

Substanzen leicht Sauerstoff abgeben. Praktisch zeigt sich, daß keines der Präparate geeignet ist, die Schwierigkeiten bei der Dumas-Bestimmung zu beheben.

Bei Anwendung geringer Mengen von Kaliumchlorat oder Kaliumbichromat ist die völlige Verbrennung der Substanz nicht gewährleistet; die Werte werden höchstens um einige Zehntelprozente erhöht. Gibt man ausreichende Mengen dieser Präparate zu, so erhält man bedeutend erhöhte Stickstoffwerte, welche jedoch bei den einzelnen Analysen um mehrere Prozente schwanken. Da Substanzen, die sich mit Kupferoxyd allein richtig verbrennen lassen, bei Zusatz von Kaliumchlorat oder Kaliumbichromat erhöhte Stickstoffwerte ergeben, ist anzunehmen, daß entweder eine quantitative Zurückhaltung des Sauerstoffes im Bereiche der glühenden Kupferschicht nicht erfolgt oder bei schwer verbrennbaren Stoffen, die den Sauerstoff verbrauchen (vor allem bei Anwendung von Bichromat) sich reichlich Kohlenoxyd bildet, welches durch die Kupferoxydschicht nicht mehr vollkommen oxydiert wird und in das Azotometer gelangt. Auf den Zusatz von Sauerstoff abgebenden Substanzen wird man besser verzichten.

In zweifelhaften Fällen empfiehlt es sich, die Resultate nach der Dumasmethode durch eine Bestimmung nach Kjeldahl zu überprüfen.

## Mikro-Stickstoffbestimmung, Prinzip Kjeldahl, nach F. Pregl.

Die Mikro-Kjeldahl-Bestimmung weist gegenüber der Makromethode keine wesentlichen Abweichungen auf. Die gewogene Substanz bzw. gemessene Flüssigkeit wird mit 1 ccm konzentrierter Schwefelsäure so lange gekocht, bis das organische Material vollkommen zerstört ist. Der Stickstoff wird in Form von Ammoniumsulfat gebunden. Nach Alkalisieren der Lösung wird das Ammoniak mit Wasserdampf übergetrieben und in vorgelegter  $n/100$ -Säure aufgefangen.

Die ersten Versuche der Stickstoffbestimmungen nach Kjeldahl auf mikroanalytischem Wege wurden von F. Pilch<sup>1)</sup> durchgeführt. F. Pregl hat die Methode von neuem aufgegriffen und ausgearbeitet. Parnas und Wagner<sup>2)</sup> haben die Apparatur

<sup>1)</sup> Monatshefte 32, 26 (1911).

<sup>2)</sup> Biochem. Ztschr. 125, 253 (1921).

weitgehendst vereinfacht, so daß sie ungemein leicht zu bedienen ist.

In Substanzen mit Nitro-, Nitroso- und Azostickstoff kann ohne vorangehende Reduktion der Stickstoffgehalt nach dieser Methode nicht quantitativ bestimmt werden. Nach Untersuchungen von Adalbert Elek und Harry Sobotka<sup>1)</sup> gelingt die Reduktion dieser Gruppen und somit auch die richtige Bestimmung des Stickstoffgehaltes durch Zusatz von Glucose, welche zuerst von Asboth<sup>2)</sup> als Reduktionsmittel verwendete. Für die Mikrobestimmung werden 3 bis 10 mg Substanz, 50 bis 100 mg Glucose, 1 g Kaliumsulfat, 1 kleines Kristall Kupfersulfat und 3 ccm konzentrierte Schwefelsäure im Zersetzungskölbchen erhitzt.

### Erforderliche Reagentien.

1. Reine konzentrierte Schwefelsäure zum Zerstören der Substanz.

2. Ein Gemisch von drei Teilen gepulvertem Kupfersulfat und einem Teil Kaliumsulfat als katalytisch wirkender Zusatz zur Schwefelsäure. Beide Präparate müssen von größter Reinheit sein.

3. 30%ige Natronlauge, welche 5% Natriumthiosulfat enthält. Das Thiosulfat hat den Zweck, die bei Veraschungen unter Zusatz von Quecksilber gebildeten Aminoquecksilberverbindungen zu zerlegen.

4. Genau gestellte Lauge und Säure. Es kann Salzsäure oder Schwefelsäure verwendet werden. Man nimmt entweder n/100 oder n/50 Lösungen (s. S. 176).

### Zerstörung der organischen Substanz.

Die Zerstörung der organischen Substanz erfolgt in einem Kölbchen aus Jenaerglas, dessen Kugel einen Durchmesser von rund 3 cm hat. Der Hals ist 16 cm lang und hat einen Durchmesser von rund 1½ cm. Das Kölbchen soll nicht zu dünnwandig sein, damit es beim Stoßen der Flüssigkeit nicht zerspringt.

**Einwaage.** Die Einwaage der Substanz (2 bis 4 mg) kann verschiedenartig erfolgen:

1. Man wiegt die Substanz im Mikrowägegläschen ein und überleert sie direkt in den Zersetzungskolben analog dem Vorgang bei der Mikro-Dumas-Bestimmung (s. S. 66). Diese Methode ist zweckdienlich bei hygroskopischen Substanzen und auch

<sup>1)</sup> Journal of American Chemical Society 48, 501 (1926).

<sup>2)</sup> C. 17, 161 (1886).

bei solchen, welche sich zu einer haltbaren Pastille pressen lassen (s. S. 195) und in dieser Form zur Wägung gelangen. Weniger gut dagegen ist diese Methode bei staubfeinem oder klebrigem Material, da dieses am Hals des Kölbchens hängen bleibt und mit 1 ccm konzentrierter Schwefelsäure nicht quantitativ hinabgespült werden kann.

2. Durchführung der Einwaage in einem Mikroporzellanschiffchen (Abb. 20), welches man mit der eingewogenen Substanz in den horizontal liegenden Hals des Kölbchens schiebt bis es in die Kugel gleitet. Man bringt nun das Kölbchen in senkrechte Lage, klopft mit dem Finger an der Kugel bis das Schiffchen umstürzt und die Substanz auf den Boden zu liegen kommt. Bei hygroskopischen Substanzen stellt man das Schiffchen während der Wägung in ein geschlossenes Wägeröhrchen.



Abb. 20.

3. Mit großem Vorteil kann man nicht hygroskopische Substanzen mit Hilfe des von H. Lieb und G. Krainick<sup>1)</sup> beschriebenen Wägeröhrchens in den Zersetzungskolben einfüllen. Das Wägeröhrchen, in Abb. 21 wiedergegeben, besitzt einen 12 cm langen Stiel und kann wie ein Absorptionsapparat auf die Haken der linken Waagschale gelegt werden. Es wird in horizontaler Lage in den Hals des getrockneten Zersetzungskolbens eingeführt, dann durch Aufrichten der Inhalt in die Kugel entleert und das Röhrchen zurückgewogen.



Abb. 21.

4. Zur Bestimmung von Flüssigkeiten werden dieselben in Kapillaren<sup>2)</sup> eingewogen, diese in das Kölbchen geworfen und dort am besten mittels eines Glasstabes zertrümmert. Handelt es sich um Flüssigkeiten mit geringem Stickstoffgehalt, so bedient man sich dazu einer Präzisions-Auswaschpipette. Diese werden für jeden Fassungsraum über 0,1 ccm geliefert und besitzen ober der Strichmarke einen erweiterten Schaft. Nach der Entleerung der Flüssigkeit wird die Pipette durch den Schaft mit Wasser nachgespült; eventuell läßt man auch die Schwefelsäure durch die Pipette fließen, um sie sicher quantitativ auszuspülen.

**Zersetzung.** In das Zersetzungskölbchen mit der eingewogenen Substanz gibt man 1 ccm konzentrierte Schwefelsäure und eine Messerspitze eines Gemisches von drei Teilen Kupfersulfat und

<sup>1)</sup> l. c.

<sup>2)</sup> Über Herstellung von Kapillaren s. S. 41. Das Einbringen von Kaliumchlorat entfällt.

einem Teil Kaliumsulfat. Es empfiehlt sich, den Hals des Kölbchens innen kurz mit Wasser abzuspritzen, ehe mit dem Erhitzen begonnen wird. Das Kölbchen wird mit einer kleinen Flamme bis zum Sieden der Schwefelsäure und Entweichen von Schwefeltrioxyddämpfen erhitzt. Am besten wird dies auf einem

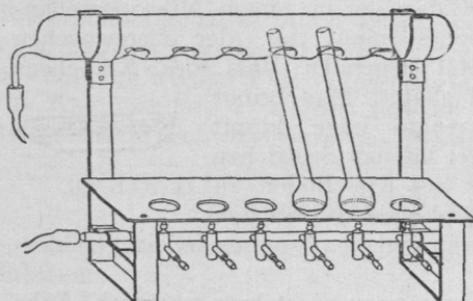


Abb. 22.

dazu passenden Gestell für Serienbestimmungen ausgeführt (s. Abb. 22). Das Kölbchen liegt frei auf der Öffnung über dem Brenner, mit dem oberen Teil des Halses in der Absaugvorrichtung aufliegend. Die Absaugvorrichtung ist mit der Wasserstrahlpumpe verbunden.

Die Verkohlung der Substanz tritt rasch ein; man kocht so lange, bis die Lösung farblos geworden ist. Dieser Punkt zeigt die abgeschlossene Zersetzung der Substanz an. Aus Sicherheitsgründen läßt man die Schwefelsäure weiterkochen, ungefähr ebenso lange, als zur Zerstörung der Substanz notwendig war. Die Zersetzung kann man beschleunigen, wenn man zur heißen Schwefelsäure 1 bis 2 Tropfen reinstes, säurefreies Perhydrol (Merck) zusetzt. Nötigenfalls wiederholt man nach einiger Zeit den Zusatz von Perhydrol. Tropenperhydrol ist stickstoffhaltig, darf daher nicht verwendet werden (s. S. 201).

### Die Destillationsapparatur.

Die Destillation des Ammoniaks wird heute allgemein in der von Parnas-Wagner<sup>1)</sup> modifizierten Apparatur ausgeführt. Die Apparatur ist in Abb. 23 im Aufriß wiedergegeben. Sie besteht aus 4 Teilen: 1. der Wasserdampfentwickler, 2. der Rezipient, 3. der Destillierkolben, 4. der Kühler und die Vorlage. Die Apparate sind miteinander durch Gummischläuche verbunden, nur Destillierkolben und Kühler schließen Rohr an Rohr und werden durch einen dickwandigen Druckschlauch in ihrer Lage gehalten.

Der Wasserdampfentwickler ist ein Rundkolben von 1 Liter Fassungsraum. Auf dem Boden des Kolbens gibt man etwas

<sup>1)</sup> l. c.

Sand oder Bimssteinstücke, um das Wasser in gleichmäßigem Sieden zu erhalten.

Der Wasserdampf tritt in den Rezipienten seitlich ein und strömt durch das oben angesetzte Glasrohr weiter zum Destillierkolben. Der untere Teil des Rezipienten ist verjüngt. Über das angesetzte Glasrohr ist ein Gummischlauch mit Quetschhahn

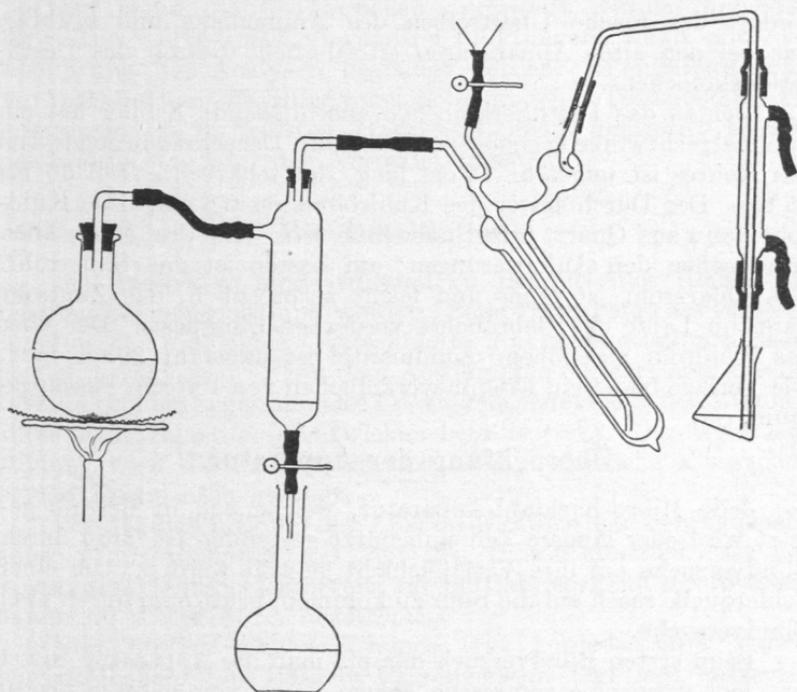


Abb. 23.

gezogen, welcher den Abschluß nach unten bildet. Der Rezipient hat einen Durchmesser von 5 bis 6 cm und eine Länge von 20 bis 25 cm.

Der Destillierkolben ist von zylindrischer Form, in seinem unteren Teil etwas erweitert. Die Gesamtlänge ist 25 bis 30 cm; das obere Ende ist kugelförmig. Diese Kugel hat einen Durchmesser von 4 bis 5 cm. Sie ist durch ein seitlich angesetztes Glasrohr mit einer zweiten Kugel von gleicher Größe verbunden, welche mit ihrer angesetzten Röhre die Verbindung zum Kühler herstellt. Die beiden Kugeln haben lediglich den Zweck, das Übersteigen von Schaum zu verhindern. Das Einleitungsrohr des Destillierkolbens reicht bis auf den Boden desselben und bildet

an seinem unteren Ende ein Knie. Das aus dem Kolben herausragende Stück hat eine Abzweigung, auf welcher ein Gummischlauch mit Quetschhahn und Trichter angesetzt ist. Durch diesen Trichter werden die Lösungen in den Kolben eingefüllt. Über den ganzen zylindrischen Teil des Destillierkolbens ist ein Glasmantel gezogen, welcher bis zur kugelförmigen Erweiterung reicht. Der Zwischenraum ist evakuiert. Diese Wärmeisolierung fördert das rasche Übertreiben des Ammoniaks und erübrigt das bei den alten Apparaturen erforderliche Heizen des Destillationskölbchens.

Der an das Destillierkölbchen anschließende Kühler hat ein zweimal rechtwinkelig gebogenes Kühlrohr. Der schräg liegende Teil des Rohres ist ungefähr 15 cm lang, der senkrechte Teil 30 bis 35 cm. Der Durchmesser des Kühlrohres ist 0,6 cm. Das Kühlrohr kann aus Quarz, Silber oder Zinn sein. Alle drei Materialien entsprechen den Anforderungen; am besten ist das Silberrohr. Das Quarzrohr ist teuer und leicht zerbrechlich, das Zinnrohr kann im Laufe des Gebrauches verderben (Zinnpest). Der über das Kühlrohr geschobene Kühlmantel ist ungefähr 20 cm lang. Die Vorlage bildet ein Erlenmeyerkölbchen von 100 ccm Fassungsraum.

### Überprüfung der Apparatur.

Jede Mikro-Kjeldahl-Apparatur, welche neu in Betrieb gesetzt wird oder längere Zeit unbenutzt gestanden ist, muß durch Blindversuche auf ihre Verlässlichkeit geprüft werden. Um einer Fehlerquelle rasch auf die Spur zu kommen, prüft man durch zwei Blindversuche.

Beim ersten Blindversuch dämpft man die Apparatur zuerst aus, legt dann eine gemessene Menge Säure vor, leitet 5 bis 10 Minuten Wasserdampf durch die Apparatur und titriert die Säure zurück. Ergibt sich hier ein Verlust an Säure, so ist entweder der Kühler mangelhaft (z. B. Zinnpest bei Verwendung von Zinnkühlern) oder das zur Dampfentwicklung benützte Wasser ist unrein.

Beim zweiten Blindversuch gibt man in das Zersetzungskölbchen 1 ccm konzentrierte Schwefelsäure, 2 bis 3 Messerspitzen des Gemisches von Kupfersulfat und Kaliumsulfat, erhitzt zum Kochen, verdünnt die abgekühlte Lösung mit Wasser und überleert sie durch den Trichter in das Destillationskölbchen. Das Zersetzungskölbchen wird einmal mit Wasser nachgespült. Dann gibt man 7 ccm der 30%igen Kalilauge zu und beginnt, sobald man  $n/100$  Säure vorgelegt hat, mit dem Durchleiten des Wasserdampfes. Nach 5 bis 7 Minuten nimmt man das vorgelegte Kölbchen vom Kühler, spritzt letzteren außen ab und titriert die

vorgelegte Säure mit Methylrot als Indikator bis zur kanariengelben Färbung. War der erste Blindversuch negativ, der zweite Blindversuch dagegen positiv, so kann folgende Fehlerquelle in Betracht kommen: 1. Unreine Schwefelsäure. 2. Unreines Kupfersulfat. 3. Unreine Lauge. Von diesen drei Fehlerquellen ist die Störung durch unreines Kupfersulfat am häufigsten; oft bildet auch die Schwefelsäure die Ursache des Fehlresultates.

Erst wenn die Fehlerquellen aufgeklärt wurden und die Apparatur vollkommen einwandfrei funktioniert, kann mit der Ausführung von Analysen begonnen werden. Es empfiehlt sich, im Anschluß an die Blindversuche eine reine Testsubstanz zu analysieren (z. B. reinsten Harnstoff); man überprüft hiemit gleichzeitig den Titer der Normallösungen.

### Die Destillation.

Die Apparatur muß jedesmal zu Beginn einer Reihe von Destillationen ausgedämpft werden. Beim Durchleiten des Wasserdampfes sind die beiden Quetschhähne am Trichter und am Rezipienten geschlossen. Nach dem Ausdämpfen entleert man die im Destillierkolben angesammelte Flüssigkeit, indem man den Brenner unter dem Wasserdampfentwickler beiseite stellt. Durch die Abkühlung wird die im Destillationskolben befindliche Flüssigkeit in den Rezipienten gesaugt.

Vor der Beschickung der Apparatur öffnet man den Quetschhahn am Rezipienten und läßt den Inhalt ablaufen. Ist der Wasserdampfentwickler bereits im Betrieb, so kann der Wasserdampf an dieser Stelle ausströmen.

Nun nimmt man ein reines, gut ausgedämpftes Erlenmeyerkölbchen von 100 ccm Fassungsraum und legt entweder 10 ccm  $n/100$  Säure oder 5 ccm  $n/50$  Säure vor. Das Ende des Kühlers soll in die Säure eintauchen, eventuell stellt man das Kölbchen schräg. Der Säure wird mittels einer Kapillare etwas Methylrot zugefügt.

Die im Zersetzungskölbchen befindliche, inzwischen erkaltete Schwefelsäure wird mit 1 bis 2 ccm Wasser verdünnt und nach dem Abkühlen durch den Trichter in das Destillierkölbchen überleert. Das Zersetzungskölbchen wird nun wiederholt mit *wenig Wasser* ausgespritzt und die Waschwässer dem Kolbeninhalt zugefügt. Man soll drei- bis viermal nachwaschen (beim Überleeren vollkommen abtropfen lassen), jedoch höchstens 10 ccm Waschflüssigkeit brauchen. Schließlich läßt man durch den Trichter ungefähr 7 bis 8 ccm der 30%igen Natronlauge zufließen und schließt den Quetschhahn.

Ist der Wasserdampfentwickler noch nicht in Tätigkeit, so heizt man jetzt kräftig an, wartet bis der Dampf durch die untere Öffnung des Rezipienten ausströmt, überzeugt sich noch einmal, daß das Kühlwasser gut fließt und schließt dann den Quetschhahn des Rezipienten. Der Dampf nimmt nun den Weg durch den Destillierkolben. Sobald der Kolbeninhalt zum Sieden erhitzt ist und der Dampf in den Kühler weiterströmt, beginnt das Übertreiben von Ammoniak, welches bereits nach 3 Minuten quantitativ erfolgt ist. Der Vorsicht halber läßt man 4 bis 5 Minuten destillieren. Dann senkt man das Vorlagekölbchen so weit, daß das Kühlerende einige Zentimeter über der Salzsäure steht, destilliert noch 1 Minute, spritzt dann das Ende des Kühlrohres außen ab und entfernt die Vorlage.

Die vorgelegte Salzsäure wird vor der Titration aufgeköcht und dann bis zum kanariengelben Farbton titriert (s. S. 181). Sollte während der Destillation die Farbe der vorgelegten Säure von Rot auf Gelb umschlagen, so wurde zu wenig Säure vorgelegt, die Bestimmung ist zu verwerfen. Über die Bestimmung der Säure auf jodometrischem Wege siehe S. 83.

Der Brenner des Dampfentwicklers wird nun beiseite gestellt; durch die Abkühlung wird der Kolbeninhalt in den Rezipienten zurückgesaugt. Man kann anschließend den Destillierkolben auswaschen, oder sogleich mit der nächsten Bestimmung beginnen.

Zur Berechnung der Analyse subtrahiert man von der vorgelegten Säuremenge die zur Neutralisation derselben verbrauchte Lauge. Die Differenz ergibt den Gehalt an Ammoniak.

1 ccm n/100 Säure entspricht 0,14 mg N	log. 14638
1 ccm n/50 Säure entspricht 0,28 mg N	log. 44741.

Je nach der angewandten Normallösung addiert man zum vorstehend angeführten Logarithmus den Logarithmus der gefundenen Differenz und 1 — Logarithmus Substanzeinwaage.

### **Erfahrungen aus der Praxis.**

Der wesentlichste Punkt bei der Mikro-Kjeldahl-Bestimmung ist die Zerstörung der organischen Substanz. Die Verkohlung derselben tritt im allgemeinen rasch ein; das weitere Verbrennen der Kohle kann jedoch verschieden lang dauern und ist vom Charakter der Substanz abhängig. Die Zerstörung der Kohle kann sowohl innerhalb weniger Minuten oder auch erst nach mehreren Stunden beendet sein. Durch Zusatz von 1 bis 2 Tropfen reinem Perhydrol zur heißen Säure wird die Verbrennung

begünstigt. Bei Eiweißpräparaten gibt man an Stelle von Kupfersulfat ein Tröpfchen Quecksilber in das Zersetzungskölbchen.

Es gibt auch Präparate, die sich nach dem üblichen Verfahren nicht ganz aufschließen lassen, selbst wenn man das Kochen mit der konzentrierten Schwefelsäure 1 bis 2 Tage fortsetzt oder sonst beschleunigende Mittel wie Zusatz von Perhydrol, Quecksilber, Phosphorpentoxyd usw. anwendet. Ein typisches Beispiel für solche Fälle bilden die Histone. Bei solchen Präparaten wurde beobachtet, daß selbst nach 2 Tage langem Kochen mit konzentrierter Schwefelsäure und Anwendung von Perhydrol noch nicht der ganze Stickstoffgehalt erfaßt wurde, indes nach zweitägiger Hydrolyse des Präparates mit kochender Salzsäure bei der Kjeldahl-Bestimmung des gesamten Hydrolysates der Stickstoffgehalt um über 1% gesteigert werden konnte und dem erwarteten Werte näher kam.

Im allgemeinen kann man sagen, daß das lang fortgesetzte Kochen mit konz. Schwefelsäure keinen Vorteil bringt, es genügt, wenn die zur Zerstörung der Substanz erforderliche Zeit verdoppelt wird. Dagegen ist der Zusatz von Glucose von ausgezeichneter Wirkung; durch die Reduktion der Analysensubstanz wird der Widerstand gegen die heiße Schwefelsäure gebrochen. Schon ein geringer Zusatz von Glucose bewirkt bei schwer zersetzlichen Stoffen eine Erhöhung des gefundenen Stickstoffgehaltes und es hat den Anschein, daß nach den eingangs erwähnten Reduktionsverfahren v. A. Elek und H. Sobotka (s. S. 76) nicht nur Substanzen mit Nitro- oder Azostickstoff reduziert, sondern überhaupt alle schwer zerstörbaren Stoffe besser zerlegt werden. Über die Grenzen der Anwendbarkeit dieses Verfahrens sind derzeit noch Untersuchungen im Gange. Bei widerstandsfähigen Substanzen wird sich die Veraschung derselben nach diesem Verfahren unbedingt empfehlen (s. S. 201).

Eine Verfeinerung der Methodik wird durch die jodometrische Bestimmung<sup>1)</sup> der Säure ermöglicht. Die Durchführung geschieht in der Weise, daß man 10 ccm n/100 Säure vorlegt (ohne Indikator), nach der Destillation die Säure zur Vertreibung der Kohlensäure aufkocht und nach dem Abkühlen einige Kubikzentimeter 5%iger Kaliumjodidlösung und ungefähr 1 ccm einer 4%igen Kaliumjodatlösung zufügt (s. S. 181). Nach gründlichem Umschütteln läßt man 5 Minuten zugedeckt stehen und titriert dann das ausgeschiedene Jod mit n/100 Thiosulfatlösung zurück. Von der vorgelegten n/100 Säure subtrahiert man die verbrauchte Menge n/100 Natriumthiosulfat, die Differenz wird, wie früher

<sup>1)</sup> Ivar Bang, Methoden zur Mikrobestimmung einiger Blutbestandteile. J. F. Bergmann, Wiesbaden 1916.

beschrieben, für die Berechnung des Stickstoffgehaltes eingesetzt. Die jodometrische Methode gibt zwar keine besseren Resultate als die azidimetrische Bestimmung, hat jedoch den Vorzug, daß man bei sehr kleinen Ammoniakmengen mit verdünnterem Normallösungen ( $n/200$ ) arbeiten kann.

*Die jodometrische Methode darf nicht angewendet werden, wenn zur Zersetzung der organischen Substanz Wasserperoxyd verwendet wurde.* In solchen Fällen beobachtet man regelmäßig einen zu geringen Verbrauch an Natriumthiosulfatlösung bzw. zu hohe Stickstoffwerte. Der Zusatz von Wasserstoffperoxyd zur heißen konzentrierten Schwefelsäure führt zweifellos zur sofortigen Zerstörung des Wasserstoffperoxydes, bewirkt jedoch gleichzeitig die Umsetzung eines geringen Teiles der Schwefelsäure zu Persäuren, welche beim Verdünnen und Alkalisieren unter Rückbildung von Wasserstoffperoxyd zerfallen. Bei der Destillation gelangt das Wasserstoffperoxyd in die Vorlage und stört die jodometrische Bestimmung.

## Die quantitative Bestimmung der Halogene.

Für die quantitative Bestimmung der Halogene stehen mehrere Methoden zur Verfügung: Die Mikromodifikation der Methode nach Carius von Pregl, die Halogenbestimmung im Perlenrohr nach Pregl, die Bestimmung von Chlor und Brom durch nasse Verbrennung nach M. J. Zacherl und H. G. Krainick und die Jodbestimmung nach Th. Leipert.

Unter diesen Methoden ist die Mikro-Carius-Bestimmung an erster Stelle zu nennen. Sie bedarf der einfachsten Apparatur, ist leicht und bequem durchzuführen und gibt fast regelmäßig gute Resultate. Es ist selten, daß eine Halogenbestimmung nach Carius versagt. Von dieser Methode wird man hauptsächlich bei der Bestimmung von Chlor und Brom Gebrauch machen. Es kann selbstverständlich auch Jod nach dieser Methode bestimmt werden, doch wird man für Jodbestimmungen der un- gemein einfachen und äußerst genauen maßanalytischen Methode von Th. Leipert den Vorzug geben.

Die Bestimmung der Halogene im Perlenrohr nach Pregl bietet gegenüber der Carius-Methode keinen Vorteil. Die Methode erfordert eine absolut halogenfreie Sodalösung und halogenfreie Natriumbisulfatlösung, deren Darstellung sehr zeitraubend ist und oft, so weit es die Bisulfatlösung anbelangt, nicht