

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.

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.

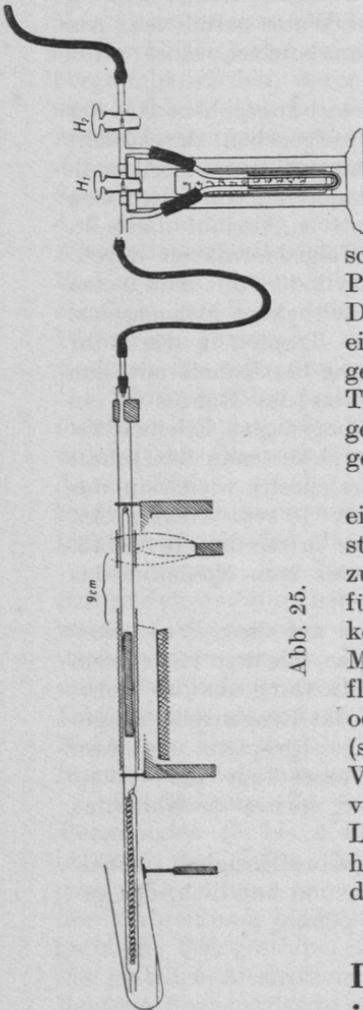


Abb. 25.

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 Soda-präparate (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 Waschrichtung).

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.

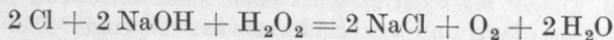
4. Reines Perhydrol.

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.¹⁾

Diese maßanalytische Methode wurde nach dem Vorbild der Methode von E. Rupp, Wegner und Maiß²⁾ 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.

¹⁾ Mikrochemie XI, 61 (1932).

²⁾ Ber. Dtsch. Pharmaz.-Ges. 262, 3 (1924).