

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 Wasser-superoxyd verwendet wurde.* In solchen Fällen beobachtet man regelmäßig einen zu geringen Verbrauch an Natriumthiosulfatlösung bzw. zu hohe Stickstoffwerte. Der Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd zur heißen konzentrierten Schwefelsäure führt zweifellos zur sofortigen Zerstörung des Wasserstoffsuperoxydes, bewirkt jedoch gleichzeitig die Umsetzung eines geringen Teiles der Schwefelsäure zu Persäuren, welche beim Verdünnen und Alkalisieren unter Rückbildung von Wasserstoffsuperoxyd zerfallen. Bei der Destillation gelangt das Wasserstoffsuperoxyd 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 zeit-raubend ist und oft, so weit es die Bisulfatlösung anbelangt, nicht

vollständig gelingt. Die Verbrennungsmethodik (Platinkontakt) ist, wenn die Verbrennung im Platinschiffchen durchgeführt wird, weniger verlässlich als die Zersetzung nach Carius. Es ist anzunehmen, daß durch die Anwendung der Verbrennungsröhrchen (analog der Kohlenstoff-Wasserstoffbestimmungen) dieser Nachteil behoben wird, doch liegen diesbezüglich noch keine Erfahrungen vor. Die Ausführung der Jodbestimmung nach dieser Methode ist auf keinen Fall zweckmäßig.

Die Bestimmung von Chlor und Brom durch nasse Verbrennung nach Zacherl und Krainick stellt einen weiteren Fortschritt in der Entwicklung der maßanalytischen Methoden vor, welche die gravimetrischen Methoden infolge ihrer Einfachheit, Genauigkeit und Zeitersparnis allmählich verdrängen. Die Methode ist in ihrer Durchführung einfach, die Resultate sehr zufriedenstellend. Der Anwendungsbereich erfährt eine kleine Beschränkung, da die Bestimmung leichtflüchtiger Substanzen nach dieser Methode nicht in Frage kommt.

Die Jodbestimmung nach Th. Leipert, die in Anlehnung an die Untersuchungen von F. Vieböck und C. Brecher noch weiter vereinfacht wurde, stellt eine der einfachsten und verlässlichsten mikroanalytischen Methoden dar.

## Halogenbestimmung nach der Mikromodifikation der Methode von Carius.

Die mikroanalytische Bestimmung der Halogene und des Schwefels nach der Methode von Carius wurde zuerst von F. Emich und J. Donau<sup>1)</sup> ausgeführt. Die nachstehend beschriebene Methode wurde von F. Pregl ausgearbeitet.

### Durchführung der Bestimmung.

**Mikro-Bombenrohre.** Für die Mikro-Cariusmethode werden Bombenrohre aus Jenaer Geräteglas verwendet, welche eine Länge von 20 cm, einen Durchmesser von 1 cm und eine Wandstärke von 0,15 mm besitzen. Es empfiehlt sich, die Bombenrohre vor dem Gebrauch mit heißer Schwefelchromsäure auszuspülen, dann gründlichst mit Wasser zu waschen und schließlich nach mehrmaligem Spülen mit destilliertem Wasser in einem Trockenschrank zu trocknen.

**Einwaage.** Die Substanzeinwaage erfolgt nach der Vor-

<sup>1)</sup> Monatshefte 30, 745 (1909).

schrift Pregls in einer 3 mm langen, beiderseits offenen Kapillare von 1 bis 1,5 mm Durchmesser. Durch Aufstoßen der Kapillare auf die Substanz wird letztere eingeführt, eventuell mit Hilfe eines passenden Glasfadens in die Kapillare hineingeschoben. Nach säuberlichem Abpinseln wird die Kapillare wieder gewogen und in das Bombenrohr geworfen.

Die Einwaage mit der Kapillare bietet keine nennenswerten Schwierigkeiten, ist jedoch insofern nachteilig, als man nach dem Erhitzen des Bombenrohres die Kapillare wieder entfernen muß, sei es daß man sie mit einem Platindraht ansticht und aus der Lösung zieht oder dies mit Hilfe einer Platinspitzenpinzette besorgt. Dabei ist sehr zu achten, daß nicht Glassplitter abbrechen oder die Kapillare aus der Pinzette springt.

Einfacher ist der Vorgang, wenn man die Substanz zu einer Pastille preßt (s. S. 195), diese in einem Wägeröhrchen wiegt und direkt in das Bombenrohr überleert. Dadurch ist sowohl die Einwaage als auch die spätere Ausarbeitung wesentlich vereinfacht.

Am zweckdienlichsten ist es, die Einwaage mit dem Wägeröhrchen von H. Lieb und H. Krainick durchzuführen (s. S. 77).

Substanzen, welche schon bei Berührung mit konz. Salpetersäure Halogen abspalten, werden in einseitig geschlossene Glasöhrchen (15 mm lang, 3 mm Lumen) eingewogen und erst nach Beschickung des Bombenrohres mit Salpetersäure und Silbernitrat eingeführt.

Die Einwaage soll 3 bis 6 mg betragen. Werden mehrere Bomben gleichzeitig angesetzt, so markiert man sie durch Aufkleben einer bestimmten Anzahl kleiner Papierstreifen, um sie später nicht zu verwechseln.

**Beschieken und Erhitzen des Bombenrohres.** In das Bombenrohr gibt man ein hanfkorngroßes Stück Silbernitrat und läßt dann aus einer Meßpipette 0,5 ccm konzentrierte Salpetersäure zufließen. Diese Menge ist im Verhältnis zur Makroanalyse reichlich groß bemessen. Nimmt man mehr Salpetersäure, so ist die Wahrscheinlichkeit, daß das Bombenrohr den Druck nicht aushält sehr groß.

Nach dem Einfüllen der Salpetersäure wird das Bombenrohr zugeschmolzen und zu einer dickwandigen Kapillare ausgezogen. Von der richtigen Durchführung des Abschmelzens der Röhre ist die Haltbarkeit während des Erhitzens abhängig.

Zum Abschmelzen der Mikrobombenröhre geht man am besten folgendermaßen vor: Man nimmt das Bombenrohr in die linke, ein altes abgebrochenes Bombenrohr oder einen Glasstab in die rechte Hand und hält die beiden Enden in die leuchtende

Flamme des Gebläses. Sind die Teile etwas vorgewärmt, stellt man die rauschende Flamme des Gebläses ein und schmilzt den Glasstab an einer Stelle der Mündung fest. Dann rückt man mit dem Bombenrohr in die Spitze der Flamme, so daß diese ungefähr 2 cm von der Mündung das Rohr erhitzt und dreht das Rohr nicht zu langsam um seine Achse. Sobald das Glas glüht und etwas weich zu werden beginnt, bleibt man mit dem Rohre in fester Stellung, so daß für einige Zeit nur eine Stelle erhitzt wird. Man wartet ab, bis die erhitzte Stelle weich wird und sich etwas verdickt. Dann dreht man das Rohr um eine Vierteldrehung weiter und heizt nun diese Stelle bis auch hier eine Verdickung beobachtet wird. So wird das Erhitzen fortgesetzt bis schließlich das Rohr auf ein Lumen von ungefähr 2 mm zusammengefallen ist. Dann dreht man wieder einige Male rascher, um die ganze Schmelzstelle gleichmäßig in Fluß zu bringen, nimmt das Rohr aus der Flamme und zieht es rasch zu einer Kapillare aus. Die Kapillare wird 4 bis 5 cm neben der Schmelzstelle abgebrochen und die Spitze in der Flamme zugeschmolzen. Zum Schluß kühlt man die Schmelzstelle ungefähr 1 Minute lang in der kleingedrehten, leuchtenden Flamme des Gebläses.

Das Erhitzen des Bombenrohres kann in jedem beliebigen Bombenofen erfolgen. Es empfiehlt sich jedoch, den nach Angaben F. Pregls gebauten Mikrobombenofen zu benutzen. Er hat den Vorteil, daß er rasch auf die gewünschte Temperatur gebracht werden kann und ebenso rasch abkühlt. Ferner ermöglicht er die Durchführung der Erhitzung im Laboratorium, was wegen der ständigen Temperaturkontrolle sehr bequem ist. Man stellt den Ofen in den Winkel eines Abzuges, lehnt ein Brett vor und schließt das Fenster. Mikrobombenöfen wurden, außer dem von Pregl geschaffenen, von O. Wagner<sup>1)</sup> und F. Holtz<sup>2)</sup> beschrieben.

Die Bombenröhren werden in den schräggestellten Ofen gelegt, auf 270 bis 300 Grad erhitzt und je nach der zu analysierenden Substanz 3 bis 6 Stunden auf dieser Temperatur belassen. Im allgemeinen genügen bei Mikrobomben 4 Stunden.

**Öffnen und Entleeren der Bombe.** Nach dem völligen Erkalten der Bombenrohre werden diese geöffnet, indem man das Ende der Kapillare mit einem Glasmesser abschneidet. Das Öffnen kann auch in der Weise erfolgen, daß man neben den Bombenofen eine kräftige Bunsenflamme stellt und das hervorstehende Ende der Kapillare heizt. Sobald die Kapillare erweicht,

<sup>1)</sup> Ztschr. f. angew. Chem. **36**, 494 (1923).

<sup>2)</sup> B. **55**, 1496 (1922).

öffnet sie sich langsam durch den Innendruck. Diese Methode ist vor allem bei präparativen Versuchen im Mikrobombenrohr empfehlenswert, da sie vollkommen gefahrlos ist und der Innendruck nicht momentan zur Entladung kommt, wodurch Substanzverlust vermieden wird.

Die geöffnete Bombe wird etwas unterhalb der Verjüngung angeritzt und abgesprengt. Man soll das Rohr entweder ganz oder wenigstens zu Dreiviertel seines Umfanges anschneiden, wobei man sich eines scharfen Glasmessers bedient und nicht überflüssig drückt. Es kommt sonst bei dieser Gelegenheit leicht zum Abbrechen des Bombenrohres, was nicht erwünscht ist. *Das angefeilte Rohr wird mit einem Tuch gründlich abgewischt, um feinste Glassplitter zu entfernen.* Das Absprengen erfolgt am Gebläsetisch mit Hilfe eines glühenden, nicht zu kleinen Glastropfens, mit welchem man die angefeilte Stelle des fast horizontal liegenden Bombenrohres berührt. Nach erfolgtem Absprengen geht man mit dem Bombenrohr sofort in die Gebläseflamme, läßt die Bruchstelle einlaufen und erweicht noch ein 1 bis 2 cm langes Stück nach unten, damit alle eventuellen Splitter festgeschmolzen werden. Dann stellt man das Rohr in ein Becherglas und läßt erkalten.

Die Verunreinigung des Niederschlages durch feinste Glassplitter bildet die häufigste Fehlermöglichkeit bei der Mikro-Carius-Bestimmung; die vorstehend beschriebenen Vorsichtsmaßregeln sind daher genau zu beachten.

Nach der Vorschrift Pregls wird der abgesprengte Teil auf das Bombenrohr trichterartig aufgesetzt und mit Wasser ausgespült. Wir haben dies unterlassen, ohne einen Fehler zu beobachten. Im abgesprengten Teil wurden bisher niemals Substanzteilchen beobachtet, die Gefahr aber, daß sich feine Glassplitter darin vorfinden, ist gegeben. Würde man diese Glassplitter durch Aufschmelzen befestigen, so würde auch das Halogensilber festgehalten werden.

Der Inhalt des Bombenrohres wird in eine Glasschale von ungefähr 100 ccm Fassungsvermögen, noch besser aber in ein weithalsiges Reagensglas überleert. Das Bombenrohr wird wiederholt mit Wasser nachgespült. Wurden zur Einwaage eine Kapillare oder ein Röhrchen verwendet, so werden diese jetzt mit Hilfe eines Platindrahtes oder einer Platinspitzenpinzette, aus der Flüssigkeit gezogen und gründlichst abgespritzt.

Der im Gefäß gesammelte Niederschlag wird auf dem Wasserbade erhitzt und eventuelle Klümpchen von Halogensilber mit einem Glasstabe zerdrückt. Nach dem Abkühlen kann filtriert werden.

## Filtration von Halogensilberniederschlägen.

**Filterröhrchen.** Zur Filtration von Halogensilberniederschlägen dient das Preglsche Filterröhrchen. Die ursprünglichen Filterröhrchen wurden durch die in den letzten Jahren erzeugten Röhrchen mit Glasfrittenmasse verdrängt, welche nachstehend besprochen werden. Das Filterröhrchen bildet eine 4 cm lange, an einer Seite durch eine 2 mm starke Schicht aus Glasfrittenmasse abgeschlossene Röhre, mit einem Durchmesser von rund 1 cm. Unterhalb der eingeschmolzenen Glasfrittenmasse ist es

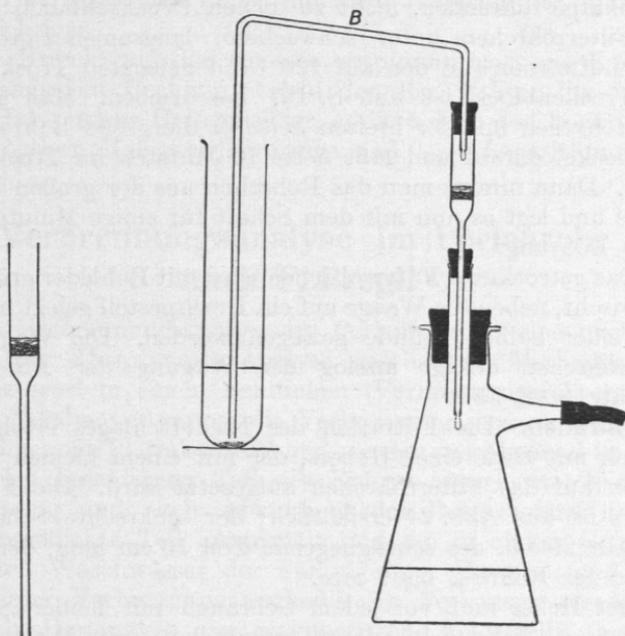


Abb. 24.

konisch verjüngt und geht in einen Schaft von 10 cm Länge und 3 mm Durchmesser über (s. Abb. 24). Zur Beschickung des Filterröhrchens zieht man über den Schaft einen Gummistopfen oder ein Gummischlauchstück und setzt das Filterröhrchen auf eine mit Stopfen und Glasrohr versehene Saugflasche (s. Abb. 24; der eingezeichnete Heber *B* wird nur zur Filtration von Niederschlägen gebraucht).

Auf die Glasfrittenmasse bringt man unter gelindem Durchsaugen eine Aufschwemmung von feinstem Goochtiiegelasbest, saugt ihn etwas fest und drückt ihn mit einem scharfkantigen

Glasstabe zusammen. Die Asbestschicht soll 2 bis 3 mm dick sein und eine vollkommen gerade Oberfläche aufweisen. Zu ihrer Präparierung stellt man sich in einem Reagensglase eine Fällung von Chlorsilber her, jedoch mit einer so geringen Menge Salzsäure, daß sich nur eine Opaleszenz bildet. Diese Lösung filtriert man durch das Asbestfilter. Sobald das Filtrat vollkommen klar abfließt, ist das Filter gebrauchsfähig. Man spült mit Wasser nach, füllt schließlich das ganze Röhrchen mit 96%igem Alkohol und saugt diesen langsam durch. Dann nimmt man das Filterröhrchen vom Absaugkolben, verbindet den Schaft mit einem zur Saugpumpe führenden, nicht zu dicken Druckschlauch und legt das Filterröhrchen unter schwachem, langsamen Durchsaugen eines Luftstromes in den auf 120 Grad geheizten Trockenblock. Der Trockenblock ist auf S. 197 beschrieben. Man legt das Filterröhrchen mit der breiten Seite in die große Bohrung, gibt den Deckel darauf und läßt 5 bis 10 Minuten im Trockenblock liegen. Dann nimmt man das Röhrchen aus der großen Bohrung heraus und legt es nun mit dem Schaft für einige Minuten in die kleine Bohrung.

Das getrocknete Filterröhrchen wird mit Rehleder gründlichst abgewischt, neben die Waage auf ein Drahtgestell gelegt und kann nach einer halben Stunde gewogen werden. Die Wägung der Filterröhrchen erfolgt analog der Wägung der Absorptionsapparate (s. S. 35).

**Filtration.** Die Filtration des Niederschlages erfolgt automatisch mit Hilfe eines Hebers, der mit einem kleinen Gummistopfen auf das Filterröhrchen aufgesetzt wird. Die Form des Hebers ist aus Abb. 24 ersichtlich; der senkrechte Schenkel ist ungefähr 20 cm, der schrägliegende Teil 10 cm lang, der Durchmesser der Röhre 2 bis 3 mm.

Der Heber muß vor jedem Gebrauch mit heißer Schwefelchromsäure behandelt, dann gründlichst mit Wasser nachgewaschen und schließlich mit destilliertem Wasser einige Male gespült werden. Man läßt den Heber in die Flüssigkeit eintauchen und saugt gelinde an bis durchschnittlich 2 Tropfen pro Sekunde auf die Asbestschicht fallen. Man achtet, daß der Heber ständig in die Flüssigkeit taucht, bis man schließlich die gesamte Lösung samt dem Niederschlag abgesaugt hat. Nachdem das Gefäß bis auf wenige Tropfen geleert ist, spritzt man es mit wenig Alkohol aus. Ist der Alkohol aufgesaugt, spritzt man es mit wenig Wasser<sup>1)</sup> nach. Auf diese Weise werden infolge der Oberflächenspannung die letzten Teile des Niederschlages erfaßt und auf das Filter

---

<sup>1)</sup> Salpetersäurehaltiges Wasser 1 : 200.

befördert. *Zum Schluß spritzt man immer mit Alkohol.* Dann entfernt man den Heber, füllt das Filterröhrchen bis zum Rand mit Alkohol voll und nimmt es, sobald dieser durchgesaugt ist, von der Saugflasche. Man wischt es außen trocken und legt es in den Trockenblock unter gleichzeitigem Durchsaugen eines Luftstromes, wie früher beschrieben. Eventuell setzt man auf die Mündung einen kleinen Korkstopfen mit Trichter und Watte als Staubfilter.

Nach dem Trocknen wird das Filterröhrchen wieder mit Rehleder gründlich abgewischt, neben die Waage gelegt und eine halbe Stunde später gewogen. Bei der Wägung der Filterröhrchen vergesse man nicht, die Nullpunktslage der Waage zu berücksichtigen.

Zur Berechnung der Analyse entnimmt man aus Küsters Logarithmischen Rechnungstafeln den log. Faktor für das gesuchte Halogen aus Halogensilber, addiert dazu den Logarithmus der gewogenen Halogensilbermenge und 1 — Logarithmus Einwaage.

## **Verbrennungsanalyse im Perlenrohr nach F. Pregl.**

Die Verbrennungsanalyse im Perlenrohr ist eine nach dem Vorbild der Dennstedt-Analyse geschaffene Methodik. Die Substanz wird in einem Schiffchen (Verbrennungsröhrchen) im Sauerstoffstrom verbrannt, die Verbrennungsgase streichen über einen glühenden Platinkontakt und werden anschließend in einem mit Perlen beschickten Teil des Rohres absorbiert. Nach der Verbrennung und nach Abkühlung des Rohres wird der mit Perlen beschickte Teil ausgespült und die in einem Gefäß gesammelten Waschwässer der Fällung bzw. Titration zugeführt. Nach dieser Verbrennungsmethodik im Perlenrohr werden die Halogenbestimmungen, die gravimetrische Schwefelbestimmung, die maÑanalytische Schwefelbestimmung und die maÑanalytische Jodbestimmung ausgeführt.

### **Das Perlenrohr.**

Das Perlenrohr ist eine Verbrennungsröhre aus Supremaxglas, 50 bis 60 cm lang, mit einem Lumen von 0,7 bis 0,8 mm und einer Wandstärke von rund 1 mm. Der vordere Teil ist schnabelförmig ausgezogen und endet in ein angesetztes, dickwandiges Röhrchen von 1 bis 2 cm Länge und einem Lumen von 1 mm. Der an das Schnabelstück anschließende Teil ist mit Perlen gefüllt, die eine Schicht von 22 cm Länge bilden. Nach der Perlen-

schicht hat das Rohr einen nach innen gekehrten Dorn (eingedrückte Wandung), welcher das Herausfallen der Perlen verhindert.

Die ersten Perlenrohre waren mit Porzellanperlen gefüllt. Von diesen ist man abgekommen, da sie oft porös waren und hat sie durch Glasperlen ersetzt. Da Glasperlen aus schlechtem Glas hergestellt werden, waren sie für maßanalytische Bestimmungen unbrauchbar. Aus diesem Grunde hat man von Perlen überhaupt Abstand genommen und die Perlenschicht durch eine aus massivem Jenaer Geräteglas hergestellte Spirale ersetzt (A. Soltys). Das Spiralrohr hat seinen Zweck erfüllt. Immerhin war zu bedenken, daß die Berührung des durchströmenden Gases und somit der Absorptionseffekt beim Spiralenrohr nicht an die Wirkung des Perlenrohres heranreicht. Beim Spiralenrohr kann das Gas ziemlich geradlinig seinen Weg fortsetzen, während es beim Perlenrohr gezwungen ist, seine Richtung ständig zu ändern, wodurch die volle Absorptionsmöglichkeit erreicht wird.

Die endgültige praktische Lösung für das Perlenrohr wurde in letzter Zeit durch die Firma Paul Haack in Wien herbeigeführt, welche jetzt Glasperlen aus Jenaer Geräteglas herstellt. Das mit diesen Perlen gefüllte Rohr entspricht den maximalen Anforderungen in bezug auf Absorptionsfähigkeit und vermeidet die bisher beobachteten Mängel des Materiales.

**Reinigung.** Zur Reinigung wird das Perlenrohr mit heißer Schwefelchromsäure behandelt, dann gründlichst mit Leitungswasser nachgewaschen und schließlich mit destilliertem Wasser wiederholt ausgespült. Das Rohr wird dann außen abgetrocknet, mit der Mündung an eine Saugpumpe angeschlossen und unter Durchsaugen eines Luftstromes über freier Flamme getrocknet. Nach dem Trocknen legt man das Rohr sogleich auf das Verbrennungsgestell, um jeder Verunreinigung vorzubeugen.

**Beschickung.** Zu jedem Perlenrohr gehört ein weithalsiges Reagensglas (3 bis 4 cm Durchmesser, 15 cm lang), welches ebenfalls vor jedem Gebrauch mit heißer Schwefelchromsäure gereinigt und dann gründlichst gewaschen werden muß. Während der Verbrennung bleibt dieses Reagensglas über den mit Perlen gefüllten Teil gestülpt. Zur Beschickung des Perlenrohres wird die jeweilige Absorptionsflüssigkeit (2 bis 3 ccm) aus dem weithalsigen Reagensglas in den mit Perlen gefüllten Teil aufgesaugt. Sollte die Flüssigkeit nicht ausreichen, so benetzt man den oberen Teil durch Umlegen und Drehen des Rohres. Die Absorptionsflüssigkeit läßt man wieder abfließen; zur Analyse genügt der im Perlenrohr zurückbleibende Rest. Das Ausfließen kann man durch Ausblasen beschleunigen.

Zum Aufsaugen und Ausblasen der Flüssigkeiten verwendet man zweckdienlich ein kleines Mundstück, damit nicht Speichel in das Rohr gelangt. Man nimmt dazu einen durchbohrten Gummi- oder Korkstopfen, durch welchen man ein Glasröhrchen schiebt, das sich nach außen erweitert und mit Watte gefüllt ist. Am besten verwendet man hiezu das Schnabelstück eines alten Mikro-Verbrennungsrohres.

**Ausspülen.** Die ursprünglich von Pregl angegebene Art der Ausspülung des Perlenrohres haben wir aufgegeben, da es nicht bei jedem Rohr gelingt, den mit Perlen gefüllten Anteil vollkommen mit Wasser zu füllen und das Auftreten von Luftblasen immerhin eine Gefahr für den quantitativen Verlauf darstellt.

Die Ausspülung des Rohres wird folgendermaßen durchgeführt: In einen 10 ccm fassenden Meßzylinder füllt man 9 ccm Wasser ein und entleert dieses in das weithalsige Reagensglas. Die Flüssigkeit wird nun bis zum letzten Tropfen in das Rohr aufgesaugt (Mundstück), dann die Mündung des Rohres mit dem Finger verschlossen und die Schnabelspitze des Rohres in ein zweites Gefäß (je nach der Bestimmung: Reagensglas, Erlenmeyer-Kolben oder Quarzschale) gebracht, in welches man den Inhalt abfließen läßt. Nun bringt man das Spiralenrohr wieder in das erste Reagensglas zurück, füllt in dieses 10 ccm Wasser ein, saugt wieder auf und entleert wie vorher in das zweite Gefäß. Beim drittenmal gibt man 11 ccm Wasser zum Spülen in das Reagensglas.

Nachdem man das Perlenrohr dreimal auf diese Weise ausgewaschen hat, stellt man das Reagensglas mit dem Rohr darin schräg auf den Tisch und spritzt von der Mündung aus das Rohr innere kurz ab. Das Spülwasser wird in das Reagensglas ausgeblasen, der untere Teil des Rohres außen abgespritzt und dann das Rohr beiseite gelegt. Dieses Waschwasser fügt man ebenfalls den früheren Waschwässern zu und spritzt nachher das Reagenzglas nocheinmal kurz aus.

Nach dieser Methode wird die Absorptionsflüssigkeit quantitativ erfaßt, die Durchführung ist einfach und handlich, das gesamte Flüssigkeitsvolumen nur 30 bis 40 ccm.

### Die Apparatur.

Die Apparatur ist in Abb. 25 wiedergegeben<sup>1)</sup>. Das Perlenrohr wird so auf das Verbrennungsgestell gelegt, daß der mit Perlen gefüllte Teil über das Verbrennungsgestell frei hinaus-

<sup>1)</sup> In dieser Abbildung ist noch das Spiralenrohr wiedergegeben.

ragt. Über das Rohr werden eine lange (20 cm) und zwei kurze (je 3 cm) Drahtnetzrollen geschoben. Zu diesem Zwecke verstopft man die Mündung des Rohres mit einem Wattebüschchen,

damit keine Eisenteilchen in dasselbe fallen. Das Rohr wird in unmittelbarer Nähe der Mündung in eine Stativklemme gespannt. In das Rohr bringt man einen Platinkontakt von 10 cm Länge (s. S. 29). Der Platinkontakt soll von dem mit Perlen gefüllten Teil 4 bis 5 cm entfernt sein. Die lange Drahtnetzrolle schiebt man über den Rohrteil mit dem Platinkontakt, von den beiden kurzen Drahtnetzrollen kommt eine vor und eine nach der Stütze des Verbrennungsgestelles. Über den mit Perlen gefüllten Teil wird das weithalsige Reagenzglas geschoben, welches von einer Stativgabel gestützt wird.

Die Mündung des Rohres wird mit einem passenden, durchbohrten Gummistopfen verschlossen, durch welchen ein zu einer Spitze ausgezogenes Glasröhrchen führt. Zur Messung der Gasgeschwindigkeit dient entweder eine (mit Hilfe der Mariotteschen Flasche) geeichte Waschflasche (Blasenzahl in der Zeiteinheit) oder der früher beschriebene Gasregulator (s. S. 22). Gasometer, Gasregulator und Verbrennungrohr werden durch Schläuche verbunden. Zur Apparatur gehört ferner ein Langbrenner, welcher den Platinkontakt heizt, ein Bunsenbrenner zur Verbrennung der Substanz und ein Drahtnetz-tunnel.

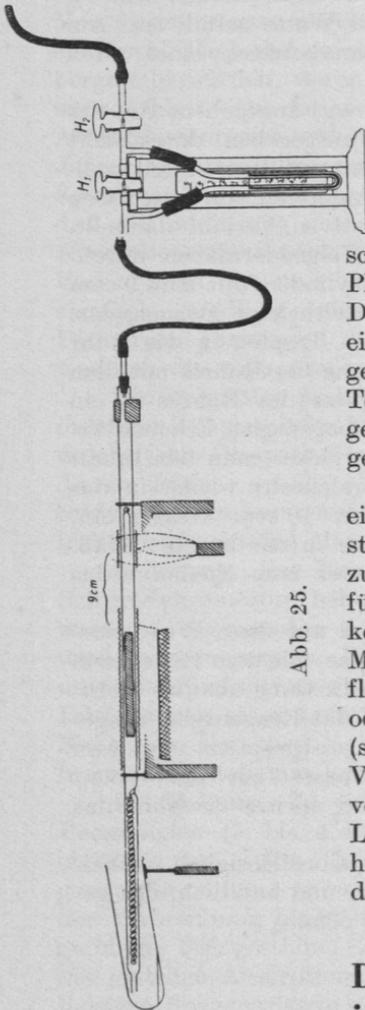


Abb. 25.

## Die Bestimmung der Halogene im Perlenrohr nach F. Pregl.

Reinigung des Perlenrohres siehe S. 92.

Zur Beschickung des Perlenrohres werden zwei Kubikzentimeter halogenfreie Sodalösung und einige Tropfen halogenfreie Bisulfitlösung in das Reagenzglas gebracht und in das Perlenrohr

aufgesaugt, bis der mit Perlen gefüllte Teil vollkommen benetzt ist. Man läßt die Sodalösung wieder in das Reagensglas zurückfließen, verwirft den größeren Teil und stülpt das weithalsige Reagensglas über den mit Perlen gefüllten Teil, auf welchem es während der ganzen Bestimmung verbleibt.

Aufbau der Apparatur wie S. 93.

Die Einwaage der Substanz (3 bis 6 mg) nimmt man am vorteilhaftesten im Verbrennungsröhrchen vor (s. S. 39). Das Verbrennungsröhrchen wird bis auf eine Entfernung von 9 cm vom Platinkontakt in das Rohr geschoben. Nachdem das Rohr verschlossen und der Sauerstoffstrom einreguliert ist (4 ccm pro Minute), heizt man den Langbrenner unter dem Platinkontakt an. Sobald dieser glüht, beginnt man mit der Verbrennung der Substanz. Die Verbrennung wird vollkommen analog ausgeführt wie bei der Kohlenstoff-Wasserstoffbestimmung (s. S. 45). Mit Rücksicht auf die Absorption in der Perlenschicht verbrennt man etwas langsamer, so daß man für die gesamte Verbrennung, je nach der Substanz, ungefähr 30 bis 40 Minuten braucht.

Nach Abschluß der Verbrennung in Substanzröhrchen glüht man das ganze Verbrennungsrohr wenige Zentimeter vor der Mündung beginnend bis zum Langbrenner in kurzen Abständen durch und läßt dann das Rohr im Sauerstoffstrome erkalten. Nach vollständigem Abkühlen der Apparatur öffnet man das Rohr, entfernt Verbrennungsröhrchen und Platinkontakt, dann nimmt man das Rohr aus der Stativklemme, hält mit der linken Hand das Rohr samt dem darübergestülpten Reagensglas fest und zieht die Drahtnetzrolle ab. Ehe man mit dem Ausspülen des Rohres beginnt, läßt man einige Tropfen der halogenfreien Bisulfidlösung durch die Mündung in die Perlen laufen.

Ausspülen des Rohres siehe S. 93. Die Waschwässer werden in einem zweiten, weithalsigen Reagensglase gesammelt.

### **Fällung des Halogensilbers.**

Die im Reagensglase vereinigten Waschwässer werden mit 1 bis 2 Tropfen reinem Perhydrol versetzt, das Reagensglas mit einem Becherglas zugedeckt und 3 bis 5 Minuten in ein siedendes Wasserbad gestellt (Oxydation des Sulfits). Inzwischen bereitet man ein Gemisch von 1 ccm reiner konzentrierter Salpetersäure und 2 ccm einer 5%igen wäßrigen Silbernitratlösung vor, welches man nach Ablauf dieser Zeit zufügt. Die Fällung beläßt man noch weiter 15 Minuten auf dem siedenden Wasserbade, damit sich der Niederschlag ballt. Die Lösung wird unter dem Wasserstrahl gekühlt; die Filtration des Niederschlages kann frühestens

10 Minuten nach dem Abkühlen erfolgen. Filtration, Trocknung des Filterröhrchens und Wägen desselben ist auf S. 95 beschrieben. Die Berechnung der Analyse ist die gleiche wie bei der Mikro-Carius-Bestimmung (s. S. 91).

### Erforderliche Reagenzien.

1. *Halogenfreie Sodalösung*: Man stellt sich eine heiß gesättigte Lösung von reinsten Soda in Wasser dar und gießt diese noch warm in eine Vorratsflasche aus Jenaer Geräteglas. Der Stöpsel der Vorratsflasche wird mit etwas Paraffin überzogen, um ein Festsitzen zu vermeiden. Über den Hals der Flasche stülpt man ein kleines Becherglas als Staubschutz. Die Sodalösung darf beim Versetzen mit einem Gemisch von konzentrierter Salpetersäure und Silbernitratlösung nach 5 Minuten langem Erhitzen im Wasserbade keine Opaleszenz zeigen. Die reinen Sodapräparate (Merck, Kahlbaum) entsprechen im allgemeinen dieser Anforderung.

Pregl stellt sich nach einer Vorschrift von B. Reinitzer (Ztschr. anal. Chem. 34, 575, 1895) die halogenfreie Sodalösung selbst dar, indem er reinstes Bicarbonat mit Wasser zu einem Brei anrührt und diesen absaugt. Das Filtrat wird auf Halogenfreiheit geprüft und diese Reinigung so lange wiederholt, bis das Filtrat den Anforderungen entspricht. Das gereinigte Salz wird in 80 Grad heißes Wasser eingetragen, bis eine gesättigte Lösung entsteht. Die heiße Lösung wird filtriert und scheidet nach dem Abkühlen ein Salz von der Zusammensetzung ( $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ ) aus. Dieses Salz wird abgesaugt, ein Gramm davon neuerlich auf Halogenfreiheit geprüft. Entspricht es nicht den Anforderungen, wird das Umkristallisieren aus Wasser von 80 Grad wiederholt. Das reine Salz wird schließlich in kochendes Wasser eingetragen und die gesättigte Lösung, warm in die Vorratsflasche abgefüllt.

2. *Halogenfreie Bisulfitlösung*: Diese Lösung wird dargestellt, indem man in eine halogenfreie Sodalösung unter Kühlung Schwefeldioxyd einleitet, welches in einem Gasentwicklungsapparat aus käuflichem Bisulfit und Schwefelsäure dargestellt wird. Zur Reinigung des Gases wird es vorher durch eine Röhre geleitet, in welcher sich mit halogenfreier Sodalösung befeuchtete Glaswolle befindet.

Die Bisulfitlösung (1 ccm) darf auf Zusatz von 3 bis 5 Tropfen Perhydrol, 2 ccm reiner konzentrierter Salpetersäure und Silbernitratlösung nach 10 Minuten langem Erhitzen im siedenden Wasserbade keine Opaleszenz aufweisen.

Nach unseren Erfahrungen gelingt die Darstellung der halogenfreien Bisulfitlösung am besten, wenn man das Schwefeldioxyd aus einer Stahlflasche entnimmt und langsam in die gekühlte, halogenfreie Sodalösung einleitet (ohne Waschrührung).

Zur Aufbewahrung füllt man Reagensgläser mit der Bisulfitlösung halb voll und zieht sie zu einer Kapillare aus, die nach jeder Entnahme wieder zugeschmolzen wird.

3. Eine 5%ige wäßrige Lösung von Silbernitrat.

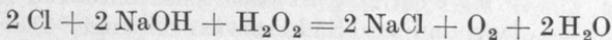
4. Reines Perhydrol.

5. Zwei Spritzflaschen, wovon eine mit 96%igem Alkohol, die zweite mit destilliertem Wasser, dem ein wenig Salpetersäure zugefügt wird, gefüllt ist (Salpetersäure : Wasser = 1 : 200).

## Maßanalytische Bestimmung von Chlor und Brom nach M. K. Zacherl und H. G. Krainick.<sup>1)</sup>

Diese maßanalytische Methode wurde nach dem Vorbild der Methode von E. Rupp, Wegner und Maiß<sup>2)</sup> geschaffen und beruht auf folgendem Prinzip: Die organische Substanz wird in ein Kölbchen eingewogen und mit konzentrierter Schwefelsäure, der ein Gemisch von Kaliumbichromat und Silberbichromat zugefügt ist, unter Durchleiten eines Sauerstoffstromes auf 115 bis 125 Grad erhitzt. Dabei wird die organische Substanz rasch zerstört, Chlor und Brom entweichen elementar. Mit den Halogenen wird nur Kohlendioxyd und Kohlenmonoxyd, event. Ozon vom Sauerstoffstrom fortgespült. Salpetersäure (durch Oxydation von Nitrogruppen) wurde nie beobachtet, desgleichen keine Essigsäure.

Das übergehende Halogen wird in vorgelegter n/100 Natronlauge, der etwas Wasserstoffsperoxyd beigemischt ist, aufgefangen und nach der Gleichung



umgesetzt. Die vorgelegte Lauge wird nach der Bestimmung angesäuert, zum Vertreiben der Kohlensäure aufgeköcht, dann mit Methylrot als Indikator titriert. Die Azidität des zugefügten Perhydrols wird getrennt ermittelt und von dem Titrationsergebnis in Abzug gebracht.

<sup>1)</sup> Mikrochemie XI, 61 (1932).

<sup>2)</sup> Ber. Dtsch. Pharmaz.-Ges. 262, 3 (1924).

### Die Apparatur.

Die Apparatur, welche in Abb. 26 wiedergegeben ist, besteht aus drei Teilen: Das Reaktionskölbchen, der Schliffaufsatz und die Absorptionsvorrichtung.

Das Reaktionskölbchen hat eine Gesamtlänge von 10 cm, der Hals ein Lumen von 10 mm; die herzförmige Erweiterung des Kölbchens ist 2 bis 2,5 cm lang und hat an der weitesten Stelle einen Durchmesser von 18 bis 20 mm. Der obere Teil des Halses bildet einen 2 cm langen Schliff, an dessen Außenseite sich zwei Glashaken zum Einhängen von Spiralfedern befinden.

Der Schliffaufsatz besteht aus dem 2 cm langen stopfenartigen Schliffstück, durch welches das Einleitungsrohr geht; dieses endet 4 mm über den Boden des Reaktionskölbchens. Das Einleitungsrohr hat ein Lumen von 2 bis 3 mm. Oberhalb des Schliffstückes setzt unmittelbar (nur 5 bis 7 mm Abstand) ein Tropftrichter an, dessen Birne 20 bis 25 mm lang und an der weitesten Stelle 20 mm breit ist. Der Tropftrichter trägt oben ein Schliffstück (8 mm Lumen), in welches ein rechtwinkelig gebogenes Rohr eingesetzt ist. Die Bohrung des Glashahnes unter der Birne hat ein Lumen von 2 mm. Über dem Schliffstück setzt seitlich die Ableitungsröhre an, welche bis zur Biegung 5 bis 6 cm lang ist; der senkrechte Teil ist 27 cm lang und am Ende etwas verjüngt. Das Lumen der Röhre ist 2 mm.



Abb. 26.

Die Absorptionsvorrichtung hat die Form einer Bürette, welche oben trichterförmig erweitert ist. Die Röhre hat einen Innendurchmesser von 12 mm, die Erweiterung von 24 mm. Vom Hahn bis zur Erweiterung beträgt der Abstand 18 cm. In die Röhre ist eine Spirale aus massivem Jenaer Geräteglass eingesetzt, welche bis gegen die trichterartige Erweiterung reicht.

Die Spirale liegt an der Wand der Bürette an und umschließt gleichzeitig das Einleitungsrohr, so daß die aufsteigenden Gasblasen gezwungen sind, die Windungen der Spirale zu durchlaufen.

Es empfiehlt sich, die Absorptionsvorrichtung gelegentlich mit heißer Schwefelchromsäure auszuspülen, damit an Spirale und Wandung die Waschwässer gut abfließen. Nach einer solchen Reinigung muß der Apparat gründlichst mit Wasser nachgewaschen, *die Hahnschnecke herausgenommen*, gewaschen, getrocknet und mit wenig Vaseline gefettet wieder eingesetzt werden.

Die ganze Apparatur ist aus Jenaer Geräteglas hergestellt. Zur Erhitzung des Kölbchens dient ein Heizbad mit Paraffinum liquidum. Die Firma Paul Haack in Wien liefert zur Apparatur ein Heizbad mit regulierbarem Mikrobrenner. Diese Einrichtung ist sehr bequem, verteuert jedoch weiters die etwas kostspielige Apparatur. Das Heizbad kann selbstverständlich durch ein kleines Becherglas mit Paraffinum liquidum ersetzt werden.

Zwischen Sauerstoffgasometer und dem Apparat wird eine kleine, mit einer Bicarbonataufschwemmung beschickte Waschflasche geschaltet. Der Verbindungsschlauch trägt einen Quetschhahn zur Regulierung der Gasgeschwindigkeit. Die vorgeschriebene Gasgeschwindigkeit von 8 ccm pro Minute wird durch Ermittlung der Blasenanzahl in der Waschflasche innerhalb 30 Sekunden mit Hilfe der Mariotteschen Flasche erprobt.

### Erforderliche Reagentien.

1. Reinste konzentrierte Schwefelsäure,  $d = 1,84$ .

2. Ein Gemisch gleicher Teile reinsten Kaliumbichromates und Silberbichromates. Silberbichromat wird nach der Vorschrift von W. Autenrieth (B. 35, 2057, 1902) dargestellt durch Fällung eines zum Sieden erhitzten Gemisches von 100 ccm einer 5%igen Silbernitratlösung und 50 ccm einer 10%igen Salpetersäure mit einer Kaliumbichromatlösung. Nach vollständigem Erkalten werden die Kristalle abgesaugt, mit wenig kaltem Wasser gewaschen und im Vakuumexsikkator über konzentrierter Schwefelsäure getrocknet.

3. Reinstes Perhydrol (Merck, garantiert säurefrei). Die Azidität des Perhydroles muß ermittelt und vom Laugenverbrauch bei der Berechnung der Analyse in Abzug gebracht werden. Man nimmt 1 ccm Perhydrol, versetzt mit 2 ccm  $n/100$  Säure, kocht auf, fügt dann etwas Methylrot zu und titriert auf kanariengelbe Farbe.

4. Genau eingestellte Lösungen von  $n/100$  Säure und  $n/100$  Lauge (s. S. 175).

5. Methylrot als Indikator.

### Die Ausführung der Bestimmung.

Die Einwaage der Substanz erfolgt mit Hilfe des von H. Lieb und H. Krainick angegebenen Wägeröhrchens (s. S. 77). Das mit Substanz gewogene Röhrchen wird in den Hals *des vollkommen getrockneten Reaktionskölbchens* eingeführt und nach Entleerung der Substanz wieder zurückgewogen.

Substanzeinwaage: bei Chlorbestimmungen 4 bis 5 mg, bei Brombestimmungen 5 bis 6 mg.

Zur eingewogenen Substanz fügt man eine Messerspitze des Kaliumbichromat-Silberbichromatgemisches und schließt das Kölbchen an das Schliffstück. Den Stopfen dichtet man mit etwas konzentrierter Schwefelsäure.

Während der folgenden Vorbereitungen heizt man das Ölbad auf 120 Grad. Das Reaktionskölbchen wird erst später, unmittelbar vor der Bestimmung in das Bad getaucht.

In den Tropftrichter gibt man, *bei geschlossenem Hahn*, 2 ccm reine konzentrierte Schwefelsäure ( $d = 1,84$ ) und setzt dann das Winkelstück auf. Anschließend verbindet man mit dem Sauerstoffgasometer bzw. der Waschflasche.

In die mit der Spirale versehene Absorptionsvorrichtung füllt man 1 ccm Perhydrol, 7,5 ccm  $n/100$  Lauge und schaltet sie an die Apparatur so an, daß das Einleitungsrohr fast bis zum Hahn reicht.

Nun *öffnet man zuerst den Hahn des Gasometers, dann den Hahn unter dem Tropftrichter* und drückt die Schwefelsäure durch den Sauerstoffstrom in das Reaktionskölbchen. Dieser Vorgang schützt vor dem Zurücksteigen der Lauge in das Einleitungsrohr und verhindert Halogenverluste bei Substanzen, welche sich unmittelbar nach Berührung mit der konzentrierten Schwefelsäure zersetzen.

Man reguliert den Sauerstoffstrom ein (annähernd 8 ccm pro Minute) und stellt das vorbereitete Heizbad unter das Kölbchen, so daß dieses 1 bis 2 cm über der Kugel in der heißen Flüssigkeit steht. Das Heizbad soll während der Bestimmung zwischen 115 und 125 Grad gehalten werden.

Das Kölbchen wird eine halbe Stunde erhitzt; man kontrolliert gelegentlich die Temperatur und die Gasgeschwindigkeit.

### Abschluß der Bestimmung.

Zum Abschluß der Bestimmung schließt man zuerst den Hahn unter dem Tropftrichter. Dann öffnet man den Hahn bei der Absorptionsvorrichtung und läßt die vorgelegte Lauge in ein gut

ausgedämpftes Erlenmeyerkölbchen von 100 ccm Fassungsvermögen (Jenaer Glas) oder besser in einem Quarzkolben abfließen. Die Vorlage wird anschließend dreimal mit je 4 ccm Wasser nachgespült. Zum Kolbeninhalt gibt man ein kleines Tröpfchen Methylrot (mit Kapillare zufügen), läßt bis zur deutlich sauren Reaktion n/100 Säure zufließen, kocht auf und titriert dann mit n/100 Lauge auf den kanariengelben Farbton. Vor der Endtitration muß man wieder etwas Methylrot zusetzen.

Zur Berechnung der Analyse subtrahiert man vom Gesamtvolumen an Alkali den Verbrauch an n/100 Säure und den für die Azidität von 1 ccm Perhydrol ermittelten Wert.

$\log \% \text{ Halogen} = \log. (\text{Atomgewicht des Halogens}) + \log. (\text{ccm n/100 Lauge}) + (1 - \log. \text{Einwaage}).$

Die Methode ist für leichtflüchtige Substanzen nicht anwendbar, da sich diese der vollkommenen Zersetzung entziehen. Für Analysen von Flüssigkeiten ist die Methode noch nicht ausgearbeitet.

### Erfahrungen aus der Praxis.

Bei der Überprüfung der vorangehend beschriebenen Methode erhielten wir anfangs ständig zu niedere Halogenwerte, obwohl die Vorschriften genauestens eingehalten wurden. Später stellte sich heraus, daß die zur Verwendung gelangte reinste konzentrierte Schwefelsäure ( $d = 1,84$ ) den Anforderungen nicht entsprach. Die Säure dürfte im Laufe des Gebrauches etwas Wasser angezogen haben. Nach Verwendung konzentrierter Schwefelsäure (Kahlbaum) aus frisch geöffneter Flasche erhielten wir sogleich richtige Analysenresultate. Die richtige Konzentration der Säure ist zweifellos ein wesentlicher Punkt für den quantitativen Verlauf der Bestimmung. Im Zusammenhang damit ergibt sich von selbst, daß das Reaktionskölbchen, der Schliffaufsatz mit dem Einleitungsrohr und das zugefügte Bichromat vollkommen trocken sein müssen.

Die Autoren führten die Bestimmung mit n/100 Lösungen aus und verwendeten Büretten, welche in 0,02 ccm geteilt waren. Wir verwendeten bei der Überprüfung n/50 Lösungen und titrierten mit gewöhnlichen Mikrobüretten, welche in 0,05 ccm geteilt sind. Die Analysen stimmten innerhalb 0,2%.

## Maßanalytische Bestimmung von Jod nach Th. Leipert.<sup>1)</sup>

Diese Bestimmung wurde ursprünglich nach folgendem Prinzip durchgeführt: Die in einem Platinschiffchen eingewogene Substanz wurde im Perlenrohr verbrannt; das Perlenrohr war mit halogenfreier Sodalösung beschickt (ohne Sulfitzusatz). Nach dem Ausspülen des Rohres wurden die in einem Erlenneyerkolben vereinigten Waschwässer schwach angesäuert, dann mit Bromwasser versetzt, wodurch das gesamte Jod zu Jodsäure oxydiert wurde. Das überschüssige Brom wurde mit Wasserdampf vertrieben, nach dem Abkühlen der Lösung Natriumjodid zugefügt und das ausgeschiedene Jod mit  $n/100$  Natriumthiosulfatlösung titriert. Es gelangen für ein Atom Jod der Substanz sechs Atome Jod zur Titration, wodurch, abgesehen von der Genauigkeit der jodometrischen Titration, die Methode eine weitere Verfeinerung erfährt.

**Ausführung der Bestimmung.** Th. Leipert hat nach einer privaten Mitteilung die Jodbestimmung in Anlehnung an die Versuche von F. Vieböck und C. Brecher<sup>2)</sup> abgeändert. Diese abgeänderte Bestimmung wird nachstehend beschrieben: In das gereinigte, trockene Perlenrohr (s. S. 91) werden einige Kubikzentimeter einer 5%igen Natronlauge aufgesaugt, bis alle Perlen benetzt sind; den Überschuß läßt man abfließen und verwirft ihn. Das über das Perlenrohr gestülpte Reagenzglas bleibt leer. Die Aufstellung der Apparatur ist dieselbe wie auf S. 93 beschrieben. Die Einwaage der Substanz (3 bis 6 mg) erfolgt im Verbrennungsröhrchen; die Durchführung der Verbrennung ist die gleiche wie bei der Kohlenstoff-Wasserstoffbestimmung (s. S. 45). Nach Abschluß der Verbrennung überzeugt man sich, ob das gesamte, elementar abgeschiedene Jod von der Lauge aufgenommen wurde. Zeigt sich vor der Perlenschicht ein Belag, erhitzt man mit dem Bunsenbrenner bis dieser in die Lauge sublimiert und verschwindet.

Während des Abkühlens des Verbrennungsröhres im Sauerstoffstrom bereitet man sich eine Lösung von 1 g reinem Natriumacetat in 10 ccm Eisessig und eine zweite Lösung von 1 g Natriumacetat in wenig Wasser vor. Beide Lösungen müssen vollkommen klar sein, es darf keine Spur ungelösten Materiales in der Lösung sein oder an der Wandung haften.

Nach dem Abkühlen des Rohres werden Verbrennungsröhrchen, Platinkontakt und Drahtnetzrollen entfernt, dann das

<sup>1)</sup> Mikrochemie, Pregl-Festschrift S. 266 (1929).

<sup>2)</sup> B.63, 3207 (1930).

Verbrennungsrohr vom Gestell genommen. Man nimmt 2 bis 3 ccm der Acetatlösung in Eisessig, fügt 2 bis 3 Tropfen Brom dazu und leert die Bromlösung in das weithalsige Reagenzglas. Die Lösung wird nun in das Perlenrohr aufgesaugt (Mundstück), bis alle Perlen und ein 10 mm langes Stück darüber benetzt sind. Dann wird die Mündung des Verbrennungsrohres mit dem Finger verschlossen, die Schnabelspitze in ein 100 ccm fassendes Erlenmeyerkölbchen gebracht und der Inhalt darin entleert. Das Ausspülen des Perlenrohres erfolgt mit Wasser nach der auf S. 93 beschriebenen Methode; sämtliche Waschwässer werden im Erlenmeyerkolben gesammelt. Zu der im Erlenmeyerkolben befindlichen Flüssigkeit gibt man die vorbereitete wäßrige Natriumacetatlösung und läßt dann einen Tropfen Ameisensäure längs der Wandung zufließen. Man schüttelt um und wartet einige Sekunden. Ist noch Brom vorhanden, gibt man einen zweiten Tropfen Ameisensäure zu und so fort. Ist schließlich (nach 2 bis 4 Tropfen Ameisensäure) das überschüssige Brom entfernt und die Lösung vollkommen klar, überzeugt man sich durch den Geruch, ob noch Bromwasserstoff vorhanden ist. Ist dies nicht mehr der Fall und nur der Geruch von Ameisensäure wahrnehmbar, wartet man zur Sicherheit noch einige Minuten, fügt dann etwas verdünnte Schwefelsäure und einige Kubikzentimeter einer 5%igen Natriumjodidlösung zu. Man schwenkt um, deckt das Kölbchen zu und titriert nach 5 Minuten das ausgeschiedene Jod mit n/100 Natriumthiosulfat. Über Normallösungen und Titration siehe S. 175.

Bei dieser Bestimmung ist streng darauf zu achten, daß tatsächlich in beiden Lösungen das Natriumacetat restlos gelöst ist. Es kommt sonst zur Bildung von Bromat, wodurch das Titrationsergebnis gestört wird.

Es ist ratsam, vor der Bestimmung mit den zur Verwendung gelangenden Reagentien einen Blindversuch auszuführen. Es kann vorkommen, daß das Natriumacetat nicht rein genug oder das Brom etwas jodhaltig ist. Sollte sich bei Anwendung der gleichen Mengen ein Blindwert ergeben (in der Regel ist dies nicht der Fall), so muß dieser vom Resultat der Titrationen in Abzug gebracht werden.

Die Methode wurde mehrfach überprüft und hat sehr gute Resultate ergeben. Die Fehlergrenze kann mit  $\pm 0,2\%$  angegeben werden, doch sind Werte innerhalb  $0,1\%$  nicht selten.

Zur Berechnung der Analyse dividiert man den Verbrauch an n/100 Natriumthiosulfat durch 6.

$$\log. \% J = 10356 + \log. (\text{ccm } n/100 \text{ Thiosulfat}) + \\ + (1 - \log. \text{Substanzeinwaage}).$$

## Quantitative Bestimmung von Chlor neben Brom. Methode von L. Moser.<sup>1)</sup>

Die Bestimmung beruht auf der Eigenschaft der Ammoniumhalogenide bei Temperaturen bis zu 300 Grad in Ammoniak und Halogenwasserstoff zu dissoziieren, welcher letzterer weiter in Halogen und Wasserstoff zerfällt. Wird ein Gemisch von Chlorsilber und Bromsilber mit Ammoniumbromid oder Ammoniumjodid im Muffelofen bei 250 bis 300 Grad abgeraucht, so wird das gesamte Halogensilber in Bromsilber oder Jodsilber übergeführt.

Zur Bestimmung muß die organische Substanz vorerst entweder nach der Methode von Carius oder nach der Bestimmung im Perlenrohr nach Pregl zerstört werden. Das gebildete Halogensilber wird jedoch nicht auf ein Filtrerröhrchen, sondern auf einen Mikro-Neubauer-Tiegel (s. S. 105) filtriert, bei 150 Grad getrocknet und gewogen. Der ganze Halogensilberniederschlag wird nun mit der sechsfachen Menge analysenreinen Ammoniumbromides oder Ammoniumjodides versetzt und im Muffelofen bei 250 bis 300 Grad erhitzt. Sobald das Ammoniumhalogenid verdampft ist, wird der Tiegel zurückgewogen. Bezüglich Abkühlung vor dem Wägen siehe S. 105. Das Erhitzen im Muffelofen muß wiederholt werden, bis die Gewichtskonstanz des Tiegels erreicht wird. Aus dem Gewicht des Halogensilbergemisches und dem Gewicht des daraus entstandenen Silberbromides oder Silberjodides wird der Gehalt an Chlor bzw. Brom nach der Tabelle 6 in Küsters Logarithmischen Rechentafeln errechnet. Die Abweichungen von der Theorie betragen 0,2 bis 1%.

## Die quantitative Bestimmung des Schwefels.

Die quantitative Bestimmung des Schwefels kann analog der Halogenbestimmung nach der Mikro-Carius-Methode (S. 85) oder auch nach der Verbrennungsmethode im Perlenrohr nach Pregl ausgeführt werden. Im Gegensatz zur Halogenbestimmung ist bei der Schwefelbestimmung die Analyse im Perlenrohr vorteilhafter als die Analyse nach Carius.

Außer der gravimetrischen Methode kann die Schwefelbestimmung auch maßanalytisch durchgeführt werden, und zwar für Substanzen ohne Stickstoff- und Halogengehalt nach F. Pregl,

<sup>1)</sup> Mikrochemie, Pregl-Festschrift S. 293 (1929).