportional der in die Photozelle einfallenden Lichtmenge (Intensität).

Bringt man die zu untersuchende Lösung vor die Photozelle (in den Lichtweg), so werden die monochromatischen Wellen des Meßlichtes bei ihrem Durchgang durch die Lösung von den darin enthaltenen Molekülen in einer für dieselben charakteristischen Weise absorbiert. Die Intensitätsmessung des durchgegangenen Lichtes wird immer gegen das jeweilige Lösungsmittel vorgenommen, wodurch Reflexions- und Absorptionsverluste im Lösungsmittel ausgeschaltet werden. Die durch die gelösten Moleküle hervorgerufenen Intensitätsänderungen des Lichtes sind dann den Ausschlägen des geeichten Elektrometers direkt proportional.

Aus dem Vergleich der Intensitäten des durch die Lösung bzw. durch das Lösungsmittel hindurchtretenden Lichtes kann man die sog. molare Absorptionskonstante berechnen. Diese errechnet sich aus dem LAMBERT-BEERSchen Gesetz, dessen Gültigkeit die Grundlage der gesamten Absorptionsphotometrie bildet. Dieses Gesetz besagt, daß die Intensitätsabnahme des eintretenden Lichtes in jedem Schichtelement der Konzentration des absorbierenden Stoffes und der herrschenden Lichtintensität proportional ist. Die absorbierenden Moleküle dürfen sich also bei Konzentrationsänderungen nicht verändern.

Dieses Gesetz läßt sich durch folgende Formel ausdrücken: $I = I_0 \cdot e^{-\kappa \cdot d}$. Dabei ist I_0 die auf die Schicht d auffallende, I die durch sie hindurchtretende Lichtmenge (Intensität), κ die molare Absorptionskonstante, d. h. die Absorptionskonstante für die Konzentration 1 Mol pro Liter der betreffenden Substanz. Die Absorptionskonstante κ entspricht also dem reziproken Wert

derjenigen Schichtdicke, die bei einer Konzentration $c = 1$ die Intensität des einfallenden Lichtes einer bestimmten Wellenlänge auf den zehnten Teil schwächt. Durch Umformung der Gleichung erhält man $\alpha = \frac{1}{c \cdot d} \ln \frac{I_0}{I} = \frac{2,3}{c \cdot d} \log \frac{I_0}{I}$ (I). Die bei abwechselndem Einschalten des reinen Lösungsmittels und der Lösung abgelesenen Skalenteile der Elektrometerrausschläge geben direkt die Intensitäten I_0 und I . Die Schichtdicke d ist bekannt durch die Dimensionen der Absorptionsgefäße. Die Konzentration c berechnet sich aus der Einwaage.

Auf diese Weise kann man für jede eingestrahlte Wellenlänge die molare Absorptionskonstante berechnen und die Werte in ein Koordinatensystem auf Millimeterpapier eintragen. Die Abszisse gibt die Wellenlängen in $m\mu$ an, die Ordinate die ihnen entsprechenden molaren Absorptionskonstanten α in cm^{-1} (Abb. 70). Verbindet man die einzelnen Punkte miteinander, so bekommt man eine Kurve, die über das Absorptionsverhalten der betreffenden Substanz Auskunft gibt. Die Messungen sind auf einen möglichst großen Wellenlängenbereich auszudehnen.

b) Beschreibung der Apparatur (das lichtelektrische Spektralphotometer nach R. W. POHL).

Für die Messung der Lichtabsorption mit Hilfe photoelektrischer Zellen¹, sind verschiedene Methoden in Anwendung². Das lichtelektrische Spektralphotometer nach R. W. POHL³, welches hier beschrieben werden soll, hat sich im Laufe von Jahren im I. Physikalischen Institut der Universität Göttingen und in der Physikalischen Abteilung des Kaiser-Wilhelm-Institutes für medizinische Forschung in Heidelberg als äußerst brauchbar erwiesen.

Die Apparatur ist durch die Firma Spindler & Hoyer, Göttingen, zu beziehen. Aus dem ausführlichen Prospekt dieser Firma kann man nähere Einzelheiten erfahren, wie z. B. über die Aufstellung der Apparatur, die optische Justierung, die Schaltungen usw.

¹ Eine ausführliche Behandlung der Technik der Absorptions-Spektralphotometrie, besonders jener auf photographischer Grundlage, und eine Übersicht über den Anwendungsbereich der verschiedenen Methoden bei E. TWYMAN und C. B. ALLSOPP „The Practice of Absorption Spectrophotometry“. London: A. Hilger 1934.

² HALBAN, H. v. u. H. GEIGEL: Z. physik. Chem. **96**, 214 (1920). — POHL, R.: Naturwiss. **15**, 433 (1927). — ROSENBERG, H.: Naturwiss. **9**, 359 (1921).

³ POHL, R. W.: Gött. Nachr. Math.-physik. Kl. **1926**, 185.

Das Spektralphotometer von R. W. POHL besteht aus einem Doppelmonochromator¹ und einem lichtelektrischen Photometer; man benötigt zwei Ausführungen, für Messungen im Ultraviolett und für solche im Sichtbaren. Die Anordnung für die *Absorptionsmessung im Ultraviolett* ist aus Abb. 69 ersichtlich:

Die Prismen P_1 (aus Steinsalz) und P_2 (aus Quarz) befinden sich auf je einem Prismentisch mit automatischer Minimumeinstellung. Die beiden Prismentische sind miteinander durch eine Dreikant-

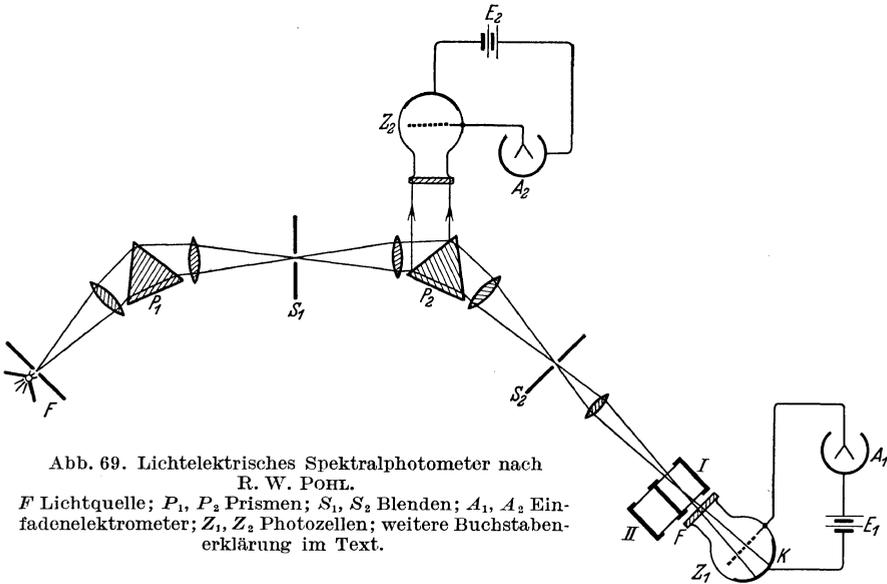


Abb. 69. Lichtelektrisches Spektralphotometer nach R. W. POHL.
 F Lichtquelle; P_1 , P_2 Prismen; S_1 , S_2 Blenden; A_1 , A_2 Einfadenelektrometer; Z_1 , Z_2 Photozellen; weitere Buchstaben-erklärung im Text.

schiene verbunden und tragen außerdem je eine zweite, in horizontaler Richtung verschiebbare Dreikantschiene (in der Abbildung nicht eingezeichnet). Auf diesen Schienen sind die weiteren Einzelteile mit Reitern aufgesetzt (siehe die genaue Zeichnung im Prospekt der Firma). Als Lichtquelle F dient für das langwellige Ultraviolett eine Quecksilberquarzlampe, für das kurzwellige Ultraviolett Cadmium-, Gold-, Aluminium- und Magnesium-Funkenstrecken. Die Lichtquelle befindet sich in einem Kasten und läßt das Licht durch einen Spalt austreten. Da man auf Grund des Schwankens der Empfindlichkeit der Photozelle in verschiedenen Spektralgebieten auf spektral sehr sauberes Meßlicht angewiesen ist, beseitigt man alles Nebenlicht durch doppelte spektrale Zerlegung und durch scharfes

¹ LEHMANN, H.: Ann. d. Phys. (4) 5, 633 (1901). — RUDERT, G.: Ann. d. Phys. (4) 31, 559 (1910).

Ausblenden. Dazu dienen die beiden Prismen P_1 und P_2 („Doppelmonochromator“) und die Blenden S_1 und S_2 . Mit Hilfe einer Linse wird der Spalt S_2 auf dem Fenster der Photozelle abgebildet. Das Meßlicht gelangt so durch die Küvetten *I* (für Lösung) und *II* (für Lösungsmittel) in die lichtelektrische Zelle Z_1 , die mit dem Elektrometer A_1 in Verbindung steht. Je nach der Intensität des die Küvetten verlassenden Lichtes wird ein langsames oder schnelleres Wandern des Elektrometerfadens stattfinden. Zur Ausschaltung der durch Inkonstanz der Lichtquelle hervorgerufenen Intensitätsschwankungen während der Messung wird der an der Oberfläche des Prismas P_2 reflektierte, geringe Anteil des Meßlichtes einer zweiten Photozelle Z_2 zugeführt, die ihrerseits wieder mit einem Elektrometer A_2 verbunden ist. Die Ausschläge dieses Elektrometers werden dann mit denen des ersten Elektrometers A_1 verglichen und dadurch die Intensitätsschwankungen des Lichtes in Rechnung gestellt. Beide Elektrometer sind geeicht und ihre Empfindlichkeit entspricht bei einer Spannung von $\frac{1}{10}$ – $\frac{1}{20}$ Volt zwischen Faden und Gehäuse einem Ausschlage von etwa einem Skalenteil. Bei nicht linearem Anstieg von Spannung und Ausschlag ist eine Eichkurve anzulegen.

Von der soeben beschriebenen Anordnung unterscheidet sich die Apparatur für die *Absorptionsmessung im Sichtbaren* dadurch, daß die Dreikantschienen alle fest montiert sind, also nicht verschoben werden können, und durch das Fehlen des zweiten lichtelektrischen Photometers. Die Prismen P_1 und P_2 bestehen hier aus Flintglas. Als Meßlicht F wird das Licht eines NERNST-Brenners benützt, der infolge der Konstanz seiner Intensität das zweite Photometer entbehrlich macht. Die einzelnen Spektrallinien werden von 5 zu 5 $m\mu$ durch Verschiebung des Spaltes S_1 , der auf einem Präzisionsreiter mit geeichter Mikrometerskala sitzt, abgetastet. Zur zeitlichen Verfolgung des wandernden Elektrometerfadens bedient man sich der akustischen Zeitmarken eines Metronomen.

c) Ausführung der Messung.

Zum Unterschiede von anderen optischen Meßmethoden, z. B. der Bestimmung der Polarisation und der Refraktion, die mit geringem apparativen Aufwand und bescheidenen physikalischen Kenntnissen jederzeit vom Chemiker im Laboratorium leicht ausgeführt werden können, gehört die Messung des Absorptionsspektrums in den Bereich des Physikers. Ist jedoch die Apparatur

einmal aufgestellt und bereits vielfach erprobt, so ist auch dem Chemiker die Gelegenheit gegeben, diese Methode zu erlernen und zu beherrschen. Dies erfordert aber viel Übung und eine gewisse Geschicklichkeit. Mit besonderer Vorsicht sind die überaus empfindlichen Elektrometer zu behandeln. Dabei ist vor allem auf die sehr verschieden starke Intensität einiger Spektrallinien das Augenmerk zu richten, die durch Veränderung der Breiten der Spaltöffnungen S_1 bzw. S_2 zu regulieren ist.

Die Einwaage: Im allgemeinen werden 1,5–2 mg der vollständig reinen Substanz auf der Mikrowaage, mittels eines Wägröhrchens mit Stiel, in ein 25-ccm-Meßkölbchen eingewogen. Nachdem man über die Löslichkeitsverhältnisse der Substanz orientiert ist, füllt man mit dem Lösungsmittel bis zur Marke auf, mischt gut durch und sieht zu, daß alles gelöst ist. Stehen nur ganz geringe Substanzmengen zur Verfügung, so kann man die gleiche Konzentration natürlich auch durch entsprechend geringere Einwaage erreichen, so z. B. 0,5 mg in 10 ccm. Die Größe der Einwaage richtet sich außerdem nach der Absorptionsstärke der betreffenden Substanz. Von dieser kann man sich orientierend überzeugen, indem man die Küvette mit der Lösung unmittelbar vor ein, kurz vor den Spalt S_1 in den Strahlengang gehaltenes Uraglasplättchen setzt (siehe später) und sieht, ob die interessierenden Linien des Spektrums noch durchgelassen werden.

Interessiert eine Bande, die bei der angegebenen Konzentration nur ganz schwach oder überhaupt nicht mehr hervortritt, so geht man auf höhere Konzentrationen über. Damit z. B. die langwelligste Absorptionsbande des Azobenzols in Alkohol, welche bei 443 $m\mu$ liegt, charakteristisch hervortritt, muß man etwa 12 mg (statt etwa 2 mg) der Substanz in 20 ccm Alkohol lösen.

Hat man die Konzentration der Substanz zu hoch gewählt, so daß im Laufe der Messung alles Licht absorbiert wird, so braucht man nur mit dem Lösungsmittel zu verdünnen und einen beliebigen, bei der ursprünglichen Konzentration erhaltenen Meßpunkt noch einmal zu bestimmen. Dadurch ist man in der Lage, unter Beibehaltung der vorhergehenden Messungen, alle Resultate auf die neue Konzentration umzurechnen.

Messung im Ultraviolett: Man füllt die im Meßkölbchen bereitete Lösung in eine Quarzküvette I von bekannter Schichtdicke (in unserem Falle 0,114 cm). Zur Verhütung der Oxydation empfindlicher Substanzen durch Luftsauerstoff (Ultraviolett!) trägt

die Küvette einen doppelten Verschuß¹. In eine zweite Quarzküvette *II* von ebenderselben Dimension bringt man das reine Lösungsmittel. Beide Absorptionsgefäße werden unmittelbar vor der Photozelle Z_1 auf einem Reiter mit verschiebbarer Säule angebracht. Diese Anordnung gestattet eine abwechselnde Einschaltung von *II* und *I* in den Strahlengang. Zur Vermeidung von Reflexion müssen die Küvetten genau senkrecht im Strahlengang stehen.

Hierauf verdunkelt man das Zimmer, setzt die Lichtquelle (Quecksilberlampe oder Funkenstrecken) in Betrieb und überzeugt sich mit Hilfe eines Uranglasplättchens (siehe Gebrauchsanweisung des Prospekts), welches man vor den Spalt S_1 schräg in den Strahlengang hält, von der Schärfe der spektral gesonderten Linien (eventuell geringes Verschieben der zwischen P_1 und S_1 sich befindenden Linse). Zwecks raschen Auffindens der einzelnen Spektrallinien muß man sich erst über das Quecksilberspektrum oder die einzelnen Funkenspektren orientiert haben. Ist man über die Lage der einzelnen Linien im Bilde, so kann man die gewünschten Linien leicht durch horizontale Verschiebung des auf dem schwenkbaren Arme befindlichen Kastens mit der Lichtquelle scharf in die Mitte des Spaltes S_1 einstellen. Man beginnt gewöhnlich mit der Hg-Linie bei $365\text{ m}\mu$. Man vergewissert sich auch, daß das Meßlicht die Linsen gut füllt und nicht etwa teilweise seitlich vorbeiläuft. Die weitere genaue und scharfe Einstellung des übrigen Strahlenganges erfolgt durch Verschieben des anderen beweglichen Armes (an welchem sich die Photozelle Z_1 befindet) und durch geringes Versetzen der Linse. Man erhält so ein scharfes Bild der Spektrallinie in der Ebene des Spaltes S_2 . Hierauf schiebt man die Küvette mit dem reinen Lösungsmittel (*II*) in den Strahlengang. Die Spaltöffnungen S_1 und S_2 richten sich nach der Intensität der benutzten Linie und werden, an Hand von Kontrollversuchen mit den Elektrometern Z_1 und Z_2 , vorher reguliert. Bei der großen Empfindlichkeit der Quarzfäden ist größte Vorsicht am Platze, um ihr Festklemmen an die Backen zu verhindern.

Es kann nun die eigentliche Messung beginnen: man schließt den hinter dem Spalt S_1 sich befindenden photographischen Verschuß, welcher sich mittels eines Drahtauslösers bedienen läßt. Bei Benützung der Funkenstrecke bleibt der Verschuß immer offen. Hierauf werden die beiden Elektrometer enterdet. Bleiben die

¹ SMAKULA, A.: Gött. Nachr. Math.-physik. Kl. 1928, 1.

Tabelle 1. Die Wellenlängen der wichtigsten Ultraviolettlinien in $m\mu$.

| λ $m\mu$ | Metall |
|------------------|--------|------------------|--------|------------------|--------|------------------|--------|
| 365 | Hg | 296 | Hg | 248 | Hg | 214 | Cd |
| 360 | Cd | 289 | Hg | 240 | Hg | 211 | Au |
| 346 | Cd | 280 | Hg | 238 | Hg | 208 | Au |
| 340 | Cd | 275 | Hg | 234 | Hg | 204 | Au |
| 334 | Hg | 270 | Hg | 232 | Cd | 200 | Au |
| 326 | Cd | 265 | Hg | 230 | Hg | 199 | Al |
| 313 | Hg | 257 | Hg | 226 | Cd | 193 | Al |
| 309 | Mg | 254 | Cd | 219 | Cd | 186 | Al |
| 302 | Hg | | | | | | |

Fäden in Ruhe, dann sind keine Störungen vorhanden. Nun öffnet man den Verschuß bzw. schaltet die Funkenstrecke ein. Sobald das Elektrometer A_2 einen bestimmten Weg, z. B. 20 Skalenteile, zurückgelegt hat, unterbricht man die Belichtung und liest den Ausschlag des anderen Elektrometers A_1 ab. Die Skalenteile (Ausschläge) des Elektrometers A_1 geben direkt I_0 , das ist die durch das Lösungsmittel hindurchtretende Lichtmenge, an. Hierauf schaltet man die Küvette mit der Lösung (I) ein und bestimmt bei ebenfalls 20 Skalenteilen des Elektrometers A_2 den entsprechenden Ausschlag von A_1 . Man erhält so I , die durch die Lösung hindurchgetretene Lichtmenge. Steigen die Elektrometersausschläge proportional mit der Spannung, so kann man nun direkt das Verhältnis I_0/I bilden; sonst muß man aus der Eichkurve die zu den jeweiligen Ausschlägen gehörenden Spannungen entnehmen; ihr Quotient zeigt dann I_0/I an.

Auf diese Weise dehnt man durch immer neues Einstellen der nächsten Spektrallinien die Messungen immer weiter nach kürzeren Wellen hin aus, bis das angewandte Lösungsmittel kein Licht mehr hindurchtreten läßt, d. h. Eigenabsorption des Lösungsmittels eintritt. Man bedient sich, wenn möglich, solcher Lösungsmittel, die wie z. B. Hexan, Alkohol oder Wasser erst bei sehr kurzen Wellen absorbieren.

Messung im Sichtbaren: Ist auf Grund der Färbung oder besser auf Grund des Verlaufes der Absorptionsmessung im Ultraviolett eine Absorption der Lösung im Sichtbaren vorauszusehen, so erfolgt die Messung für das sichtbare Spektralgebiet an der zweiten Apparatur. Hierzu stellt man die Absorptionsgefäße in gleicher Weise, wie bei der vorigen Apparatur beschrieben, vor die Photo-

zelle Z_1 , brennt den als Lichtquelle F dienenden NERNST-Stift an und stellt mit Hilfe der Meßtrommel, nach einer Eich-tabelle, den Spalt S_1 für den Durchtritt einer bestimmten Wellenlänge des Spektrums, von $370\text{ m}\mu$ beginnend, ein. Man schiebt nun die Kuvette mit dem Lösungsmittel vor die Photozelle, setzt das Pendel des Metronomen in Tätigkeit, öffnet den photographischen Verschuß und beobachtet das Wandern des Elektrometerfadens während eines vom Metronomen angezeigten Zeitintervalles, z. B. während des viermaligen Ausschlages des Pendels. Dann unterbricht man wie oben die Belichtung und liest die Skalenteile ab (I_0). Ebenso verfährt man mit der Lösung bei gleicher Zahl der Ausschläge des Metronompendels (I). Durch weiteres Drehen der Mikrometertrommel des Spaltes S_1 stellt man die nächst höhere Wellenlänge ein, mißt auf die gleiche Weise und fährt so von 5 zu $5\text{ m}\mu$, nach längeren Wellen zu, fort, bis I gleich I_0 wird, d. h. die Lösung die eingestrahlte Wellenlänge nicht mehr absorbiert. Aus dem Verhältnis I_0/I berechnet man dann die molare Absorptionskonstante für die einzelnen Wellenlängen, wie am besten aus einem Beispiel zu ersehen ist.

d) Beispiel und Ausrechnung.

Es wird die, von Herrn A. SCHRÖDER in der physikalischen Abteilung des hiesigen Institutes ausgeführte Bestimmung der molaren Absorptionskonstante von Lactoflavin (Vitamin B_2) für die verschiedenen Spektralgebiete (Ultraviolett und sichtbares Gebiet) und die Zeichnung der Absorptionskurve behandelt.

$0,855\text{ mg}$ reinstes Lactoflavin¹ wurden auf der Mikrowaage in ein Meßkölbchen von 10 ccm Inhalt eingewogen und mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt, wobei die Substanz nach dem Durchmischen vollständig in Lösung ging. Das Molekulargewicht ist 376 . Die Konzentration $c = \frac{0,855 \cdot 10}{1000 \cdot 376} = 2,27 \cdot 10^{-4}$ Mol pro Liter. Die Schichtdicke $d = 0,144\text{ cm}$. Der Faktor $f = \frac{1}{c} = \frac{1}{2,27 \cdot 10^{-4}} = 4,4 \cdot 10^3$. Nach Gleichung (I) (LAMBERT-BEERSches Gesetz) ist $\alpha = \frac{4,4 \cdot 2,3}{0,114} \cdot \log \frac{I_0}{I} \cdot 10^3$. Mit dem ein für alle Mal bestimmten ersten Gliede der Gleichung braucht man nur den Logarithmus des jeweiligen, für die verschiedenen Wellenlängen bestimmten, Intensitätsverhältnisses zu multiplizieren. Dieses Intensitätsverhältnis ist, wie sich aus dem

¹ Das Präparat vom Schmp. 293^0 stammt von H. RUDY; vgl. R. KUHN, H. RUDY u. F. WEYGAND: Ber. dtsh. chem. Ges. **68**, 625 (1935).

Tabelle 2.

| Wellenlänge $m\mu$ | I_0 (Skalenteile) | I (Skalenteile) | I_0 (Skalenteile) | $\log \frac{I_0}{I}$ | $x \cdot 10^3$ |
|-----------------------|------------------------|----------------------|------------------------|----------------------|----------------|
| 510 | 33,1 | 32,4 | 33,1 | 0,009 | 0,8 |
| 500 | 32,9 | 30,0 | 32,9 | 0,040 | 3,44 |
| 490 | 32,0 | 26,0 | 32,0 | 0,090 | 7,7 |
| 480 | 32,3 | 21,1 | 32,3 | 0,185 | 16,0 |
| 475 | 33,9 | 20,1 | 33,9 | 0,227 | 19,5 |
| 470 | 30,9 | 17,0 | 30,9 | 0,260 | 22,4 |
| 465 | 29,1 | 15,1 | 29,1 | 0,285 | 24,4 |
| 460 | 33,0 | 16,9 | 33,0 | 0,290 | 25,0 |
| 455 | 33,1 | 15,8 | 33,1 | 0,322 | 27,6 |
| 450 | 30,1 | 14,1 | 30,0 | 0,330 | 28,4 |
| 445 | 32,9 | 15,1 | 32,9 | 0,338 | 30,0 |
| 440 | 28,1 | 13,0 | 28,1 | 0,334 | 29,6 |
| 435 | 30,1 | 14,0 | 30,0 | 0,331 | 29,4 |
| 430 | 21,0 | 10,5 | 21,0 | 0,301 | 26,7 |
| 425 | 32,0 | 17,0 | 32,0 | 0,274 | 23,5 |
| 420 | 33,0 | 18,0 | 33,0 | 0,263 | 22,6 |
| 415 | 30,9 | 17,8 | 31,0 | 0,239 | 20,5 |
| 410 | 30,0 | 18,1 | 30,0 | 0,220 | 18,9 |
| 400 | 30,7 | 20,0 | 30,8 | 0,188 | 16,2 |
| 390 | 34,9 | 21,2 | 34,9 | 0,216 | 18,5 |
| 380 | 18,1 | 10,0 | 18,1 | 0,257 | 22,0 |
| 375 | 9,0 | 5,0 | 9,0 | 0,255 | 21,9 |
| 370 | 4,0 | 2,3 | 4,0 | 0,243 | 20,9 |
| 365 | 33,0 | 24,0 | 33,0 | 0,158 | 18,75 |
| 360 | 30,7 | 19,6 | 31,0 | 0,216 | 18,6 |
| 346 | 31,3 | 20,4 | 31,3 | 0,190 | 16,4 |
| 340 | 30,8 | 21,6 | 30,9 | 0,168 | 14,5 |
| 334 | 30,3 | 22,1 | 30,3 | 0,147 | 12,7 |
| 326 | 29,9 | 23,8 | 29,9 | 0,109 | 9,4 |
| 313 | 30,0 | 27,2 | 30,0 | 0,050 | 4,32 |
| 302 | 30,0 | 28,0 | 30,0 | 0,035 | 3,0 |
| 289 | 30,7 | 20,4 | 30,6 | 0,188 | 16,2 |
| 280 | 31,8 | 11,0 | 31,8 | 0,467 | 40,0 |
| 275 | 30,3 | 6,9 | 30,3 | 0,654 | 56,4 |
| 270 | 32,0 | 5,0 | 32,0 | 0,814 | 69,9 |
| 265 | 29,0 | 4,0 | 29,0 | 0,844 | 72,5 |
| 254 | 31,1 | 7,3 | 31,0 | 0,635 | 54,8 |
| 248 | 31,0 | 12,3 | 31,0 | 0,408 | 35,0 |

oben Gesagten ergibt, durch die Skalenteile der Ausschläge des Elektrometers A_1 für das reine Lösungsmittel und die Lösung gegeben. Wir erhalten z. B. für $\lambda = 510 m\mu$ den $\log \frac{I_0}{I} = 0,009$ und

$\kappa = 0,8 \cdot 10^3$. Die entsprechenden Werte von λ und κ werden dann auf ein Koordinatensystem aufgetragen (Tabelle 2 und Abb. 70).

Diskussion der Ergebnisse. Die Absorptionskurve des Lactoflavins zeigt drei ausgeprägte Maxima, die bei 266, 378 und 445 $m\mu$ liegen und eine Höhe von 73, 22 und $30 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$ aufweisen. Die Absorptionsbande bei 445 $m\mu$, welche im Sichtbaren liegt, verursacht die gelbe Farbe der Substanz. Ihre Höhe ist ein Kriterium der Reinheit. Man ist in der Lage, durch Absorptionsmessung des

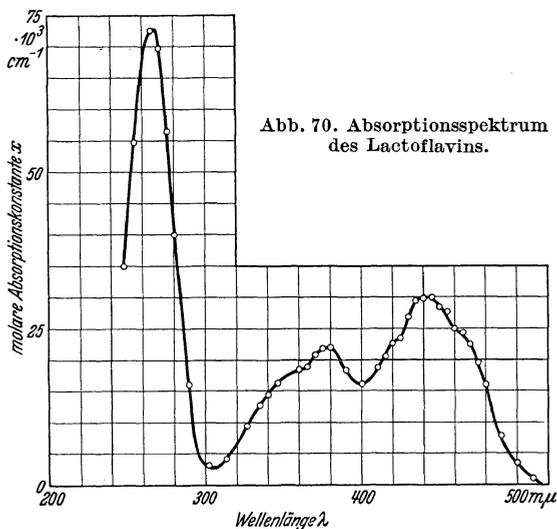


Abb. 70. Absorptionsspektrum des Lactoflavins.

einzigen Punktes bei 445 $m\mu$, die Reinheit der Substanz zu überprüfen d. h. den Prozentgehalt an noch vorhandenen Verunreinigungen zu bestimmen, wenn dieselben nicht zufällig im gleichen Wellenbereich absorbieren. Diese orientierende und doch eindeutige und quantitative Messung ist mit sehr geringem Aufwand an Substanz und Zeit zu erledigen, im Gegensatz zu einer Elementaranalyse oder einer biologischen Testmethode. Der Schmelzpunkt zeigt nicht diese große Empfindlichkeit, die für die Prüfung auf vollständige Reinheit des Naturproduktes notwendig ist.

e) Allgemeines, Konstitutionsbestimmung.

Die Bedeutung der lichtelektrischen Absorptionsphotometrie liegt vor allem in ihrer großen Genauigkeit und Empfindlichkeit. Man ist mit Hilfe der Apparatur von R. W. POHL imstande, die Lage gut ausgeprägter Maxima auf $\lambda \pm 1 m\mu$ zu bestimmen. Die

Fehlergrenze für die Höhe der Banden liegt ungefähr bei $\pm 2\%$. Schon die geringsten, durch manche andere physikalische Eigenschaften (z. B. Schmelzpunkt) kaum nachweisbaren Verunreinigungen der Substanzen können einen deutlich sichtbaren Einfluß auf die Höhe der Banden ausüben.

Eines muß man sich bei der Deutung der Absorptionsspektren stets vor Augen halten: Alle Aussagen stützen sich noch zum großen Teil auf Analogieschlüsse, welche man an Hand eines großen Vergleichsmaterials an Spektren zieht, sie tragen also rein empirischen Charakter. Vorläufig gelingt es noch nicht, das Absorptionsverhalten chemischer Verbindungen aus den Strukturformeln theoretisch abzuleiten, wie dies z. B. bei der Molrefraktion möglich ist. Dies kann erst im Laufe der Zeit durch Vergrößerung und genaue Sichtung des Beobachtungsmaterials erreicht werden¹. Einen vielversprechenden Anfang bilden u. a. die Arbeiten von K. W. HAUSSER und Mitarbeiter² über Lichtabsorption und Doppelbindung homologer Reihen. Bietet in manchen Fällen schon der Einfluß des Lösungsmittels Schwierigkeiten, so kann man auch nicht die Wirkung noch unerforschter Einflüsse auf das Absorptionsspektrum ausschließen. Kommen zwar den verschiedenen Chromophoren bestimmte Absorptionsmaxima und Intensitäten zu, so können sich doch auch die Chromophore gegenseitig beeinflussen. Auch gibt es viele Fälle, wo trotz konstitutioneller Unterschiede zweier Verbindungen, ihre Absorptionsspektren kaum eine Unterscheidung gestatten. Aus diesem Grunde ist die Mahnung LEYS³ berechtigt, bei der Anwendung dieser Methode nicht den Zusammenhang mit anderen physikalisch-chemischen und rein chemischen Methoden der Konstitutionsbestimmung zu verlieren.

Die Berechnung der Mikroanalysen.

Sie wird jetzt wohl ausschließlich auf logarithmischem Wege mit genauen Atomgewichten unter Benutzung der logarithmischen Rechentafeln für Chemiker von F. W. KÜSTER durchgeführt. Es

¹ Siehe in diesem Zusammenhange den Beitrag von H. LEY über „Beziehungen zwischen Absorption und chemischer Konstitution“ in H. GEIGER und K. SCHEEL: Handbuch der Physik, Bd. 21, S. 57—165. Berlin 1929.

² Teilweise Zusammenfassung bei K. W. HAUSSER: Z. techn. Physik. 15, 10 (1934). — HAUSSER, K. W., R. KUHN u. Mitarbeiter: Z. physik. Chem. Abt. B 29, 363—389 (1935).

³ Siehe K. v. AUWERS: Ann. 505, 292 (1933).

wird ausdrücklich auf die „Erläuterungen“, die THIEL zu Tafel 5 in der 35.—40. Auflage seines Büchleins (S. 120—125) gibt, verwiesen und hervorgehoben, daß man niemals die Mühe scheuen darf, bei der Berechnung des Prozentgehaltes einer Formel die Rechnung für sämtliche darin enthaltene Elemente, auch dann, wenn nur ein oder zwei Elemente in Frage kommen, durchzuführen, also auch für den Sauerstoff, weil man nur dann, wenn die Summe sämtlicher Prozentzahlen den Wert von 100 ergibt, die Gewähr hat, fehlerfrei gerechnet zu haben. Für die Berechnung der Analysen sollen im nachfolgenden, genau so wie KÜSTER es empfiehlt, die entsprechenden Faktoren und ihre Logarithmen angegeben werden.

Da in KÜSTERs logarithmischen Rechentafeln die Multipla für die Methoxyl-, Äthoxyl-, Methyl- sowie für die Carboxylgruppe fehlen, sind auch diese, da man sie häufig bei der Formelberechnung braucht, hier aufgenommen worden.

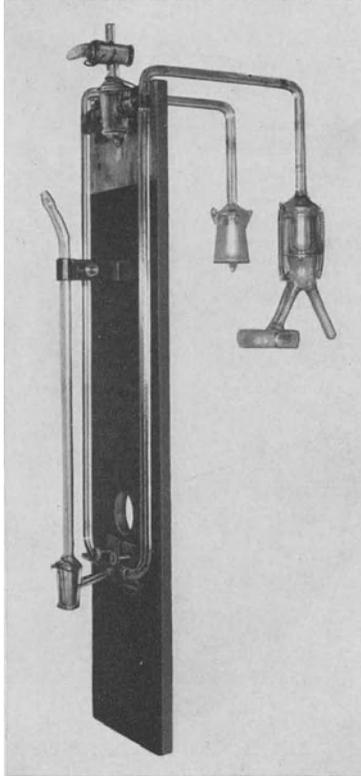


Abb. 71. Hydrierungsgefäß mit Manometeranschluß auf dem Schüttelbrett befestigt.

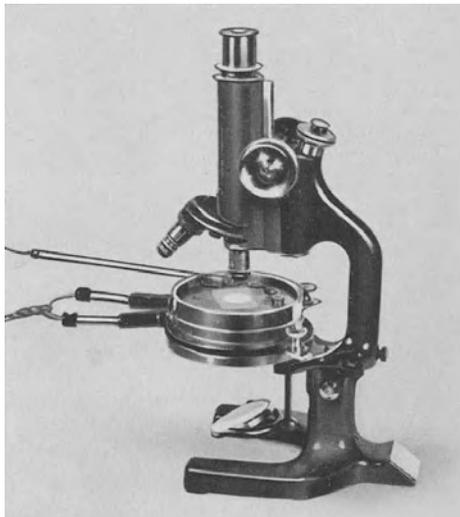


Abb. 72. Schmelzpunktsapparat mit Heiztisch nach L. KOFLER und H. HILBEK.
[Arch. Pharmaz. 270 (1932).]

Pregl-Roth, Mikroanalyse, 4. Aufl.

a) Gravimetrische Faktoren.

| Gesucht | Ausgewogen als | Faktor | log Faktor |
|---------------------------------|--|----------|------------|
| C | CO ₂ | 0,2727 | 43573 |
| H | H ₂ O | 0,1119 | 04875 |
| Cl | AgCl | 0,2474 | 39334 |
| Br | AgBr | 0,4255 | 62894 |
| J | AgJ | 0,5406 | 73284 |
| S | BaSO ₄ | 0,1373 | 13782 |
| P | MgNH ₄ PO ₄ · 6 aq | 0,1264 | 10164 |
| P | Mg ₂ P ₂ O ₇ | 0,2786 | 44499 |
| P | Amm.phos.molybdat | 0,014524 | 16209 |
| P ₂ O ₅ | Amm.phos.molybdat | 0,03326 | 52192 |
| As | Mg ₂ As ₂ O ₇ | 0,4827 | 68371 |
| CH ₃ O | AgJ | 0,1321 | 12096 |
| C ₂ H ₅ O | AgJ | 0,1918 | 28287 |
| CH ₃ | AgJ | 0,06398 | 80604 |
| C ₂ H ₅ | AgJ | 0,12380 | 09273 |

b) Tabelle über die Bestimmungsformen der organischen Metallsalze.

| Organisches Salz | Ausgewogen als | Faktor | log Faktor |
|---------------------|---------------------------------|--------|------------|
| Silber | Ag | — | — |
| Aluminium | Al ₂ O ₃ | 0,5291 | 72357 |
| Gold | Au | — | — |
| Barium | BaSO ₄ | 0,5885 | 76972 |
| Wismut | Bi ₂ O ₃ | 0,8970 | 95279 |
| Calcium | CaSO ₄ | 0,2944 | 46889 |
| Cadmium | CdSO ₄ | 0,5392 | 73176 |
| Kobalt | Co | — | — |
| Chrom | Cr ₂ O ₃ | 0,6843 | 83522 |
| Kupfer | CuO | 0,7989 | 90250 |
| Eisen | Fe ₂ O ₃ | 0,6994 | 84473 |
| Kalium | K ₂ SO ₄ | 0,4488 | 65203 |
| Lithium | Li ₂ SO ₄ | 0,1263 | 10123 |
| Magnesium | MgO | 0,6032 | 78044 |
| | MgSO ₄ | 0,2020 | 30541 |
| Mangan | MnSO ₄ | 0,3638 | 56086 |
| Natrium | Na ₂ SO ₄ | 0,3238 | 51026 |
| Nickel | Ni | — | — |
| Blei | PbSO ₄ | 0,6833 | 83458 |
| Platin | Pt | — | — |
| Silicium | SiO ₂ | 0,4672 | 66950 |
| Zinn | SnO ₂ | 0,7877 | 89634 |

e) Maßanalytische Faktoren.

| Gesucht | Verbraucht wurden ccm | Faktor | log Faktor |
|-----------------------------------|---|----------|------------|
| As | n/100-Na ₂ S ₂ O ₃ | 0,3748 | 57330 |
| Br | n/100-NaOH | 0,7992 | 90266 |
| Cl | n/100-NaOH | 0,3546 | 54974 |
| J | n/50-Na ₂ S ₂ O ₃ | 0,4231 | 62644 |
| N | n/100-HCl | 0,1401 | 14638 |
| S | n/100-NaOH | 0,1603 | 20493 |
| | n/50-NaOH | 0,3206 | 50596 |
| CH ₃ | n/50-Na ₂ S ₂ O ₃ | 0,050078 | 69964 |
| C ₂ H ₅ | n/50-Na ₂ S ₂ O ₃ | 0,096796 | 98586 |
| CH ₃ (C) | n/100-NaOH | 0,15023 | 17676 |
| C ₃ H ₆ = | n/20-Jod | 0,3505 | 54469 |
| CH ₃ O— | n/50-Na ₂ S ₂ O ₃ | 0,10341 | 01458 |
| C ₂ H ₅ O— | n/50-Na ₂ S ₂ O ₃ | 0,15013 | 17647 |
| COOH | n/100-NaOH | 0,45008 | 65323 |
| CH ₃ CO— | n/100-NaOH | 0,4302 | 63370 |
| C ₃ H ₆ CO— | n/100-NaOH | 1,0504 | 02135 |
| CH ₃ COOH | n/100-NaOH | 0,60031 | 77838 |

Multipla von:

| CH ₃ O | | C ₂ H ₅ O | |
|-------------------|-------|---------------------------------|-------|
| 1. 31,02 (34) | 49169 | 1. 45,04 | 65360 |
| 2. 62,05 | 79273 | 2. 90,08 | 95463 |
| 3. 93,07 | 96881 | 3. 135,12 | 13072 |
| 4. 124,10 | 09376 | 4. 180,16 | 25568 |
| 5. 155,12 | 19167 | 5. 225,20 | 35257 |
| 6. 186,14 | 26985 | 6. 270,24 | 43175 |

| CH ₃ | | COOH | |
|-----------------|-------|------------|-------|
| 1. 15,02 (34) | 17677 | 1. 45,008 | 65329 |
| 2. 30,05 | 47781 | 2. 90,016 | 95431 |
| 3. 45,07 | 65391 | 3. 135,024 | 13039 |
| 4. 60,10 | 77884 | 4. 180,032 | 25534 |
| 5. 75,12 | 87576 | 5. 225,040 | 35226 |
| 6. 90,14 | 95494 | 6. 270,048 | 45144 |

Bezugsquellen, die im Text angeführt sind.

- Baker, I. T., Chemical Co., Philippsburg, New Jersey, USA.
Bühne, A., & Co., Freiburg i. Br., Basler Landstraße 165.
Bunge, P., Hamburg 23, Ottostr. 13.
Dr. Fraenkel & Dr. Landau, Berlin-Oberschöneweide, Nalepastr. 10.
Haack, P., Wien IX, Garelligasse 4.
Hallesche Laboratoriums-Geräte G.m.b.H., Halle I, Bergstr. 6.
Hanff & Buest, Fabrik für Laboratoriumsapparate, Berlin N 4, Chausseestr. 117.
Heraeus, W. C., Hanau a. M.
Hofer, A., Wissenschaftlicher Apparatebau, Mülheim (Ruhr), Werdener Weg 62.
Huber, A., München, Veterinärstr. 5.
I. G. Farbenindustrie A.-G., Frankfurt-Main.
Kirchenbauer, Ing., Singen bei Pforzheim.
Kuhlmann, W., Hamburg 33, Steilshoperstr. 103.
Leybolds, E. Nachf., Köln a. Rh., Bonner Straße 500.
Membranfilter-Gesellschaft m. b. H., Göttingen, Fabrikweg 2.
Merck, E., Darmstadt.
Orthofer, A., Institutsmechaniker, Graz, Universitätsplatz 2.
Osram G.m.b.H., Berlin O 17, Ehrenbergstr. 11/14.
Reichert, C., Optische Werke, Wien.
Riedel, J. D., E. de Haën A.-G., Chem. Fabriken, Berlin-Britz.
Schering-Kahlbaum A.-G., Berlin N 65, Müllerstr. 170—172.
Schmidt & Haensch, Berlin S 42.
Schott & Gen., Jena.
Schuchardt, Dr. Theodor G.m.b.H., Görlitz.
Siebert & Kühn, Kassel, Hermannstr. 3.
Siemens & Halske A.-G., Berlin-Siemensstadt.
Spindler & Hoyer G.m.b.H., Göttingen.
Staatliche Porzellanmanufaktur, Berlin NW 87, Wegelystr. 1.
Starke & Kammerer A.-G. (Welharticky & Pachner), Wien IV, Karls-gasse 11.
Thomas, A. H., Company Laboratory Apparatus and Reagents, Philadelphia,
West Washington Square, USA.
Vetter, W., Heidelberg, Hauptstr. 25.
Zeiss, C., Jena.

Literaturverzeichnis.

| Autoren | Titel |
|---------------------------------|---|
| ABDERHALDEN, E. | Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden. Berlin: Urban & Schwarzenberg 1919. |
| BOËTIUS, M. | Über die Fehlerquellen bei der mikroanalytischen Bestimmung des Kohlen- und Wasserstoffes nach der Methode von FRITZ PREGL. Berlin: Verlag Chemie G. m. b. H. 1931. |
| EMICH, F. | Lehrbuch der Mikrochemie. München: J. F. Bergmann 1926. |
| EMICH, F. | Mikrochemisches Praktikum. München: J. F. Bergmann 1931. |
| FRIEDRICH, A. | Die Praxis der quantitativen organischen Mikroanalyse. Leipzig u. Wien: Franz Deuticke 1933. |
| KLEIN, G. | Handbuch der Pflanzenanalyse. Berlin: Julius Springer 1931. |
| KOLTHOFF, I. M. | Die Maßanalyse. Berlin: Julius Springer 1928. |
| KÜSTER, F. W. | Logarithmische Rechentafeln für Chemiker. Berlin u. Leipzig: Walter de Gruyter & Co. |
| LANDOLT-BÖRNSTEIN | Physikalisch-chemische Tabellen, 5. Aufl. Berlin: Julius Springer. |
| LINDNER ¹ , J. | Mikro-maßanalytische Bestimmung des Kohlenstoffes und Wasserstoffes mit grundlegender Behandlung der Fehlerquellen in der Elementaranalyse. Berlin: Verlag Chemie G. m. b. H. 1935. |
| RONA, P. | Praktikum der physiologischen Chemie. Berlin: Julius Springer 1929—1931. |
| ROTH, W. A. und F. EISENLOHR | Refraktometrisches Hilfsbuch. Berlin und Leipzig: Walter de Gruyter & Co. 1911. |
| WEYGAND, C. | Quantitative analytische Mikromethoden der organischen Chemie. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. 1931. |

¹ Das Erscheinen dieses Buches fällt in die Zeit der Drucklegung der 4. Auflage, es konnte daher im Text noch nicht berücksichtigt werden.

Sachverzeichnis.

- Absorptionsapparate 34.
 —, Füllen der 50.
 —, Reinigen und Wischen 52.
Absorptionsspektrum 308.
Aceton (jodometrische Bestimmung) 258.
Acetyl 235.
Aktiver Wasserstoff 192.
Alkylimid 226.
 —, gravimetrisch 231.
 —, maßanalytisch 234.
Aluminium 168.
 Ameisensäure 140, 220.
Aminogruppen 204 (194).
Aminosäuren, Titration von 190.
Aminostickstoff (nach D.D. VAN SLYKE) 204.
 Ammoniumjodid 231.
 Ammoniumnitratlösung 2%ig 157.
 Amyläther, iso- 198.
 Anhydrone 44.
 Anisol 198.
 Apiezonfett 265.
Arsen, gravimetrisch 163.
 —, maßanalytisch 165.
 Asbest 40.
 Ascarite 45.
 Äther 157.
Äthoxyl, gravimetrisch 210.
 —, maßanalytisch 219, 220.

Barium 169.
 —, gleichzeitig mit Phosphor 162.
Benzoyl 235.
 Berechnung der Analysen 319.
 Bezugsquellen 324.
 Bisulfitlösung, halogenfrei 121.
 Blasenähler 57.
Blei 169.
 Bleichromat-Kupferoxyd 41.
 Bleisuperoxyd 41.
 Blindversuche (CH) 75.
 Bombenofen 128.
 Bombenrohr 128.
 Bornylamin 289.
Brechungsindex 306.
 Bremspfropf 48.
Brom 115.
 —, alkalimetrisch 133.
 — im Bombenrohr 127.
 — im Perlenrohr 115.
 Bürette 184.
Cadmium 169.
 Cadmiumsulfatlösung 5%ig 214.
Calcium 169.
 Calciumchlorid (CH) 43.
Carboxyl 183, (194).
Chlor 115.
 —, alkalimetrisch 133.
 — im Bombenrohr 127.
 — im Perlenrohr 115.
 — und Brom nebeneinander 138.
 Chlorcalciumrohr 35.
 —, Füllen des 50.
Chrom 168.
 Chromsäure 5n 240.
C-Methyl 246.
 Cyclopentadecanon 290.
 Cymol 33, 43.

 Dekalin 33, 43, 263.
Dichte 303, 307.
 Dihydro- α -dicyclopentadien 290.
Doppelbindungszahl 259.
 Drahtnetzrolle 28, 49.
 Drahtnetztunnel 29.
Drehungsvermögen 301.
 Druckregler 23.
 —, Einstellen der 58.

 Einfülltrichter (N-Bestimmung) 98.
 Einwaage für CH 59.
Eisen 168.
 Elektrolyse 173.
 Essigsäure (indifferent gegen CrO₃) 254.
 Exalton 290.
 Exsiccator, Mikro- 65.
 —, Hochvakuum 67.

 Faktoren, gravimetrisch 322.
 —, maßanalytisch 323.
 Federchen 145.
 Fehlerquellen (CH) 75.
 Filterröhrchen 117.
 Filtriervorrichtungen 145.

 Gabel 53.
 Gehänge- und Balkenschutz 5.
 Glaskitt 43.
Gold 168.
 Goldchloridlösung 5%ig 231.
 Granate 32.
 —, elektrisch 30.
 —, Füllen der 49.
 GRIGNARD-Reagens 199.

- Halogen* 114.
 — und Schwefel gleichzeitigig 155.
 Heizblock 135, 274.
 Hexahydrotoluol 263.
 Hydrazin 240.
Hydrirung, katalytisch 259.

 Inhaltsverzeichnis VII bis XIII.
Isopropyliden 249.

Jod 139.
 Jodlösung $n/20$ 254.
 Jodwasserstoffsäure ($d = 1,7$) 108, 213, 220.

 Kalilauge, 30%ig (z. KJELDAHL-Best.) 108.
 —, 50%ig nicht schäumen 93.
Kalium 169.
 Kaliumbichromat 135.
 —, Lösung $n/20$ 255.
 Kaliumbiodat 187.
 Kaliumjodidlösung 140.
 —, 10%ig 220.
 —, 5%ig 255.
 —, 4%ig 165.
 Kaliumpermanganatlösung, 1 n 255.
 —, alkalisch (für D.D. VAN SLYKE) 205.
 Kampher 289.
 Kamphen 289.
 Kamphenilon 290.
 Kamphochinon 290.
 Katalysatoren 263.
 Katalysatorröhrchen 21.
 KIPPScher Apparat 88.
 KJELDAHL-Kölbchen 109.
Kobalt 172.
Kohlenstoff-Wasserstoff 18.
 —, auf nassem Wege 83.
 —, maßanalytisch 83.
Kupfer 168.
 —, elektrolytisch 175.
- Kupfer*, reduziert 93.
 Kupferblock (Handexsiccator) 65.
 Kupferoxyd 92, 98.

 Langbrenner 29.
 Literaturverzeichnis 325.
Lithium 172.
 Luftfilter 124.

 Magnesiainmixture 164.
Magnesium 168, 169.
 Magnesiumband 198.
Mangan 169.
 MARIOTTESche Flasche 38, 55.
 Marmor 88.
Metalle 167.
 Metallverbindungen, Verbrennung von 79.
Methoxyl, gravimetrisch 210.
 —, maßanalytisch 219, 220.
Methoxyl-Äthoxyl, Trennung 223.
Methylimid 226.
 Methyljodid 198.
 Methylrot 109, 136.
 Mikroblasen (DUMAS) 92, 100.
 Mischröhrchen 97.
Molekulargewicht, ebullioskopisch 277.
 —, kryoskopisch 287.
 —, osmotisch 296.
Molekularrefraktion 306.
 Muffel 170.

Natrium 169.
 Natriumacetatlösung in Eisessig 139, 220.
 —, wäßrig 139, 220.
 Natriumnitritlösung 205.
 Natriumthiosulfatlösung, 5%ig 214, 220.
 —, $n/20$ 254.
 —, $n/50$ 140, 220.
 —, $n/100$ 165.
- Natronasbest 46.
 Natronkalk 44.
 Natronkalkrohr 36.
 —, Füllen des 51.
 Natronlauge, 5%ig 40.
 —, 5 n 239.
 —, 2 n 254.
 —, 1 n 239.
 —, $n/100$ 186.
 —, 1 n, methylalkoholisch 239.
Nickel 172.

 Octylalkohol (sekundär) 205, 263.
 Oxydationsgemisch für C-Methyl 247.
 Ozonabbau 256.
 Ozonisator 257.

 Paladiumoxyd 263.
 Pastillenpresse 282.
 Perhydrol 136.
 Perlenrohr 115.
 Phenol 214, 220.
 Phenolphthaleinlösung, 1%ig 187.
Phosphor, gravimetrisch 156.
 —, maßanalytisch 160.
 — (roter) 108.
 Phosphorsäure ($d = 1,7$) 240.
 —, m- 240, 255.
 Pipette, Auswasch- 110.
Platin 168.
 Platinkontaktstern 116.
 Platinoxid 263.
 Platintiegel, NEUBAUER- 144.
 Platinzylinder 62.
 Polarisationsapparat 302.
 Polarisationsrohre 302.
 Pyridin 198.

 Quarzkölbchen 137.
Quecksilber, elektrolytisch 179.

- Quecksilber*, gravimetrisch 179.
 Quecksilberacetat 108.
 Reduzierventil 21.
 Rehlederläppchen 52.
 Salpetersäure, halogenfrei 120.
 Salzsäure, n/100 186.
 Sauerstoff und Luft für CH 20.
 Schiffchen 59.
 Schläuche, Absorptions- 30.
 —, Alterung 22.
Schmelzpunkt 270.
Schwefel 142.
 —, gravimetrisch (im Perlenrohr) 147.
 — in der Bombe (nach CARIUS) 151.
 —, maßanalytisch 152.
 Schwefelsäure nach WENZEL 240.
 —, 1 n 254.
 —, 2 n 140, 254.
 Schwefelsäurehaltige Salpetersäure 157.
Siedepunkt 273.
- Silber* 168.
 — (Tressen oder Wolle) 40.
 Silberbichromat 135.
 Silbernitratlösung 122.
 —, alkoholisch 214.
Silizium 168.
S-Methyl 234.
 Sodalösung, halogenfrei 120.
 Soda-Salpetergemisch 157.
 Spektralphotometer 310.
 Stanniolhütchen 216.
 Stärkelösung 255.
Stickstoff, gasvolumetrisch 84.
 —, maßanalytisch 105.
 — und Quecksilber gleichzeitig 180.
 Stickstoffreinigung 197.
Strontium 169.
 Sulfatmolybdänreagens 156.
Sulphydrylgruppe 194.
 Tarieren 16.
 Thymolphthaleinlösung 187.
 Toluolsulfosäure, p- 240.
- Trockenblock (Regenerierungs-) 119.
 Trockenpistole 66.
 Trocknung, quantitativ 64, 66.
 Universalfüllung 41, 48.
 U-Rohr mit Blasenähler 26.
 —, Füllen 47.
 Verbrennungsöfen(Gas) 29.
 —, elektrisch 29.
 Verbrennungsrohr (CH) 26.
 —, Füllen 47.
 —, Stickstoff 93.
 —, —, Füllen 93.
 Waage, aperiodisch 6, 7.
 —, periodisch 1, 4.
 —, Ultra 8.
 Wägegläschen, Mikro- 129.
 — (Schweinchen) 66.
 Wägekapillare 61.
 —, Röhrchen mit Stiel 96.
 Wasserstoff, elektrolytisch 262.
Zinn 168.
 —, Folie 214.

Lehrbuch der Mikrochemie. Von Dr. phil. h. c., Dr.-Ing. e. h. **Friedrich Emich**, ord. Professor an der Technischen Hochschule Graz, w. Mitglied der Akademie der Wissenschaften Wien. Zweite, gänzlich umgearbeitete Auflage. Mit 83 Textabbildungen. XII, 274 Seiten. 1926. RM 14.85

Mikrochemisches Praktikum. Eine Anleitung zur Ausführung der wichtigsten mikrochemischen Handgriffe, Reaktionen und Bestimmungen mit Ausnahme der quantitativen organischen Mikroanalyse. Von Dr. phil. h. c., Dr.-Ing. e. h. **Friedrich Emich**, ord. Professor an der Technischen Hochschule Graz, w. Mitglied der Akademie der Wissenschaften Wien. Zweite Auflage. Mit einem Abschnitt über Tüpfelanalyse von Dr. Fritz Feigl, Privatdozent an der Universität Wien. Mit 83 Abbildungen. XII, 157 Seiten. 1931. RM 11.52

Die Maßanalyse. Von Dr. **I. M. Kolthoff**, o. Professor für Analytische Chemie an der Universität von Minnesota in Minneapolis, U.S.A. Unter Mitwirkung von Dr.-Ing. H. Menzel, a. o. Professor an der Technischen Hochschule Dresden.

Erster Teil: **Die theoretischen Grundlagen der Maßanalyse.** Zweite Auflage. Mit 20 Abbildungen. XIII, 277 Seiten. 1930. RM 12.42; gebunden RM 18.50

Zweiter Teil: **Die Praxis der Maßanalyse.** Zweite Auflage. Mit 21 Abbildungen. XI, 612 Seiten. 1931. RM 28.—; gebunden RM 29.40

Die kolorimetrische und potentiometrische pH-Bestimmung. Die Anfangsgründe der elektrometrischen Titrationsen. Von Dr. **I. M. Kolthoff**, o. Professor der Analytischen Chemie an der Universität von Minnesota in Minneapolis U.S.A. Autorisierte Übertragung ins Deutsche von Dipl.-Ing. Oskar Schmitt, Technische Hochschule Dresden. Mit 36 Abbildungen. IX, 146 Seiten. 1932. RM 9.60

Säure-Basen-Indicatoren. Ihre Anwendung bei der colorimetrischen Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration. Von Dr. **I. M. Kolthoff**, o. Professor der Analytischen Chemie an der Universität von Minnesota in Minneapolis, U.S.A. Unter Mitwirkung von Dr. Harry Fischgold, Berlin. Gleichzeitig vierte Auflage von „Der Gebrauch von Farbindicatoren“. Mit 26 Abbildungen und einer Tafel. XI, 416 Seiten. 1932. RM 18.60; gebunden RM 19.80

Lehrbuch der organisch-chemischen Methodik. Von Dr. **Hans Meyer**, o. ö. Prof. der Chemie an der Deutschen Universität in Prag. Erster Band: **Analyse und Konstitutionsermittlung organischer Verbindungen.** Fünfte, umgearbeitete Auflage. Mit 180 Abbildungen im Text. XX, 709 Seiten. 1931. RM 43.20; gebunden RM 45.90
Zweiter Band: **Nachweis und Bestimmung organischer Verbindungen.** Mit 11 Abbildungen. XII, 426 Seiten. 1933. RM 32.—; gebunden RM 35.—

Landolt-Börnstein, Physikalisch-Chemische Tabellen. Fünfte, umgearbeitete und vermehrte Auflage. Herausgegeben von Dr. **Walther A. Roth**, Professor an der Technischen Hochschule in Braunschweig, und Dr. **Karl Scheel**, Professor an der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt in Charlottenburg. Mit einem Bildnis. In zwei Bänden. XV, 784 Seiten und IV, 911 Seiten. 1923. Gebunden RM 95.40
Erster Ergänzungsband mit Generalregister. X, 919 Seiten. 1927. Gebunden RM 102.60
Zweiter Ergänzungsband.
1. Teil. VIII, 506 Seiten. 1931. Gebunden RM 67.50
2. Teil. XIV, 1201 Seiten. 1931. Gebunden RM 169.—
Dritter Ergänzungsband.
1. Teil. VIII, 734 Seiten. 1935. Gebunden RM 108.—
2. Teil. X, 1080 Seiten. 1935. Gebunden RM 162.—
3. Teil. Erscheint im Frühjahr 1936.

Ⓜ **Handbuch der Pflanzenanalyse.** Herausgegeben von Professor Dr. **Gustav Klein**, ehem. o. Professor an der Universität Wien, jetzt Leiter des Biologischen Laboratoriums Oppau der I.G. Farbenindustrie A.-G., Ludwigshafen a. Rh., ord. Honorarprofessor an der Universität Heidelberg. In 4 Bänden.

Erster Band: **Allgemeine Methoden der Pflanzenanalyse.** Mit 323 Abbildungen. XII, 627 Seiten. 1931. RM 66.—; gebunden RM 69.—

Zweiter Band: **Spezielle Analyse I. Anorganische Stoffe. Organische Stoffe I.** Mit 164 Abbildungen. XI, 973 Seiten. 1932. RM 96.—; gebunden RM 99.—

Dritter Band: **Spezielle Analyse II. Organische Stoffe II.** Mit 67 Abbildungen. XIX, 1613 Seiten. 1932. In 2 Teilen. Beide Teile zusammen RM 162.—; gebunden RM 168.—

Vierter Band: **Spezielle Analyse III. Organische Stoffe III. Besondere Methoden. Tabellen.** Mit 121 Abbildungen. XVIII, 1868 Seiten. 1933. In 2 Teilen. Beide Teile zusammen RM 190.—; gebunden RM 198.—
Ein ausführlicher Prospekt über das Handbuch steht zur Verfügung.

Chemie der organischen Farbstoffe. Von Professor Dr. **Fritz Mayer**. Dritte, umgearbeitete Auflage.

Erster Band: **Künstliche organische Farbstoffe.** Mit 5 Abbildungen. IV, 255 Seiten. 1934. RM 23.60; gebunden RM 24.80

Zweiter Band: **Natürliche organische Farbstoffe.** IV, 239 Seiten. 1935. RM 23.60; gebunden RM 24.80

Die hochmolekularen organischen Verbindungen.

Kautschuk und Cellulose. Von Dr. phil. **Hermann Staudinger**, o. Professor, Direktor des Chemischen Laboratoriums der Universität Freiburg i. Br. Mit 113 Abbildungen. XV, 540 Seiten. 1932. RM 49.60; gebunden RM 52.—

Die oxydativen Gärungen. Von **Konrad Bernhauer**, Privatdozent an der Deutschen Universität in Prag, Leiter der Biochemischen Abteilung des Chemischen Laboratoriums. VIII, 196 Seiten. 1932. RM 16.80

Grundzüge der Chemie und Biochemie der Zuckerarten. Von **K. Bernhauer**, Privatdozent an der Deutschen Universität in Prag und Leiter der Biochemischen Abteilung des Chem. Laboratoriums. Mit 4 Abbildungen. XI, 365 Seiten. 1933. RM 32.—; gebunden RM 33.80

Tabellen der Zucker und ihrer Derivate. Von **Hans Vogel**, Ing. Chem., Assistent an der Universität Genf, und **Alfred Georg**, Dr. ès. sc., Assistent und Privatdozent an der Universität Genf. XI, 663 Seiten. 1931. RM 108.—; gebunden RM 113.40

Untersuchungen über Enzyme. Unter Mitwirkung zahlreicher Mitarbeiter herausgegeben von **Richard Willstätter**. In zwei Bänden. Mit 183 Abbildungen.
Erster Band: XVI, 860 Seiten. 1928. Zweiter Band: XI, 915 Seiten. 1928. Beide Bände werden nur zusammen abgegeben. RM 111.60

Ⓜ = Verlag von Julius Springer/Wien.

Zu beziehen durch jede Buchhandlung.