

Mikro-Maßanalyse.

Büretten.

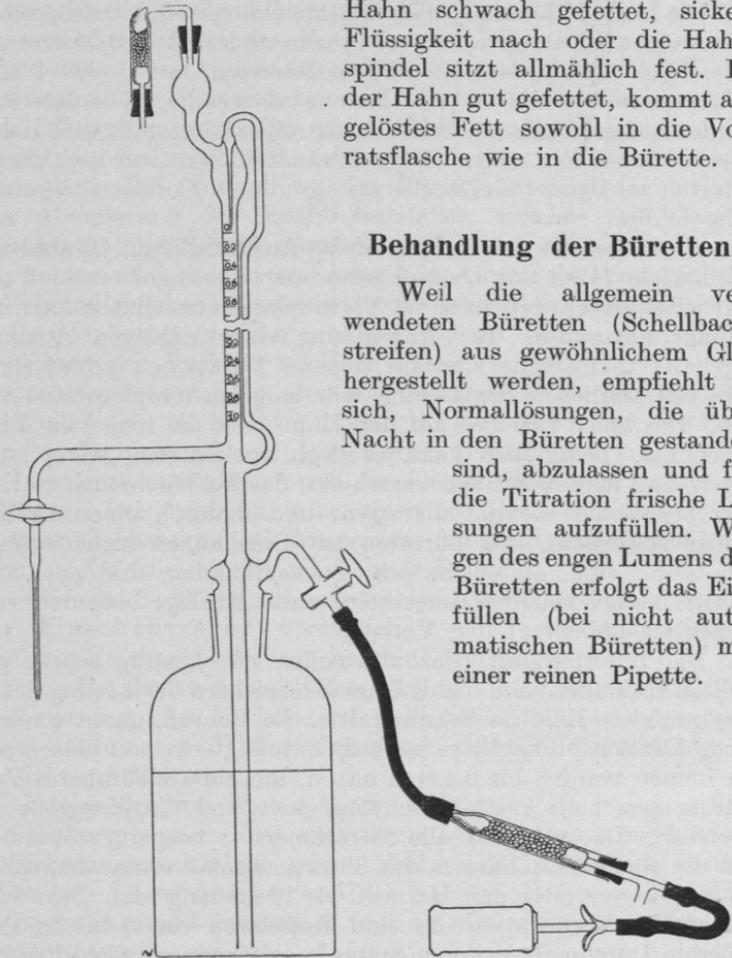
Die in der Mikroanalyse im allgemeinen verwendeten Büretten haben einen Fassungsraum von 10 ccm und sind in 0,05 ccm geteilt. Für Spezialzwecke werden Büretten mit 1 bis 3 ccm Fassungsraum und 0,01 ccm Teilung verwendet. Die Büretten wurden bisher immer mit Schellbachstreifen hergestellt, sind daher aus gewöhnlichem Glas. Erst in letzter Zeit wurden Mikrobüretten aus Jenaer Geräteglas erzeugt, deren Skalenstriche einen Ring bilden.

Wesentlich ist der Hahn und die Ausflußspitze. Obwohl wir durch viele Jahre mit Quetschhahn oder Glaskugelverschluß gut gearbeitet haben, ist doch die Verwendung von Glashähnen unbedingt anzuraten. Bei Anwendung einer richtigen Ausflußkapillare, und solche sind für genaue Titrationen erforderlich, geht das Abfließen der Lösung sehr langsam (tropfenweise) vor sich. Das lange Drücken auf den Hahn oder die Kugel ist nicht angenehm. Schließlich kann es doch vorkommen, wenn auch selten, daß man den Hahn verschiebt, das Schlauchstück stärker oder schwächer klemmt als zuvor und dadurch einen kleinen Fehler verursacht. Da Büretten mit Glashähnen nicht wesentlich teurer sind, als solche mit Quetschhähnen, und auch das Ansetzen eines neuen Hahnes keine große Auslage bedeutet, verdienen sie unbedingt den Vorzug.

Die Büretten mit Glashahn sollen zweckmäßig schräg gestellten Hahn besitzen, damit beim Nachsickern der Lösung durch eine gebildete Rille im Schmiermittel die Bohrung nicht erreicht wird. Die Ausflußkapillare kann dickwandig sein, soll jedoch nur ein Lumen von 0,3 bis 0,4 ccm haben, um ein annehmbares Verhältnis zwischen Ausflußgeschwindigkeit und Tropfengröße zu erreichen. Da nun fast alle Titrationen so ausgeführt werden, daß die Ausflußkapillare in das Titrationsgefäß eintaucht, sollen die Kapillaren unter dem Hahn 10 bis 12 cm lang sein. Sehr vorteilhaft für Titrationszwecke sind Kapillaren von 3 bis 3,5 mm äußerem Durchmesser, deren Spitze kegelförmig abgeschliffen ist. Beim Austreten der Flüssigkeit werden kleine Mengen von der rauhen Kegelfläche aufgenommen und bilden einen deutlich sichtbaren Saum. Die Entnahme von 0,005 bis 0,01 ccm gelingt mit diesen Ausflußspitzen sehr gut.

Büretten mit Standflaschen aus Jenaer Glas, Glasschliff, automatische Nullpunktseinstellung, Natronkalkrohr beim Gebläse und der Bürettenöffnung (s. Abb. 38) sind sehr praktisch.

Die ursprünglich von F. Pregl gewählte Form, bei welcher Bürette und Steigrohr eine Röhre bilden, die durch einen Hahn abgeteilt ist, hat sich nicht so bewährt wie die vorangehend besprochene Anordnung. Ist der Hahn schwach gefettet, sickert Flüssigkeit nach oder die Hahnspindel sitzt allmählich fest. Ist der Hahn gut gefettet, kommt abgelöstes Fett sowohl in die Vorratsflasche wie in die Bürette.



Behandlung der Büretten.

Weil die allgemein verwendeten Büretten (Schellbachstreifen) aus gewöhnlichem Glas hergestellt werden, empfiehlt es sich, Normlösungen, die über Nacht in den Büretten gestanden sind, abzulassen und für die Titration frische Lösungen aufzufüllen. Wegen des engen Lumens der Büretten erfolgt das Einfüllen (bei nicht automatischen Büretten) mit einer reinen Pipette.

Abb. 38.

Die Lösungen müssen tadellos abfließen und dürfen nicht das geringste Tröpfchen hinterlassen, worauf man ständig achtet. Um dies zu erreichen, füllt man die Büretten nach jedem Gebrauch sogleich wieder auf. Außerdem reinigt man sie gelegent-

lich durch Einfüllen von heißer Schwefelchromsäure (Wasserbadtemperatur), welche man mindestens 5 bis 10 Minuten, eventuell über Nacht in den Büretten beläßt.

Nach jeder Reinigung mit Schwefelchromsäure muß die Hahnspindel herausgenommen, abgespült und abgewischt werden (desgleichen das Schliffstück), dann mit wenig Vaseline gefettet wieder eingesetzt werden.

Nach dem Auswaschen mit Wasser werden die Büretten zweimal mit der Lösung ausgespült, mit welcher sie später gefüllt werden.

Normallösungen.

Herstellung der Normallösungen.

(Näherungsverfahren.)

Die Normallösungen werden am besten nach dem Näherungsverfahren von F. Pregl¹⁾ hergestellt. Das Näherungsverfahren hat folgendes Prinzip: Man verwendet von der jeweiligen Titersubstanz etwas mehr als für die Volummenge der Lösung erforderlich ist. Das Volumen wählt man zweckmäßig groß (3 bis 10 Liter). Die Flüssigkeitsmenge kann entweder gewogen oder einfach mit einem Meßzylinder in die Vorratsflasche eingemessen werden. Von der gut durchmischten Lösung füllt man in eine Mikrobürette ab (vorher ausspülen) und stellt sie gegen eine genaue Urtiterlösung, die ebenfalls aus einer Bürette vorgelegt wird. Nach der Titration wird die zur Verdünnung der Lösung erforderliche Menge Wasser berechnet, *jedoch nur ein um 10% geringeres Volumen zur Lösung zugefügt*. Die verdünnte, gut durchmischte Lösung wird neuerlich gegen die Urtiterlösung gestellt. Der berechnete Zusatz von Wasser ist diesmal schon gering; man fügt abermals um 10% weniger zu als berechnet wurde und stellt nachher neuerlich gegen die Urtiterlösung. Wenn man dem richtigen Titer schon sehr nahe kommt, empfiehlt es sich für die Berechnung der weiteren Verdünnung zwei Titrationen mit möglichst großem Flüssigkeitsverbrauch (jedoch innerhalb 10 cem) durchzuführen.

Das Näherungsverfahren ist sehr praktisch, da man un-
gemein rasch der richtigen Konzentration nahe kommt und mit Ausnahme der Urtiterlösung keine Meßkolben braucht. Der eigentliche Vorteil liegt jedoch in der Anwendung großer Flüssigkeitsmengen. Einerseits braucht man die zum Ausspülen und Füllen der Bürette entnommene Menge entweder gar nicht oder

¹⁾ Ztschr. f. analyt. Chem. 67, 23 (1925).

nur annähernd in Rechnung zu stellen, andererseits kommt man schließlich zu einem Titrationsergebnis, nach welchem man zu 3 oder 5 Liter Flüssigkeit einige Kubikzentimeter Wasser neuerlich zufügen soll. Gibt man von dieser berechneten Menge nur die Hälfte zu, so ist die Lösung auf das Genaueste eingestellt, da sich der fehlende Rest experimentell nicht mehr nachweisen läßt. Im übrigen kann es nie vorkommen, daß man die Normallösung zu stark verdünnt.

Die Lösungen müssen 1 bis 2 Tage in einer Vorratsflasche aus Jenaer Glas stehen, ehe der endgültige Titer festgestellt wird. Es empfiehlt sich daher, die zuletzt berechneten geringen Verdünnungen der Lösungen erst nach dem zweitägigen Stehen durchzuführen. Die endgültige Titerstellung soll nicht durch die beim Näherungsverfahren gebrauchte Urtiterlösung erfolgen, sondern durch mehrere, genaueste Einwaagen der Urtitersubstanz.

Normalität der Lösungen.

In der Mikroanalyse wurden zuerst von F. Pregl zwei Normallösungen verwendet, eine $n/45$ Lösung für die Titration von Karboxylgruppen und eine $n/70$ Lösung für die Kjeldahl-Bestimmungen. Die Konzentration der Lösungen wurde so gewählt, um eine direkte Umrechnung auf das Resultat zu ermöglichen. Von diesen durch viele Jahre verwendeten Lösungen ist man abgekommen und zur Vereinfachung allgemein auf $n/100$ Lösungen übergegangen.

Die $n/100$ Lösungen stellen, soweit es die Azidimetrie betrifft, schon eine weitgehende, noch zweckmäßige Verdünnung dar; in der Jodometrie kann zur Erreichung einer größeren Genauigkeit auch eine $n/200$ Lösung mit gutem Erfolg verwendet werden. Mit $n/100$ Lösungen lassen sich zwar alle Mikrotitrationsen durchführen, wenn man auch bei dieser Konzentration nicht immer mit einer Bürettenfüllung auskommt, was für die Exaktheit der Titration weniger günstig ist (zweifache Ablesung).

In der Frage der Normalität der Lösungen in der Mikroanalyse sei auf eine interessante Veröffentlichung von Friedrich L. Hahn¹⁾ besonders hingewiesen. Der Autor erörtert die Nachteile durch unnötiges Verdünnen der Titrierlösungen und führt weiter aus: „Dazu gehört auch die Anwendung zu verdünnter Maßlösungen. *Wenn die kleinste, mit den angewandten Büretten abteilbare und meßbare Menge der Maßlösung gerade eben den*

¹⁾ Ztschr. f. analyt. Chem. 80, 321 (1930).

Umschlag hervorruft (Umschlagswechsel zwischen zwei möglichst nahe benachbarten, aber deutlich unterscheidbaren Farbtönen), dann ist eine weitere Steigerung der Genauigkeit niemals durch Anwendung einer verdünnteren Maßlösung zu erreichen, sondern nur indem man eine stärkere Maßlösung und eine Bürette mit kleiner Tropfengröße und feinerer Unterteilung verwendet.“

In diesem Sinne hat die Verwendung von $n/50$ Lösungen in der Mikroanalyse zweifellos viel Berechtigung, zumal die Büretten die Entnahme von $1/100$ ccm ermöglichen, was für die gewöhnlichen Bestimmungen vollkommen ausreicht. Die Anwendung von $n/50$ Lösungen erfordert nur eine Bürettenfüllung und die Beurteilung des Titrationsendpunktes ist für den weniger Geübten leichter, da auf Zusatz von $1/100$ ccm solcher Lösungen der Farbumschlag sich etwas deutlicher einstellt als bei $n/100$ Lösungen. Dies gilt vor allem für die Titration größerer Flüssigkeitsmengen (20 bis 40 ccm) und Anwendung von Methylrot als Indikator (Kjeldahl-Bestimmung, Schwefelbestimmung, Halogenbestimmung). Auch zeigt die Erfahrung, daß die Entnahme von $1/100$ ccm von den Praktikanten viel rascher erlernt und getroffen wird, als die Beurteilung des Indikatorfarbtones.

Lauge.

Zur Herstellung von $n/100$ oder $n/50$ carbonatfreien Laugen bedient man sich am besten nach Pregls Vorschrift der sogenannten Öllauge von Sörensen. Diese wird durch Lösen von reinstem Ätznatron in der gleichen Gewichtsmenge Wasser hergestellt, wobei man unter ständigem Schütteln in einer durch Kautschukstopfen verschlossenen Flasche arbeitet. Nach dem Auflösen stellt man die heißgewordene Lösung in einen Topf mit fast zum Sieden erhitztem Wasser, damit durch die geringere Viskosität der Lauge (bei der erhöhten Temperatur) das ausgeschiedene Carbonat sich zu Boden senkt, was innerhalb eines halben Tages der Fall ist. Die so erhaltene Öllauge dient als Ausgangsmaterial für die Herstellung carbonatfreier Laugen.

In das Vorratsgefäß aus Jenaer Glas bzw. in die Standflasche der Bürette füllt man ausgekochtes destilliertes Wasser, und zwar nur 80% des Fassungsvermögens der Flasche. Die Öllauge wird mit einer Pipette zugefügt. Für $n/100$ Lösungen nimmt man 0,3 ccm Öllauge auf 400 ccm Wasser. Von Laugen stellt man sich keinen großen Vorrat her, da der Titer für längere Zeit nicht konstant bleibt (1 bis 2 l).

Als Urtitlerlösung für das Näherungsverfahren verwendet F. Pregl eine $n/100$ Salzsäure, die durch Verdünnen einer $n/10$

Salzsäure im Meßkolben und Überprüfung mit reiner Soda hergestellt wurde. Viel besser verwendet man zur Stellung von Laugen nach einem Vorschlag von M. K. Zacherl und H. G. Krainik¹⁾ Kaliumbijodat, welches nach der Vorschrift von König-Kolthoff²⁾ leicht darzustellen ist oder in reiner Form von der Firma Kahlbaum in Berlin bezogen werden kann. Das Bijodat ermöglicht die direkte Titerstellung der Lauge, was ein großer Vorzug ist. Das Präparat hat unbegrenzte Haltbarkeit und es kann zur Titerstellung mit Phenolphthalein oder Methylrot als Indikator verwendet werden. Auch das hohe Molekulargewicht (389,95) erweist sich als ein Vorteil.

1 ccm n/100 Kaliumbijodat enthält 3,8995 mg Bijodat.

1 ccm n/50 „ „ „ 7,7990 mg „ „

Zur Berechnung des Faktors braucht man die eingewogenen Mengen Kaliumbijodat nur durch die obgenannten Zahlen zu dividieren und erhält so die theoretisch erforderliche Menge n/100 bzw. n/50 Lauge. Als Einwaage von Bijodat für die Titerstellung der Lauge wird man bei n/100 Lösungen 15 bis 30 mg wählen, bei n/50 Lauge doppelt so viel.

Säuren.

In der organischen Mikroanalyse werden sowohl Salzsäure als auch Schwefelsäure für Normallösungen verwendet. Die Schwefelsäure ist erforderlich zur maßanalytischen Bestimmung des Schwefels und kann auch für alle übrigen Bestimmungen verwendet werden.

Die Herstellung der Normallösung erfolgt zweckmäßig immer durch Zufügen reiner konzentrierter Säure zur gemessenen Wassermenge. Die Einstellung erfolgt nach dem



Abb. 39.

Näherungsverfahren. Die Titerstellung kann entweder durch genau gestellte Lauge oder durch eingewogene reinste Soda erfolgen. Bei Überprüfung des Titers durch mehrere Einwaagen

¹⁾ l. c.

²⁾ J. M. Kolthoff, Die Maßanalyse, II. Teil, S. 107. Verlag Springer, Berlin 1928.

von reiner Soda auf der Mikrowaage empfiehlt es sich Wägoröhren mit Außenschliff und Fettrille zu verwenden (s. Abb. 39). Das Schliffstück bis zur Rille bleibt fettfrei.

Kaliumpermanganatlösung.

Die Herstellung einer $n/100$ Kaliumpermanganatlösung erfolgt nach F. Pregl auf folgende Weise: Die Wandung der Vorratsflasche wird zunächst mit konzentrierter Kaliumpermanganatlösung und konzentrierter Schwefelsäure benetzt, desgleichen der Schliff, dann einige Zeit stehen gelassen und schließlich gründlich mit Leitungswasser und mit destilliertem Wasser ausgewaschen. Die für das Näherungsverfahren vorbereitete (etwa stärkere) Kaliumpermanganatlösung wird mindestens 2 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt und nach dem Abkühlen in die Vorratsflasche überleert. Zum Verdünnen des Volumens nach dem Näherungsverfahren wird nicht Wasser, sondern eine stark rosa gefärbte Kaliumpermanganatlösung verwendet, welche ebenfalls mehrere Stunden auf dem Wasserbade erhitzt wurde. Der Gehalt dieser verdünnten Lösung an Kaliumpermanganat wird nicht berücksichtigt. Die Titerstellung erfolgt gegen reinstes Natriumoxalat.

Jodlösung.

Die gewogene Menge reinsten Jods wird in konzentrierter Kaliumjodidlösung gelöst; ein Überschuß von Kaliumjodid ist vorteilhaft. Die Lösung wird mit ausgekochtem, destilliertem Wasser auf das berechnete Volumen verdünnt und nach dem Näherungsverfahren gegen Thiosulfatlösung gestellt. Man wägt etwas mehr Jod ab als theoretisch erforderlich ist; von reinstem Kaliumjodid nimmt man ungefähr die doppelte Menge der Jodeinwaage.

Natriumthiosulfatlösung.

Bei Natriumthiosulfatlösungen ist die Herstellung von $n/100$ Lösungen auf Vorrat nicht besonders empfehlenswert. Abgesehen von der Haltbarkeit der Lösungen, wird die Thiosulfatlösung in verschiedenen Konzentrationen gebraucht. So wird man z. B. bei der Methoxylbestimmung bzw. Methylimidbestimmung mit $n/30$ bis $n/50$ Lösungen arbeiten, da man sonst mit einer Bürettenfüllung nicht das Auslangen findet; andererseits braucht man für die Acetylbestimmung $n/100$ Lösungen. Man nimmt zweckmäßig $n/10$ Thiosulfatlösung und verdünnt für den täglichen Gebrauch in einem Meßkolben; die Stellung des Titors

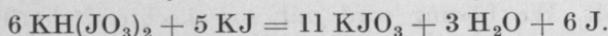
erfolgt mit der verdünnten Lösung. Bei allen maßanalytischen Bestimmungen in der Mikroanalyse ist es unzulässig, den Titer einer n/10 Lösung auf eine weiter verdünnte Normallösung zu übertragen.

Zur Herstellung n/10 Lösungen wiegt man etwas mehr als theoretisch erforderlich ist ein (25 g kristallisiertes Natriumthiosulfat auf 1 Liter), löst in ausgekochtem, destilliertem Wasser und fügt 1% des Volumens an Amylalkohol zu¹⁾. Nach zweitägigem Stehen filtriert man in die Vorratsflasche ab. Da die Thiosulfatlösungen oft gebraucht werden (Arsenbestimmung, Methoxyl, Methylimid, Acetylbestimmung), empfiehlt es sich, eine Bürette mit Standflasche (automatische Bürette) zu verwenden. Eine weitere Einstellung nach dem Näherungsverfahren wird man im allgemeinen unterlassen und den jeweiligen Faktor der Lösung benützen, vorausgesetzt, daß dieser nicht zu groß ist.

Es ist selbstverständlich, daß man zur Verdünnung der Lösung immer den gleichen 100-ccm-Meßkolben verwendet.

Zur Titerstellung läßt man 10 ccm der n/10 Thiosulfatlösung aus der Bürette langsam in den Meßkolben abfließen, wartet eine Minute, um die Ablesung zu kontrollieren (Nachfließen der Lösung), spritzt die Bürettenspitze ab und füllt mit ausgekochtem destilliertem Wasser bis zur Strichmarke auf. Mit der gut durchmischten Lösung spült man eine Mikrobürette zweimal aus und füllt sie auf.

Die Stellung des Titers der verdünnten Lösung erfolgt am besten mit Kaliumbijdodät nach der Gleichung:



Die in einem Erlenmeyerkolben (50 ccm) eingewogene Menge (15 bis 40 mg Kaliumbijdodät) wird in ausgekochtem destilliertem Wasser gelöst, 2 bis 3 ccm einer reinen 5%igen Kaliumjodidlösung zugefügt, nach dem Umschwenken mit einem Uhrglas zugedeckt und nach 5 Minuten titriert. Einwaage dividiert durch 3,8997 (log. = 59103) ergibt die Kubikzentimeter n/100 Kaliumbijdodät bzw. die theoretisch erforderliche Menge n/100 Thiosulfatlösung.

Eventuell kontrolliert man die Titrationsen mit einer kleinen Bijdodateinwaage (2 bis 3 mg) gleich wie vorher, fügt jedoch etwas verdünnte, ausgekochte Salzsäure zu und titriert das nach der Gleichung $\text{KH}(\text{JO}_3)_2 + 10 \text{KJ} + 11 \text{HCl} =$
 $= 11 \text{KCl} + 6 \text{H}_2\text{O} + 12 \text{J}$
 ausgeschiedene Jod.

¹⁾ C. Mayr und E. Kerschbaum, Ztschr. f. analyt. Chem. **73**, 321 (1928).

Kaliumjodid- und Kaliumjodatlösungen.

Von diesen in der Jodometrie verwendeten Lösungen stellt man sich aus reinsten Salzen und gut ausgekochtem Wasser eine 5%ige Kaliumjodid- und eine 4%ige Kaliumjodatlösung her. Man verwendet zum Aufbewahren braune Flaschen mit Gummistopfen von 50 ccm Inhalt. Ein großer Vorrat ist nicht empfehlenswert. Die Lösungen dürfen auf Zusatz verdünnter Schwefelsäure und Stärkelösung keine Blaufärbung zeigen. Die Prüfung mit Salzsäure ist nicht zu empfehlen, da solche oft chlorhältig ist.

Indikatoren.

Methylrot: Lösungen von Methylrot in einer zur Lösung nicht ausreichenden Menge von n/10 Lauge (Bodenkörper).

Phenolphthalein: 1%ige alkoholische Lösung.

Stärkelösung: 2- bis 4%ige Lösung. Am besten verwendet man „lösliche Stärke“. Die Lösung soll auf Zusatz von einem Tropfen verdünnter Jodjodkaliumlösung einen rein blauen Farnton geben.

Titrationen.

Die Titrationen werden soweit es möglich ist, mit kleinen Flüssigkeitsmengen (5 bis 10 ccm) durchgeführt. Als Titrationsgefäße kommen nur solche aus Jenaer Glas oder Quarz in Betracht. In der Azidimetrie wird in der Regel heiß titriert. Der Zusatz des Indikators erfolgt am besten mit Hilfe einer Kapillare.

Bei Anwendung von Methylrot als Indikator gibt man nur so viel Indikator zu, daß die Lösung deutlich angefärbt ist (weder zu blaß noch zu kräftig), da sonst der Endpunkt schwer zu erkennen ist. Außerdem achtet man, ob der kanariengelbe Farbton bestehen bleibt (Nachrötung). Bei Anwendung von Phenolphthalein titriert man auf die erste deutliche, mindestens 10 Sekunden bestehenbleibende Rotfärbung. Vorteilhaft stellt man unter die Bürette eine passende weiße Reibschale, in welche man das Kölbchen hineinhält, um den Farbton besser zu sehen. Dies ist vor allem am Abend bei Anwendung von Tageslichtlampen sehr zu empfehlen.

In der Jodometrie titriert man immer zuerst auf blasse Gelbfärbung und setzt erst dann die Stärkelösung zu. Mit Erreichung des blaßblauen Farbtönen fügt man nur mehr kleinste Tröpfchen ($\frac{1}{100}$ ccm) zu und wartet nach dem Umschwenken einige Sekunden ab.

Für Erreichung exakter Resultate in der Mikroanalyse ist

vor allem erforderlich, daß bei der Titerstellung der Lösungen und bei den späteren Titrationsen vollkommen gleiche Bedingungen eingehalten werden. Hieher gehört, abgesehen von den gleichen Meßgeräten, auch die gleichartige Entnahme der Lösung aus der Bürette (Ausflußgeschwindigkeit) und der Zeitpunkt der Ablesung, z. B. immer zwei Minuten nach erfolgter Titration.

Mikro-Molekulargewichtsbestimmung.

Für die Mikro-Molekulargewichtsbestimmung kommen vor allem die ebullioskopische Methode von Pregl, die kryoskopische Methode von K. Rast und die osmotische Methode von Barger in Betracht.

Die Durchführung einer Molekulargewichtsbestimmung nach der ebullioskopischen Methode im Mikrostile bereitet aus technischen Gründen große Schwierigkeiten. F. Pregl selbst ist bei der Anwendung dieser Bestimmung auf Gesamtsubstanzeinwaagen von 20 bis 24 mg gegangen. Die ebullioskopischen Molekulargewichtsbestimmungen, die ich vor 15 Jahren unter Anleitung Prof. Pregls mit seiner Apparatur durchführte, ergaben sehr zufriedenstellende Resultate. Diese Ergebnisse zu reproduzieren, ist mir später nicht mehr gelungen. Es ist möglich, daß dies durch Mängel der verwendeten Apparatur bedingt war, wie dies B. Flaschenträger¹⁾ nach seinen Erfahrungen vermutet. Für die Praxis wird sich die Anwendung der ebullioskopischen Methode nach einer Halb-Mikromethode, wie sie von E. Sucharda und B. Bobransky²⁾ angegeben wird, unbedingt besser empfehlen. Auf die nähere Besprechung der ebullioskopischen Methode nach Pregl wird daher nicht näher eingegangen.

Kryoskopische Methode nach K. Rast.³⁾

Die Methode von Rast beruht auf die Verwendung von Kampfer als Lösungsmittel, welcher für ein Mol gelösten Stoffes in 1000 Gramm Lösungsmittel eine Schmelzpunktsdepression von 40 Grad aufweist. Die ganze Bestimmung besteht sonach nur in einer gleichzeitig ausgeführten Schmelzpunktsbestimmung von angewandtem Kampfer und der Substanzlösung in Kampfer. Ein

¹⁾ Ztschr. f. angew. Chem., l. c.

²⁾ Halbmikromethoden zur automatischen Verbrennung organ. Substanzen und ebullioskopische Molekulargewichtsbestimmung, S. 135. Braunschweig 1929.

³⁾ B. 55, 1051 u. 3727 (1922).