

## ZUR MIKROTITRATION DER SEHR SCHWACHEN BASEN.

Von

**J. MIKA,**

Sopron (Ungarn).

(Eingelangt am 2. Oktober 1936.)

Es ist eine bekannte Tatsache, daß man die sehr schwachen Basen mit Hilfe der Farbindikation neutralisationsanalytisch unmittelbar nicht bestimmen kann. Neutralisiert man nämlich eine solche mit einer starken Säure, so entsteht anstatt der sehr schwach dissoziierten Base ein stark hydrolisiertes Salz. Die Probe wird folglich mit fortschreitender Titration immer stärker gepuffert, immer größere Mengen der Maßflüssigkeit sind notwendig, um die gleiche Änderung der Wasserstoffionenkonzentration hervorzurufen. Im Äquivalenzpunkte können sogar mehrere Prozente der mit der Probe äquivalenten Säuremenge keinen solchen Unterschied des Wasserstoffionenexponenten hervorrufen, daß dies in Anwesenheit auch eines geeigneten Indikators wahrnehmbar sei. Wohl kann man am Beginn der Neutralisation eine starke Farbänderung beobachten. Diese wird desto größer, je weniger die reine Probe gepuffert, also je schwächer die gelöste Base ist. Die beschriebene Erscheinung wird bei den so genannten Verdrängungstitrationen analytisch verwertet. Die Reaktion von diesen ist nämlich im Vergleich zur Neutralisation umgekehrt. Bei diesen Bestimmungen wird das Salz einer sehr schwachen Base mit einer starken Säure im Laufe der Titration durch die alkalische Maßflüssigkeit in freie Base verwandelt. Theoretische Erwägungen belehren<sup>1</sup>, daß man sogar einen Titrationsfehler von höchstens 0,1% auch bei diesen Mikrobestimmungen erwarten kann, wenn die Dissoziationskonstante der schwachen Base kleiner ist als  $K = 10^{-8}$ .

Es lag der Gedanke nahe, die untitrierbaren sehr schwachen Basen maßanalytisch in solcher Weise zu bestimmen, daß man sie vorher mit überschüssiger Menge einer starken Säure in Salz ver-

<sup>1</sup> Vergl. J. MIKA, Mitt. d. berg- u. hüttenmännischen Abt. an d. kgl. ung. Hochschule f. Berg- u. Forstwesen in Sopron 6, 227 (1934).

wandelt und nach Entfernen des Säureüberschusses die Lösung des Reaktionsproduktes azidimetrisch titriert.

Am einfachsten läßt sich der Gedanke verwirklichen, wenn man die Probe vor der Titration mit einer flüchtigen starken Säure, z. B. mit Salzsäure, eindampft. Die makrochemische Anwendung dieser Methode wäre vielleicht etwas schwerfällig, zeitraubend. Bei den kleinen Lösungsmengen der Mikroproben verursacht sie aber keine ernste Schwierigkeit und keinen großen Zeitverlust. Natürlich können in solcher Weise nur jene sehr schwachen Basen bestimmt werden, die, mit Salzsäure eingedampft, ein formelrechtes und nicht flüchtiges Salz bilden. Im entgegengesetzten Falle könnte man eventuell das Salz, z. B., mit Alkohol ausfällen.

Experimentell wird die Bestimmung bedeutend vereinfacht, wenn auch das Eindampfen der Probe selbst in dem Titrationsgefäß erfolgt. Man erspart dadurch den Lösungsrückstand in ein anderes Gefäß zu übertragen und somit auch eine unvorteilhafte Verdünnung derselben. Es wäre aber zu befürchten, daß das gläserne Titrationsgefäß beim Erwärmen der Flüssigkeit Alkali abgibt, welches die Probe störend verunreinigt; dies ist aber bei entsprechender Vorsicht zu vermeiden.

Wie Versuche zeigen, kann man auch bei mikro-neutralisationsanalytischen Bestimmungen nicht basisch reagierende Lösungen in Glasgefäßen eindampfen, wenn diese aus Jenaer Fiolaxglas hergestellt und vor dem ersten Gebrauch sorgfältig ausgedämpft sind. Wird z. B. in solchen Probierröhrchen doppeltdestilliertes Wasser eingedampft und der „Rückstand“ mit wenig Wasser aufgenommen, so besitzt die Probe auch nach längerem Stehen denselben Wasserstoffionenexponenten, wie das ursprüngliche Wasser.

Bei den erwähnten Versuchen kamen die bei den Mikrobestimmungen als Titrationsgefäße gebräuchlichen Probierröhrchen mit 14 mm innerem Durchmesser und flachem Boden zur Verwendung, die vorher mit Wasserdampf eine Viertelstunde behandelt, dann im Luftstrom vollständig getrocknet, schließlich mit Permanganatschwefelsäure und Wasser gereinigt wurden<sup>2</sup>. Die Gefäße waren aus dem mit schwarzen Streifen bezeichneten Jenaer Fiolaxglas hergestellt.

Doppelt destilliertes Wasser: Erst wurde ein mit Ätzkalk enthärtetes, mit Kaliumpermanganat versetztes, vor der Destillation mit Phosphorsäure schwach angesäuertes Leitungswasser destilliert und dann das mittels Kalkwasser eben

<sup>2</sup> Vergl. W. OSTWALD und R. LUTHER, Hand- und Hilfsbuch zur Ausführung physikochemischer Messungen, 4. Aufl., S. 512 (1925).

basisch gemachte Destillat zum zweitenmal abdestilliert<sup>3</sup>. Die Destillationsapparate waren vollständig aus Glas, für die zweite Destillation aus Jenaer Geräteglas. Gegen Siedeverzug kamen einseitig zugeschmolzene, dünnwandige Glaskapillaren zur Verwendung. Die Destillationskolben wurden elektrisch geheizt. Die ganze Apparatur stand in einer Abzugsnische, ständig gelüftet durch frische (aus dem Freien angesaugte) Luft. Zum Aufbewahren des doppeltdestillierten Wassers dienten gründlich ausgedämpfte Kolben aus Jenaer Geräteglas. Diese Standgefäße wurden mit Hilfe von auf den Kolbenhals gestülpten, mit Gummistopfen gedichteten Trinkgläsern verschlossen, damit in das Wasser sowohl beim Aufbewahren wie auch beim Ausschütten keine Verunreinigung gelange. Das in solcher Weise gewonnene und aufbewahrte Wasser besitzt auch im Gleichgewicht mit der Luftkohensäure eine spezifische Leitfähigkeit von höchstens  $1 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ .

Die Proben wurden mit Hilfe eines Wasserbades unter Draufblasen eines Luftstromes zur Trockne eingedampft<sup>4</sup>. Der durch ein Wasserstrahlgebläse gelieferte Luftstrom wurde aus dem Freien eingesaugt, in EHMANN'schen Waschflaschen mit Schwefelsäure, dann zweifach mit konzentrierter Kalilauge und mit Wasser gewaschen, schließlich noch durch einen Wattebausch geleitet, um die etwa mitgerissenen Reagensteilchen sicher zurückzuhalten.

Als Mikrowasserbad bewährte sich die in Abbildung 1 dargestellte Vorrichtung. Das eigentliche Wasserbad ist aus Kupfer gefertigt. Oben sind zwei breite Glasröhren befestigt. In diese werden die Probierröhrchen mit Hilfe von aus Glasstäben gefertigten, mit Stiel versehenen Ringen eingehängt. Zwei U-förmig gebogene, ausgezogene Jenaer Geräteglasröhren, die mit Federklappen an das Wasserbad beweglich befestigt sind, besorgen die Zuführung des Luftstromes. Der längere Schenkel der Glasröhre ist an einer Stelle verengt (Sicherung des Wattebausches). Um die leichte Beweglichkeit der Glasröhren zu gewährleisten, erfolgte die Zuleitung der Luft durch lange Gummischläuche, welche mit je einem Schraubenquetschhahn versehen waren. Am zweckmäßigsten wird das Wasserbad mit destilliertem Wasser gespeist. Besitzt die Vorratsflasche einen Inhalt von 2 Liter, so reicht eine Füllung mehrere Tage aus. Das kürzere Rohr der Vorratsflasche regelt den Wasserstand des Wasserbades. Senkt sich der Wasserspiegel, so tritt Luft in die Vorratsflasche ein und Wasser fließt nach. Man beachte, daß der Wassergehalt des Wasserbades nicht zu klein sei, damit beim Zufluß des kalten Wassers das Sieden nicht auf längere Zeit unterbrochen wird. Da die Verbrennungsgase eines Gasbrenners die Proben eventuell verunreinigen könnten, empfiehlt es sich, zum Erwärmen des Wasserbades eine elektrische Heizplatte zu verwenden, am besten eine solche, die man an das Bunsenstativ leicht befestigen kann. Sind sämtliche Teile des beschriebenen Wasserbades auf einem Gestell befestigt, so ist die Anordnung sehr handlich. Die dargestellte Versuchsanordnung ist zum gleichzeitigen Eindamp-

<sup>3</sup> Vergl. F. KOHLRAUSCH und L. HOLBORN, Das Leitvermögen der Elektrolyte, 2. Aufl., S. 114 (1916).

<sup>4</sup> Vergl. F. EMICH, Lehrbuch der Mikrochemie, II. Aufl., Berlin 1926, S. 31; F. EMICH, Mikrochemisches Praktikum, II. Aufl., Berlin 1931, S. 12.

fen von zwei Proben geeignet. Wird nur ein Reagensgläschen erwärmt, so bedecke man den freien Platz z. B. mit einem Tiegeldeckel oder Uhrglas.

Bei den Versuchen wurden immer etwa 10 cm doppelt destilliertes Wasser in den Titrationsgefäßen zur Trockne eingedampft, und dann mit genau 5 cm Wasser aufgenommen. Nach Zusatz von 0,050 cm 0,02% iger Methylrotlösung wurde die Farbe der Proben mit der einer Blindprobe verglichen. Nach Aus-

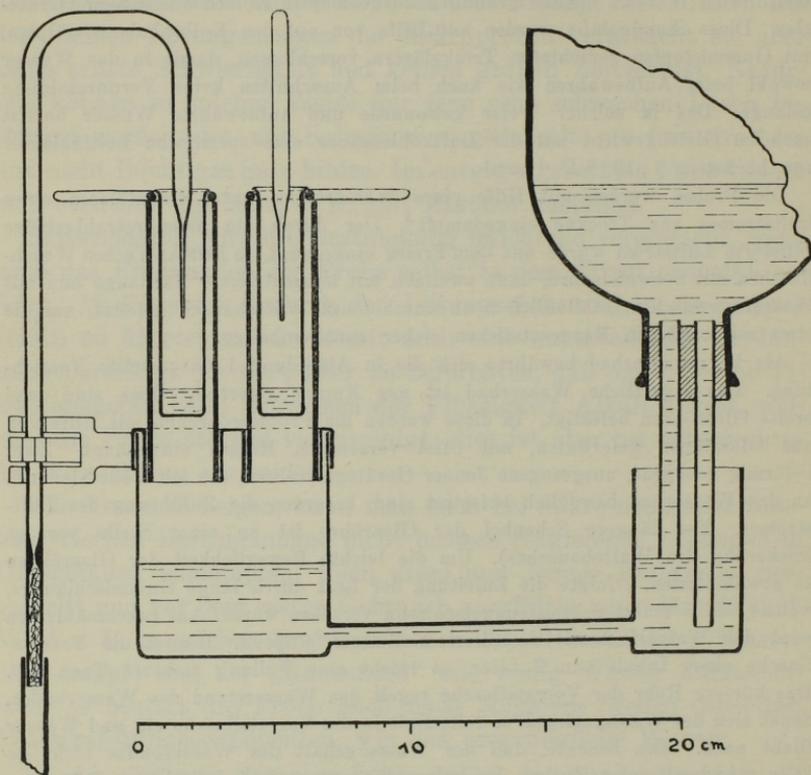


Abb. 1.

waschen der benutzten Titrationsgefäße, wurde der Versuch wiederholt. Auch bei fünfmaligem Gebrauch derselben Titrationsgefäße, konnte man, auch nach längerem Stehen, keinen Farbunterschied zwischen den Proben und der Vergleichslösung wahrnehmen. Es sei bemerkt, daß man beim Gebrauch der zum Farbenvergleich benutzten Versuchsanordnung (welche übrigens mit der bei den Mikrotitrationen benutzen<sup>5</sup> vollkommen gleich ist) den, einem  $p_H$ -Unterschied von 0,05 entsprechenden Farbunterschied sicher feststellen kann<sup>6</sup>.

<sup>5</sup> Siehe J. MIKA, Mikrochemie 10, 384 (1931/32).

<sup>6</sup> J. MIKA, Mikrochemie 9, 151 (1931).

Da grundsätzlich nichts im Wege steht, die sehr schwachen Basen in der oben beschriebenen Weise zu bestimmen, wurde die Methode an Glykokoll erprobt. Das Glykokoll ist bekanntlich amphoter. Seine Dissoziationskonstante als Base ist recht klein, sie besitzt den Wert <sup>7</sup> von etwa  $K = 2 \cdot 10^{-12}$ . Es bildet mit Salzsäure eine wohl definierte Verbindung <sup>8</sup>, es ist chemisch (gegen Oxydation durch Luftsauerstoff <sup>9</sup> usw.) genügend widerstandsfähig <sup>10</sup>. Das Glykokoll ist ferner nicht hygroskopisch und kann daher im einwandfreien Zustande aufbewahrt bzw. eingewogen werden. Da schon im Handel ein entsprechend reines Präparat zu erhalten ist, erschien seine Verwendung für solche Versuche zweckmäßig.

Schwierigkeiten ergaben sich aus dem Umstande, daß das Glykokoll mit Salzsäure mehrere Verbindungen bildet <sup>11</sup>, und es unbekannt war, welche derselben entsteht, wenn einige Milligramm Glykokoll in Anwesenheit eines Salzsäureüberschusses in einem (mit Hilfe eines kohlendioxidfreien Luftstromes gut gelüfteten Probierröhrchen) am Wasserbad zur Trockne eingedampft wird. Dies konnte durch Vorversuche nicht entschieden werden. Die Ergebnisse solcher Versuche sind in Tabelle 1 zusammengefaßt, und zwar sind neben den eingewogenen Mengen des Glykokolls auch die Mol-Verhältnisse der Salzsäure zu Glykokoll angegeben. Auffallend ist, daß die Resultate der beiden ersten Versuchsreihen ziem-

<sup>7</sup> K. WINKELBLECH, Ztschr. physik. Chem. **36**, 587 (1901); L. MICHAELIS und P. RONA, Biochem. Ztschr. **49**, 248 (1913); DERNBY, C. r. du Lab. Carlsberg **11**, 265 (1916); N. BJERRUM, Ztschr. physikal. Chem. **104**, 147 (1923); L. J. HARRIS, Proc. Royal Soc. **95**, 440 (1923); E. STIASNY und H. SCOTTI, B. **63**, 2977 (1930).

<sup>8</sup> Siehe z. B. BEILSTEIN-PRAGER-JACOBSOHN, Handbuch der organischen Chemie, IV. Aufl., Bd. 4, S. 341 (1922); in der neueren Literatur z. B. D. WILDER, BANCROFT und C. E. BARNETT, Journ. physic. Chem. **34**, 449 und 753 (1933); R. ZEYNEK und S. KITTEL, Med. Klinik **29**, 1313 (1933) durch C. **1933**, II, 2972.

<sup>9</sup> Mit Sonnenlicht bestrahlt entsteht zwar eine Oxydation (siehe D. GANASINI, Giorn. Farm. Chim. **61**, 439 (1912); C. C. PALIT und N. R. DHAR, Journ. physic. Chem. **32**, 1263 (1928), aber man konnte es nicht nachweisen, daß das diffuse Zimmerlicht die Resultate der vorliegenden Versuche beeinflusst.

<sup>10</sup> Auch nach Kochen mit Schwefelsäure- oder Natronlaugelösung kann man keine Verminderung des Stickstoffgehaltes nachweisen! (Siehe E. ABDERHALDEN und E. SCHWAB, Ztschr. physiol. Chem. **136**, 219 (1924).

<sup>11</sup> Siehe z. B. BEILSTEIN, a. a. O.

lich genau um den Wert von 0,667 schwanken. Dies würde bedeuten, daß eine noch unbekannte Verbindung von 3 Molekülen Glykokoll und 2 Molekülen Salzsäure, also  $(C_2H_5O_2N)_3 \cdot 2 HCl$  entsteht. Diese Annahme erfährt durch die Angaben von E. STIASNY und H. SCOTTI<sup>12</sup> über den Verlauf der Potentialkurve bei der Glykokollneutralisation mit Salzsäure eine weitere Stütze. Man findet nämlich bei einer dem Mol-Verhältnis der Salzsäure zu Glykokoll von 2:3 entsprechenden Stelle dieser Kurve einen mindestens so deutlichen Knick, wie bei der dem Verhältnis von 1:1. (Merkwürdig ist, daß man den letzteren mit der Existenz des Monochlorhydrat in Verbindung brachte und den ersteren Fall unberücksichtigt ließ.)

Die Resultate der ersten zwei Versuchsreihen scheinen mehr ein Zufall zu sein. Aber auch aus den übrigen Versuchsreihen geht durchaus nicht hervor, daß die Zusammensetzung des Verdampfungsrückstandes mit der einer einheitlichen Verbindung, desto weniger mit der des Triglykokolldichlorhydrates übereinstimmt. Die Versuchsergebnisse in der dritten und vierten Versuchsreihe ergaben höhere Mittelwerte. Dieses Ergebnis wurde auch durch einstündiges Weitererwärmen der Trockenrückstände auf dem Wasserbade bei einem Luftunterdruck von 60 Hg-cm nicht verändert (siehe die Versuchsreihe 5). In diesem Falle wird nachweisbar Wasser abgegeben, indes aber der relative Salzsäuregehalt der Proben kaum kleiner wird; auch auf diese Weise wird der erwünschte Wert von 0,667 nicht erhalten. Hier sei bemerkt, daß die bei gewöhnlichem Druck auf dem Wasserbad eingedampften Proben weiße, opake Massen sind, dagegen sind sie nach dem Trocknen im Vakuum im heißen Zustand ganz durchsichtig, anscheinend geschmolzen; beim Abkühlen scheiden sich eisblumenartige Kristalle aus. Weitere Proben der letzten Versuchsreihe wurden im Dunkeln eingedampft, das Resultat wird hierdurch nicht verändert. Schließlich wurde der Schmelzpunkt der Verdampfungsrückstände bestimmt. Die gefundenen, schon korrigierten Werte sind die folgenden:

163      161,5      161      162      161,5° C,

also im Mittel:  $162 \pm 0,3^{\circ}$  C. Die Schmelzpunkte der bekannten

<sup>12</sup> A. a. O.

Glykokollsalzsäureverbindungen sind wesentlich höher<sup>13</sup>. Dies spricht ebenfalls dafür, daß keine reine, einheitliche Substanz vorliegt. Die Titration der beiden ersten, zur Schmelzpunktbestimmung benützten Proben ergab, daß die Mol-Verhältnisse der Salzsäure/Glykokoll 0,813 bzw. 0,831 waren. Von den übrigen Proben wurde der Schmelzpunkt noch einmal bestimmt. Es ergaben sich die korrigierten Werte von

160            161            160° C.

Der Schmelzpunkt liegt also tiefer, woraus sich schließen läßt, daß sich die Substanz beim Erwärmen zersetzt. Dies bestätigt auch die Beobachtung, daß die Proben im auffallenden Licht olivgrün, im durchfallenden braun erscheinen, wenn man sie etwa eine Stunde lang im Ölbad bei etwa 150° C erhitzt.

Tabelle 1.

1.		2.		3.		4.		5.		6.	
Versuchsreihe		Versuchsreihe		Versuchsreihe		Versuchsreihe		Versuchsreihe		Versuchsreihe	
Einwäge mg	Molver- hältnis	Einwäge mg	Molver- hältnis	Einwäge mg	Molver- hältnis	Einwäge mg	Molver- hältnis	Einwäge mg	Molver- hältnis	Einwäge mg	Molver- hältnis
2,28	0,662	8,67	0,709	8,35	0,728	12,73	0,756	10,10	0,672	10,91	0,766
2,40	0,674	7,60	0,671	8,75	0,713	10,68	0,769	10,68	0,804	11,43	0,718
5,72	0,656	4,85	0,640	7,86	0,730	9,55	0,872	12,20	0,714	10,07	0,746
5,63	0,674	7,50	0,665	7,20	0,858	8,43	0,726	10,33	0,746	8,76	0,663
6,28	0,663	8,61	0,701			10,89	0,735	11,37	0,775		
		7,08	0,686		Mittel = 0,76	10,90	0,746	8,48	0,878		Mittel = 0,72
	Mittel = 0,665 ± 0,004	4,75	0,588		± 0,03	11,96	0,768	11,39	0,991		± 0,02
		6,61	0,663					9,35	0,790		
			Mittel = 0,67 ± 0,01				Mittel = 0,77 ± 0,02	6,79	0,751		
									Mittel = 0,79 ± 0,03		

Zu den obigen Versuchen kam ein „Glykokoll nach SÖRENSEN“, Präparat von C. A. F. KAHLBAUM zur Verwendung. Es wurden von diesem etwa 0,6 g

<sup>13</sup> Das  $C_2H_5O_2N.HCl$  besitzt nach Angabe von R. G. FARGHER, Journ. Chem. Soc. London **117**, 668 (1920), C. III, 457 (1920), einen korrigierten Schmelzpunkt von 182° C. An gleicher Stelle ist zu finden, daß der Schmelzpunkt des  $(C_2H_5O_2N)_2 \cdot 2HCl$  bei 189° C ist. Dagegen geben E. ABDERHALDEN und H. SICKEL, Ztschr. physiol. Chem. **135**, 29 (1924), C. 1924, II, 173 den Wert von 178° C an.

in eine Mikrowägebürette<sup>14</sup> eingewogen und in etwa 50 ccm doppeltdestilliertem Wasser aufgelöst. Nach Bestimmung des Lösungsgewichtes wurde die Lösung unterteilt. Die Genauigkeiten der Wägungen geben die Sicherheit, daß die Mengen des zu jedem einzelnen Versuch eingewogenen Glykokolls mit einem mittleren Fehler von etwa 0,04% gegeben waren. (In der Tabelle 1 sind die Werte nur abgerundet mitgeteilt.) Um einen Irrtum sicher zu vermeiden, wurde zu jeder Versuchsreihe eine neue Glykokoll-Lösung hergestellt und diese während der Versuche im Dunkel aufbewahrt. Die gebrauchte Salzsäure war ungefähr 0,1 n. Diese wurde durch entsprechendes Verdünnen eines mit Destillation gewonnenen, in einer Ampulle aus Jenaer Geräteglas zugeschmolzen aufbewahrten konstant siedenden Salzsäuregemisches bereitet.

Bei jedem der obigen Versuche wurde die eingewogene Glykokoll-Lösung in einem ausgedämpften, 14 mm breiten Mikrotitrationsgefäß mit etwa 2 ccm der obigen Salzsäure versetzt, wobei sorgfältig beachtet wurde, daß die eventuell an der Gefäßwand haftenden Tröpfchen der Glykokoll-Lösung durch die Salzsäure abgespült werden. Die Proben wurden hiernach auf dem vorher schon beschriebenen Mikrowasserbad unter Draufblasen von kohlendioxidfreier Luft zur Trockne eingedampft. Um die freie Salzsäure sicher zu entfernen, wurden die Trockenrückstände etwa eine halbe Stunde lang auf dem Wasserbad weiter erwärmt, in wenig doppeltdestilliertem Wasser gelöst, aufs neue eingedampft und wiederum eine halbe Stunde lang getrocknet. Bei der Versuchsreihe 5 wurde das Trocknen noch eine Stunde lang im Vakuum fortgesetzt. Zu diesem Zwecke wurde eine mit dem Titrationsgefäß gleich breite, oben mit dünnem, gebogenem Rohr versehene, aus einer gebrochenen Pipette gefertigte Glashaube benützt, welche mit einem Stück Gummischlauch Glas an Glas an die Mündung des Probierröhrchens befestigt war. Die Vorrichtung wurde mit einer Wasserstrahl-Luftpumpe evakuiert und am Wasserbade erwärmt.

Die eingedampften Proben wurden mit etwa 1 ccm doppeltdestilliertem Wasser aufgenommen, mit 0,050 ccm 0,02% iger Methylrot-Lösung versetzt und unter lebhaftem Durchrühren mit kohlendioxidfreier Luft mit einer etwa 0,01 n Kalziumhydroxyd-Lösung titriert. Die Titration wurde beendet, wenn die Farbe der Probe und die der aus 4,25 ccm 0,1 molarer Zitronensäure, 5,75 ccm 0,2 molarem, sekundärem Natriumphosphat, 0,050 ccm 0,02% iger Methylrot-Lösung bestehenden Vergleichslösung, axial betrachtet, eben gleich waren. Bei der Berechnung wurde für jeden Kubikzentimeter des Titrationsendvolumens eine Menge von 0,0006 g von dem Maßlösungsverbrauch als Indikationskorrektur in Abzug gebracht.

Die Bestimmung des Schmelzpunktes erfolgte unmittelbar in den Titrationsgefäßen<sup>15</sup>. Damit die Proben dabei nicht unnötig erhitzt werden, war die Temperatur des Paraffinölbades zu Beginn der Bestimmung immer etwa 150° C.

Nach dem Mißlingen der titrimetrischen Vorversuche blieb nichts anderes übrig, als das thermische Verhalten der beim Eindampfen

<sup>14</sup> Siehe J. MIKA, Ztschr. analyt. Chem. **78**, 287 (1929), ferner Mikrochemie **10**, 384 (1931/32).

<sup>15</sup> Siehe z. B. F. EMICH, Mikrochemisches Praktikum, I. Aufl., S. 138 (1924).

der Glykokoll-Salzsäurelösung entstehenden Substanz eingehend zu untersuchen.

Zu diesem Zwecke wurde zuerst etwa 3 g Glykokoll mit überschüssiger Salzsäure versetzt und die Lösung in einem Porzellanschälchen auf einem elektrisch erhitzten Wasserbade eingedampft. Der stark nach Salzsäure riechende Rückstand wurde etwas zerrieben und in einem elektrischen Trockenschrank bei etwa 98° C solange erwärmt, bis der Salzsäuregeruch verschwand. Dies dauerte vier Stunden lang. Ein Teil des weißen Pulvers wurde in einem gutschließenden Wägegläschen weiter erwärmt, damit man die thermische Zersetzung der Substanz gravimetrisch verfolgen kann. Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind in Tabelle 2 zusammengefaßt. Im anderen Teil der Probe wurde das Mol-Verhältnis der Salzsäure zu Glykokoll und der Schmelzpunkt bestimmt. Das gleiche geschah nach der thermischen Untersuchung. Die gefundenen Molverhältnisse vor, bzw. nach dem Erwärmen waren

1,028 bzw. 0,987.

Die entsprechenden, korrigierten Schmelzpunkte sind:

176° C            162° C.

Aus diesen Daten geht hervor, daß der Trockenrückstand der in der Porzellanschale eingedampften Probe Glykokollmonochlorhydrat, also  $C_2H_5O_2N \cdot HCl$  ist. Vor dem Erwärmen enthielt aber dies noch etwas freie Salzsäure. Ohne ein konstantes Gewicht zu erhalten, ging der Salzsäuregehalt des Präparates durch das Erwärmen über den Sollwert zurück, und zwar von 33,6 auf 32,3%. Diesem Unterschied von 1,3% entspricht aber eine Gewichtsabnahme von 2,7% (siehe Tabelle 2). Ein Zeichen, daß nicht nur die Salzsäure entweicht, sondern daß auch andere chemische Vorgänge stattfinden. Dies bestätigt auch der Umstand, daß die Farbe des Präparates durch das Erwärmen gelblich wurde. Laut der Tabelle 2 zersetzt sich aber das Präparat praktisch nicht, wenn die Temperatur 80° C nicht überschreitet. Bei 100° C beträgt die stündliche Gewichtsabnahme etwa 0,04%. Natürlich geht der Vorgang umso rascher, je höher die Temperatur ist. Im Gegensatz zu einer anderen Behauptung<sup>16</sup> geht aus dem Versuch

<sup>16</sup> R. G. FARGHER, Journ. Chem. Soc. London **117**, 668 (1920).

deutlich hervor, daß das Glykokollmonochlorhydrat nicht hygroskopisch ist <sup>16a</sup>. Erfahrungsgemäß löst es sich dabei sehr leicht.

Tabelle 2.

Dauer des Erwärmens h	Temperatur °C	Proben- gewicht g	Gewichtsverlust		Stündliche Gewichts- abnahme %
			g	%	
Eingewogen :		2,2829			
2	99	2,2807	0,0022	0,097	0,05
2	100	2,2795	0,0012	0,053	0,03
2 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	100	2,2779	0,0016	0,070	0,03
20	18 <sup>1</sup>	2,2779	0,0000	0,000	0,00
2	98	2,2763	0,0016	0,070	0,03
2 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	96	2,2742	0,0021	0,092	0,04
3	109	2,2692	0,0050	0,219	0,07
3	111	2,2639	0,0053	0,232	0,08
3	76	2,2638	0,0001	0,000	0,00
3	101	2,2601	0,0037	0,162	0,05
3	85	2,2592	0,0009	0,039	0,01
16	82	2,2556	0,0036	0,158	0,01
6	77	2,2551	0,0005	0,022	0,00
3	105	2,2508	0,0043	0,188	0,06
3	137	2,2208	0,0300	1,315	0,44

Die Ergebnisse der obigen Untersuchung machen es leicht verständlich, daß es unmöglich war, mit Eindampfen auf dem Wasserbad ein befriedigendes Resultat zu erhalten. Man muß dies bei einer tieferen Temperatur, höchstens bei 80° C, durchführen. Zur Beschleunigung ist es zweckmäßig, die Proben bei vermindertem Luftdruck einzutrocknen. Bei der Mikro-Arbeitsweise läßt sich dies verhältnismäßig einfach durchführen. Eine Schwierigkeit verursacht nur, daß man bei quantitativen Bestimmungen sorgfältig beachten muß, daß die Proben im Laufe dieser Operation nicht bis zum Sieden erwärmt werden. Wenn man aber bestrebt ist, nach Möglichkeit rasch zum Ziele zu gelangen, so darf die Temperatur der Probe vom Siedepunkt dennoch nicht wesentlich entfernt sein. Um beiden Forderungen zu genügen, muß nicht nur für eine gleichmäßige, die Temperaturkonstanz sichernde Erwärmung, sondern auch für die entsprechende Regelung des Luftdruckes gesorgt wer-

<sup>16a</sup> Die Probe stand während dieser Zeit offen in dem Wägegehäuse.

den. Dies erreicht man mit der in Abbildung 2 dargestellten Vorrichtung, deren Teile ein aus Jenaer Duranglas gefertigtes, mit Rückflußkühler versehenes Spiritusbad, eine Glashaube, ein als Vorlage benutztes Fraktionierkölbchen und eine zur Regelung des Luftunterdruckes entsprechend dimensionierte Glaskapillare sind. Die Probe wird nicht unmittelbar durch das siedende Alkohol-

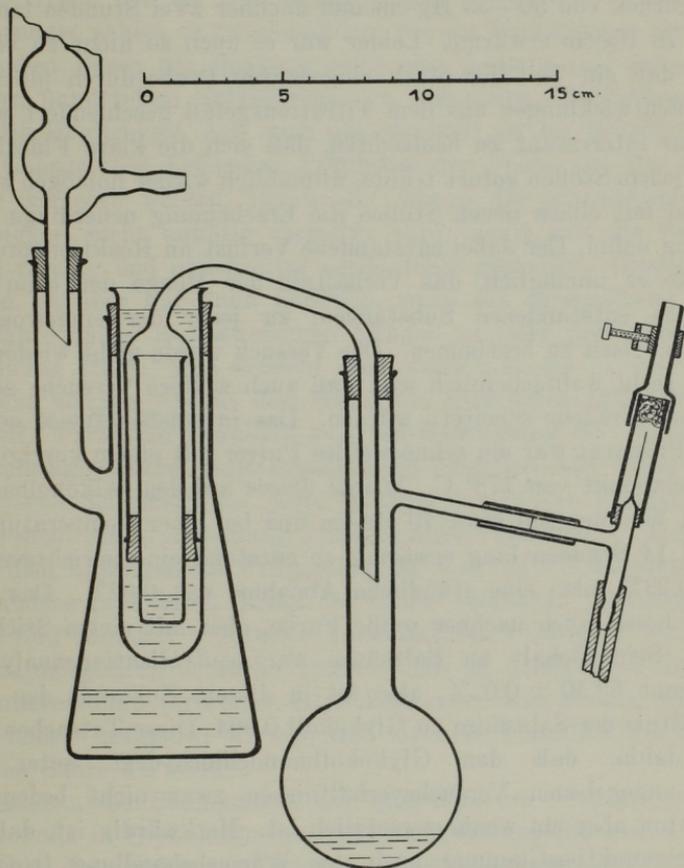


Abb. 2.

Wassergemisch erwärmt, sondern die Glycerinfüllung des breiten Reagensglases überträgt die Wärme. Hierdurch wird die Vorrichtung sehr handlich, man kann das an den Titrationsgefäßen hafende Glycerin durch einfaches Abspülen leicht entfernen.

Um unnötige Arbeit zu vermeiden, schien es sicherheitshalber zweckmäßig, das Verhalten des Glykokollmonochlorhydrates beim Eindampfen seiner Lösung im Vakuum bei 80° C zu untersuchen. Zu diesem Zwecke wurde etwa 0,6 g Glykokoll in einem Mikro-Titrationsgefäß mit überschüssiger Salzsäure versetzt und in der oben beschriebenen Vorrichtung zuerst drei Stunden lang bei einem Unterdruck von 50—55 Hg-cm und nachher zwei Stunden lang bei etwa 70 Hg-cm erwärmt. Leider war es auch so nicht zu verhindern, daß ein Teil der stark eingeeengten Probe durch plötzliche Dampfentwicklungen aus dem Titrationsgefäß geschleudert werde. Es war interessant zu beobachten, daß sich die klare Flüssigkeit nach jedem Stoßen sofort trübte, allmählich wieder homogen wurde, worauf mit einem neuen Stoßen die Erscheinung neuerdings ihren Anfang nahm. Der dabei entstandene Verlust an Reaktionsprodukt machte es unmöglich, das Verhältnis der Menge der beim Eindampfen entstandenen Substanzen, zu jener der eingewogenen, gravimetrisch zu bestimmen. Der Versuch wurde nicht wiederholt, da es recht wahrscheinlich war, daß auch weitere Versuche an der gleichen Ursache scheitern würden. Das in solcher Weise gewonnene Präparat war ein schneeweißes Pulver mit einem korrigierten Schmelzpunkt von 178° C. Wurde dieses auf dem Alkoholbad bei einem Vakuum von etwa 70 Hg-cm und bei einer Temperatur von 83° C 14 Stunden lang erwärmt, so entstand ein Gewichtsverlust von 0,23%, also eine stündliche Abnahme von 0,02%. Das Präparat besaß auch nachher weiße Farbe, aber mit einem Stich ins Rosa. Sein Gehalt an Salzsäure war neutralisationsanalytisch bestimmt  $32,50 \pm 0,02\%$ , also ist in diesem Zustande das Mol-Verhältnis der Salzsäure zu Glykokoll 0,994. Diese Tatsachen deuten dahin, daß das Glykokollmonochlorhydrat unter den oben angegebenen Versuchsverhältnissen zwar nicht bedeutend, immerhin aber ein wenig zersetzlich ist. Merkwürdig ist, daß die Schmelzpunktbestimmung nach der Wärmebehandlung trotzdem einen höheren Wert ergab, und zwar 180° C.

Zu den zuletzt beschriebenen zwei Versuchen wurde eine Salzsäure benützt, die durch Sättigen des doppeldestillierten Wassers mit Salzsäuregas immer frisch bereitet war. Das Salzsäuregas wurde aus einer mit etwas Ferrosulfat versetzten, konzentrierten Salzsäurelösung mit Hilfe von konzentrierter Schwefel-

säure entwickelt<sup>17</sup>. Es kamen dabei nur mit „für analytische Zwecke“ bezeichnete Präparate von C. A. F. KAHLBAUM zur Verwendung. Das benutzte Glykokoll war ein von der gleichen Firma hergestelltes, mit „Glykokoll nach SÖRENSEN“ bezeichnetes Präparat.

Die Bestimmung des Salzsäuregehaltes geschah in der auf Seite 321 schon beschriebenen Weise. Der Schmelzpunkt wurde mit Hilfe der bekannten Glas-kapillaren-Methode<sup>18</sup> durch parallele Proben bestimmt.

Auf Grund der bei den vorangehenden Versuchen gewonnenen Erfahrungen schien es zweckmäßiger, bei der Bestimmung der sehr schwachen Basen als Reagens nicht eine Lösung von Salzsäure, sondern unmittelbar Salzsäuregas zu verwenden. Dadurch ergibt sich die Möglichkeit, daß auch die eventuell an der Wandung des Titrationsgefäßes haftenden Tröpfchen der Probe mit der Säure sicher versetzt werden, ferner die Menge der einzudampfenden Flüssigkeit nicht unnötig vermehrt wird, somit sich die Bestimmung rascher und gleichzeitig verlässlicher gestaltet. Dieses Verfahren ist aber nur dann handlich, wenn die entsprechend reine Salzsäure immer in notwendigen Mengen zu jeder Zeit gleich zur Verfügung steht. Man erreicht dies, wenn man sie in einer Vorrichtung von der Art der dem bekannten KIPP'schen Apparate entwickelt. Praktisch bewährte sich die Herstellung des Gases aus zusammengereßten Ammoniumchlorid-Pastillen mit Hilfe konzentrierter Schwefelsäure. Zum Sättigen der Proben mit der Salzsäure dient die in Abbildung 3 dargestellte Vorrichtung. Wird die nach dem Einsetzen des Titrationsgefäßes in der Vorrichtung etwa vorhandene Luft durch Öffnen der Hähne verdrängt, so genügt ein etwa fünf Minuten währendes Verweilen der Proben in der Salzsäureatmosphäre; Versuche zeigten, daß in dieser Zeit die mit Bromthymolblau versetzten Glykokollproben von etwa 1 ccm Volumen immer orangerot werden, daß sie also bezüglich der absorbierten Säure 4 n werden<sup>19</sup>.

Nachdem die Bedingungen zur quantitativen Überführung des Glykokolls in Glykokollmonochlorhydrat festgestellt waren, mußten noch die günstigsten Titrationsverhältnisse der Glykokollsalzsäure festgestellt werden.

Das Reaktionsprodukt der Mikrotitration vom Glykokollmono-

<sup>17</sup> Siehe z. B. L. VANINO, Präparative Chemie, III. Aufl. Bd. I, S. 40 (1925).

<sup>18</sup> Siehe z. B. F. EMICH, Lehrbuch der Mikrochemie, II. Aufl., S. 48 (1926).

<sup>19</sup> Siehe I. M. KOLTHOFF, Säure-Basen-Indicatoren, IV. Aufl., S. 126 (1932).

chlorhydrat mit 0,01 n-Kalziumhydroxyd-Maßflüssigkeit<sup>20</sup> ist eine Lösung, die ungefähr 0,01 molar an Glykokoll und dabei 0,005 molar an Kalziumchlorid ist. Eine solche Lösung besitzt einen Wasserstoffionenexponenten, der in dem Umwandlungsgebiet des Methylrots liegt. Man erhält demgemäß bei den Mikrotitrationen der Glykokollsäure die günstigste Indikation durch 0,050 ccm 0,02% ige Methylrotlösung<sup>21</sup>.

Bekanntlich muß man bei den neutralisationsanalytischen Titrationen zur Bestimmung des richtigen Titrationsendpunktes eine Vergleichslösung anwenden, wenn man auf die Analysengenauigkeit etwas Wert legt. Dies gilt besonders für die Mikrobestimmungen. Sorgfältig durchgeführte Versuche ergaben, daß es recht zweckmäßig ist, bei den Mikrotitrationen der Glykokollsäure eine Lösung zu verwenden, die aus 4,25 ccm 0,1 molarer Zitronensäure, 5,75 ccm 0,2 molarem, sekundärem Natriumphosphat und 0,050 ccm 0,02% iger Methylrotlösung besteht. Diese Vergleichslösung besitzt eine Wasserstoffionenkonzentration, die mit jener der genau bis zum Äquivalenzpunkte titrierten Mikroproben der Glykokollsäure fast gleich ist. Man kann den kleinen Unterschied mit Hilfe einer entsprechenden Indikationskorrektur ausgleichen. Um den zahlenmäßigen Wert der Indikationskorrektur zu bestimmen, muß man eine, dem jeweiligen Maßflüssigkeitsverbrauch entsprechende, mit 0,050 ccm 0,02% iger Methylrotlösung versehene Menge der aus reinsten Präparaten bereiteten, 0,01 Gramm Glykokoll und 0,005 Gramm Kalziumchlorid pro 1000 ccm haltigen Lösung mit der, dem Titrationsanfangsvolum gleicher Menge Wasser versetzen und nach Entfernung der gelösten Kohlensäure mittels eines kohlendioxidfreien Luftstromes mit einer 0,01 n-Salzsäure bis zum Farbton der Vergleichslösung titrieren. Diese Methode geht keinesfalls auf Kosten der einfachen, raschen Bestimmung des Äquivalenzpunktes, wenn man die Größe der Indikationskorrektur für verschiedene Titrationsverhältnisse ein für allemal feststellt. Dies ist besonders einfach, wenn das Volum der Proben vor den Titrationen stets gleich ist. Die für das Titrationsanfangsvolum von 1 ccm geltenden Indikationskorrekturen sind in Tabelle 3 zusammengefaßt. Wie daraus ersichtlich ist, beträgt der zahlen-

<sup>20</sup> Vgl. J. MIKA, Mikrochemie 10, 384 (1931/32).

<sup>21</sup> Vgl. J. MIKA, Mikrochemie 9, 143 (1931).

mäßige Wert für jeden Kubikzentimeter des Titrationsendvolums — 0,0006 g 0,01 n-Maßflüssigkeit.

Tabelle 3.

Titrations-Endvolum. ccm	Verbrauchte 0,01 n. HCl. g	Korrektur je 1 ccm Probenvolum. g
3,4	0,002	0,0006
6,0	0,003	0,0005
7,6	0,005	0,0007
7,6	0,004	0,0005
9,0	0,006	0,0007
		Mittel = 0,0006
		± 0,00004

Bei den obigen Indikationskorrekturbestimmungen kamen Präparate von C. A. F. KAHLBAUM zur Verwendung, und zwar die mit den Bezeichnungen „Glykokoll nach SÖRENSEN“ bzw. „Calciumchlorid kryst. zur Analyse mit Garantieschein“ versehen waren. Zum Lösen wurde ein in der vorher schon beschriebenen Weise frisch bereitetes, doppeltdestilliertes Wasser gebraucht. Sämtliche benutzte Gefäße waren aus Jenaer Geräteglas hergestellt und vor dem Gebrauch gründlich ausgedampft. Die während der Versuche aufbewahrte Lösung wurde mit Hilfe eines auf den Kolbenhals gestülpten, mit Gummistopfen gedichteten Glases vor äußeren Einwirkungen geschützt. Die Proben wurden durch etwa eine  $\frac{1}{4}$  Stunde währendes Lüften mit einem kohlendioxidfreien Luftstrom von der gelösten Kohlensäure befreit. Dies ist notwendig, weil bei den Titrationen die Proben mit einem kohlendioxidfreien Luftstrom gerührt werden. Den Luftstrom lieferte ein Wasserstrahlgebläse. Die Luft wurde aus dem Freien angesaugt und in der beim Eindampfen der Proben auf dem Wasserbade beschriebenen Weise gereinigt.

Zur Herstellung der Vergleichslösung wurden ein „Natriumphosphat nach SÖRENSEN“, Präparat von C. A. F. KAHLBAUM und „Acidum citricum albiss. cryst. pro analysi“ von E. MERCK verwendet. Die Zitronensäurelösung war zur Konservierung gegen Mikroorganismen mit wenig feingepulvertem Quecksilberjodid versetzt<sup>22</sup>. Die Methylrot-Indikatorlösung wurde durch Lösen von 0,0200 g des feingepulverten Präparates „KAHLBAUM, Indikator zur Bestimmung der Wasserstoff-Ionenkonzentration“ in 100,0 ccm Alkohl bereitet. Der dabei benutzte Alkohol war aus einem mit gebranntem Marmor und mit fein gepulvertem Kaliumpermanganat versetzten, technischen Alkohol durch Destillation gewonnen<sup>23</sup>.

<sup>22</sup> Vgl. J. MIKA, Ztschr. analyt. Chem. **86**, 58 (1931), ferner Mitt. d. berg- u. hüttenmänn. Abt. an d. Kgl. ung. Palatin-Joseph-Universität für technische und Wirtschaftswissenschaften, **7**, 102 (1935).

<sup>23</sup> Siehe L. VANINO, Präparative Chemie, II. Aufl., Bd. 2, S. 31 (1923).

Nachdem auch die Titrationsbedingungen der Glykokollsalzsäure festgestellt waren, stand der Erprobung der Methode nichts mehr im Wege. Zu diesem Zwecke wurden Glykokoll-Lösungen von genau bekanntem Gehalt mit Salzsäuregas in der beschriebenen Weise gesättigt und bei Siedetemperatur des reinen Alkohols im Vakuum

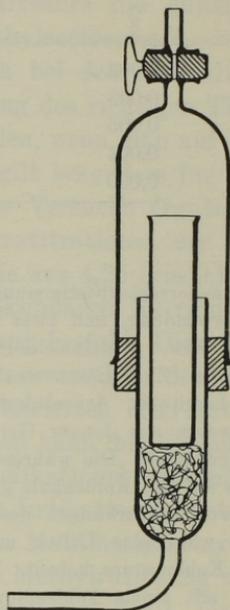


Abb. 3.

eingedampft. Das Erwärmen wurde nach dem Eintrocknen der Proben noch etwa eine Viertelstunde lang fortgesetzt. Der Rückstand wurde mit 1 ccm doppeltdestilliertem Wasser aufgenommen und mit auf Kaliumbijiiodat frisch eingestellter<sup>24</sup> 0,01 n-Kalziumhydroxydlösung titriert. Die in solcher Weise gewonnenen Resultate sind in Tabelle 4 zusammengestellt. Wie ersichtlich, sind die Ergebnisse durchwegs zu hoch. Es blieb also überschüssige Salzsäure zurück. Um diese zu entfernen, wurden die mit Wasser aufgenommenen Proben nochmals eingedampft und noch einmal im trockenen Zustande eine Viertelstunde lang erwärmt. Die Tabelle 5 faßt die Resultate der so durchgeführten Glykokollbestimmungen

<sup>24</sup> Siehe J. MIKA, Mikrochemie 10, 384 (1931/32).

zusammen. Wie man sich hieraus überzeugen kann, ist die letztere Methode entsprechend genau.

Tabelle 4.

1. Versuchsreihe				2. Versuchsreihe			
Eingewogen mg	Gefunden mg	Differenz		Eingewogen mg	Gefunden mg	Differenz	
		mg	%			mg	%
10,783	10,877	+ 0,094	+ 0,87	8,392	8,439	+ 0,047	+ 0,56
7,232	7,315	+ 0,083	+ 1,15	8,626	8,687	+ 0,061	+ 0,71
6,885	6,941	+ 0,056	+ 0,81	8,308	8,340	+ 0,032	+ 0,39
7,472	7,522	+ 0,050	+ 0,67			Mittel = + 0,6	
8,980	9,090	+ 0,110	+ 1,22			± 0,09	
		Mittel = + 0,9					
		± 0,1					

Tabelle 5.

Versuchsreihe	Glykokoll eingewogen mg	Maßflüssigkeit			Glykokoll gefunden mg	Differenz	
		Wirkungsgehalt n	Verbrauchte Menge g	Korrigierte Menge g		mg	%
1	7,569	0,01217	8,305	8,299	7,580	+ 0,011	+ 0,15
	6,858	"	7,516	7,511	6,860	+ 0,002	+ 0,03
	7,773	"	8,506	8,500	7,764	- 0,009	- 0,12
	8,858	"	9,726	9,720	8,878	+ 0,020	+ 0,23
	6,714	"	7,362	7,357	6,720	+ 0,006	+ 0,09
					Mittel = + 0,1		
					± 0,06		
2	9,311	0,01206	10,317	10,310	9,332	+ 0,021	+ 0,23
	7,500	"	8,296	8,290	7,503	+ 0,003	+ 0,04
	5,697	"	6,304	6,300	5,702	+ 0,005	+ 0,09
	5,403	"	5,963	5,959	5,394	- 0,009	- 0,17
	2,721	"	3,017	3,015	2,729	+ 0,008	+ 0,29
					Mittel = + 0,1		
					± 0,09		
3	6,561	0,01201	7,293	7,288	6,569	+ 0,008	+ 0,12
	7,209	"	8,019	8,014	7,223	+ 0,014	+ 0,19
	4,995	"	5,545	5,541	4,994	- 0,001	- 0,02
	2,894	"	3,207	3,204	2,888	- 0,006	- 0,21
	2,590	"	2,867	2,865	2,582	- 0,008	- 0,31
					Mittel = 0,0		
					± 0,09		

Unter Berücksichtigung der vorstehenden Erörterungen verfährt man bei der neutralisationsanalytischen Mikrobestimmung des Glykokolls folgendermaßen: Die etwa 2—10 mg Glykokoll gelöst enthaltende Probe wird in einem Titrationsgefäß von 14 mm innerem Durchmesser mit Salzsäuregas gesättigt. Zu diesem Zwecke setzt man das Probierröhrchen in die in Abbildung 3 dargestellte Vorrichtung. Man öffnet zuerst den Hahn des mit Ammoniumchlorid-Pastillen und mit konzentrierter Schwefelsäure gefüllten KIPP'schen Apparates und den der Glasglocke, damit die in der Vorrichtung etwa vorhandene Luft herausgedrängt werde. Nach kurzer Zeit wird der Hahn der Glasglocke geschlossen und die Probe 5 Minuten lang stehen gelassen. Nach Ablauf dieser Zeit wird das Titrationsgefäß in die Bohrung eines Gummistopfens gesteckt, daß man mit Hilfe des letzteren die Glashaube der in Abbildung 2 ersichtlichen Vakuum-Eindampfvorrichtung in draufgestülpter Lage befestigen kann. Nun stellt man die Probe in das Glycerinbad der mit siedendem, reinem Alkohol gefüllten Heizvorrichtung und vermindert mit Hilfe einer Wasserstrahlpumpe oberhalb der einzudampfenden Lösung den Luftdruck vorsichtig, wobei man zuerst durch die Kapillare etwas Luft in den evakuierten Raum treten läßt. Die Abmessungen der Kapillare gewährleisten, daß der Unterdruck in dem Apparat den Wert von 60 Hg-cm nicht überschreitet. Nach Ablauf von etwa einer Viertelstunde wird mit einer Schraubenklemme der Luftzutritt vollständig gedrosselt und das Gefäß nach Möglichkeit evakuiert. Nach Eindampfen der Probe wird der Rückstand etwa eine Viertelstunde lang weitererwärmt und hiernach mit 1 ccm doppeltdestilliertem Wasser aufgenommen. Schließlich dampft man die Lösung nochmals zur Trockne und erwärmt den Rückstand neuerdings eine Viertelstunde lang im Vakuum auf dem Alkoholbad, nimmt die kalt gewordene Probe wieder mit 1 ccm Wasser auf und fügt 0,050 ccm einer 0,02% igen Methylrotlösung hinzu. Nun kann unter lebhaftem Durchrühren durch einen kohlendioxydfreien Luftstrom mit einer auf Kaliumbijodat eingestellten, 0,01 n-Kalziumhydroxydlösung so lange titriert werden, bis die Farbe der Probe, axial betrachtet, mit der der Vergleichslösung eben gleich erscheint. Die Vergleichslösung besteht aus 4,25 ccm

0,1 molarer Zitronensäure, 5,75 ccm 0,2 molarem, sekundärem Natriumphosphat und 0,050 ccm 0,02%iger Methylrotlösung. Die Vergleichslösung befindet sich ebenfalls in einem Titrationsgefäß von 14 mm innerem Durchmesser. Bei der Berechnung des Titrationsresultates muß man als Indikationskorrektur von dem Maßflüssigkeitsverbrauch für jeden Kubikzentimeter des Titrationsendvolumens eine Menge von 0,0006 g in Abzug bringen.

### Z u s a m m e n f a s s u n g .

Es wird darauf hingewiesen, daß man die mit Hilfe der Farbindikation neutralisationsanalytisch untitrierbaren, sehr schwachen Basen maßanalytisch in solcher Weise bestimmen kann, daß man sie mit Salzsäure als Salz bindet und nach Entfernung des Säureüberschusses mittels Eindampfen der Probe die Lösung des Reaktionsproduktes azidimetrisch titriert. Es können in solcher Weise nur jene sehr schwachen Basen bestimmt werden, die mit Salzsäure eingedampft ein formelrechtes und nicht flüchtiges Salz bilden. Die Methode wurde an Mikrobestimmung des Glykokolls erprobt.