

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 maÑanalytischen 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.

**Beschießen 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.