

eine Gewähr für die Richtigkeit der Ausführung. Nur durch Wiederholung der Verbrennung unter ständiger Abänderung der Bedingungen kann man über die gemachten Fehler klar werden und die Bedingungen ausfindig machen, unter denen die Analyse in allen Fällen zuverlässige Resultate liefert. Diese Bedingungen sind je nach der Art des untersuchten Materials verschieden. Wir wollen hier die von uns im Laufe der letzten Jahre bei der Untersuchung des verschiedenartigsten tierischen und pflanzlichen Materials gesammelten Erfahrungen wiedergeben.

Wir waren hauptsächlich danach bestrebt, die Methode möglichst weitgehend zu schematisieren, damit sie auch von weniger geübten Jodanalytikern mit Erfolg verwendet werden kann.

Der Gang der Analyse gestaltet sich wie bei v. FELLEBERG, und die folgenden Ausführungen sollen nur eine Ergänzung und Schematisierung der v. FELLEBERG'schen Originalvorschrift darstellen.

## Der Gang der Analyse.

### 1. Die Zerstörung der organischen Substanz.

a) Das Auflösen des Materials. Um eine gute Durchschnittsprobe des zu untersuchenden organischen Materials zu erhalten, wird eine etwas größere Menge folgendermaßen in Lösung gebracht: Die gewogene Probe versetzt man mit einem Stückchen Ätzkali und wenig Wasser und erwärmt solange auf dem Wasserbade, bis vollständige Lösung eingetreten ist. Die zugesetzte Menge Ätzkali soll etwa 25 bis 50% vom Gewicht der Probe betragen. Die Zugabe von wenig Alkohol beschleunigt die Auflösung. Bei fettreichem Material muß man mehr Alkohol anwenden und häufig umschütteln. Fette und Öle werden mit alkoholischem Kali verseift.

Eiweißreiche Substanzen bilden bei der nachfolgenden Verbrennung reichlich Kohle, außerdem Blausäure und Ammoniak. Alle diese Stoffe stören die Bestimmung des Jods<sup>11)</sup>.

<sup>11)</sup> Vergl. TH. v. FELLEBERG (l. c.) über den störenden Einfluß des Ammoniaks; G. LUNDE und TH. v. FELLEBERG, *Ztschr. anorg. allg. Chem.*, 165, 234 (1927), über die Adsorption des Jods an Kohle und Kieselsäure. M. GUERBERT, *Journ. Chim. Phys.*, 17, Nr. 7 (1903), sowie J. CURTMAN und C. KAUFMAN, *Journ. Amer. chem. Soc.*, 40, 914 (1918), weisen auf den störenden Einfluß der Cyanide hin.

Es ist daher ratsam, beim Auflösen mehr Kalilauge als gewöhnlich zu verwenden (bis zum Vierfachen vom Gewicht der Probe). Der Zusatz von mehr Kalilauge hat folgende Vorteile:

1. Er bewirkt, daß die Masse beim Erhitzen zum Schmelzen kommt.

2. Er verhindert oder vermindert die Abscheidung von Kohle, indem die Kalilauge mit der Kohle unter Bildung von Karbonat reagiert.

3. Er bewirkt die Zersetzung von Cyaniden und Ammoniumsalzen.

Zellulose, Chitin und ähnliche Verbindungen werden erst beim Schmelzen mit Ätzalkalien zersetzt. Will man in ihnen Jod nachweisen, so muß die alkalische Lösung zur Trockne verdampft werden und dann über freier Flamme unter stetigem Umschwenken zum Schmelzen erhitzt werden. Unter starker Gasentwicklung wird die Substanz zersetzt und läßt sich dann in Wasser auflösen. In derselben Weise verfährt man mit kieselsäurereichem Material.

Ist die Probe dagegen kalkreich, so muß sie entweder erst mit Lauge und dann mit Salzsäure, oder besser, erst mit Salzsäure (am Rückfluß) und dann mit Kalilauge behandelt werden. Genauere Vorschriften für die Bestimmung des Jods in solchen kalkreichen Proben werden weiter unten gegeben.

b) Das Veraschen. Ein aliquoter Teil des gelösten Materials (entsprechend zirka 1 g frischer Substanz) wird in eine Eisenschale (besser eine V2A-Schale von Krupp) gebracht, mit 1 bis 2 ccm etwa 50%iger Pottaschelösung versetzt und auf dem Wasserbade soweit als möglich eingedampft. Fast immer enthält der Eindampfrückstand noch etwas Wasser; man muß daher sehr vorsichtig sein, wenn man nun mit dem Erhitzen über freier Flamme beginnt. Man vermeidet lästiges Spritzen dadurch, daß man im ersten Augenblick mit sehr starker Flamme erhitzt, damit das Wasser aus den unteren Schichten ausgetrieben wird, ehe die ganze Salzmasse zusammengebacken ist. Sobald die Masse anfängt, harte Krusten zu bilden, stellt man den Brenner rasch ganz klein und steigert dann erst ganz allmählich die Temperatur wieder bis auf etwa 450 bis 500°. Das Spritzen ist besonders lästig bei Proben, die viel Chloride oder Sulfate enthalten; bei der Untersuchung von sauren Aufschlüssen ist daher besondere Vorsicht geboten.

Schließlich erhitzt man die Substanz etwa zehn Minuten lang bei 450 bis 500° und prüft dann, ob der bei der Verbrennung auftretende Geruch verschwunden ist. Gegebenenfalls setzt man das Erhitzen solange fort, bis der Geruch auf alle Fälle nur noch ganz schwach ist. Es ist gut, die Schale etwas schief zu stellen, damit sich ein Luftstrom ausbilden kann, der die Verbrennungsgase mitreißt. Man muß darauf achten, daß an keiner Stelle Überhitzung eintritt.

Ist der Verbrennungsgeruch fast oder ganz verschwunden, so schreckt man die Schale in kaltem Wasser ab und löst den Inhalt in wenig Wasser. Haben sich Kohleklumpen gebildet, so müssen diese mit einem Pistill verrieben werden. Sind die Salzkrusten während der Verbrennung sehr hart geworden, so muß man nochmals 1 bis 2 ccm Pottaschelösung zusetzen, ehe weiter verbrannt wird. Dann dampft man wieder ein. Um Zeit zu sparen, kann man dieses Eindampfen über freier Flamme vornehmen (oder auf dem Sandbad). Sobald das Eintrocknen beginnt, muß man durch Einhaltung der oben beschriebenen Vorsichtsmaßregeln mögliches Spritzen verhindern. Man erhitzt dann wieder auf 450 bis 500° und fährt solange mit dem Erhitzen fort, bis der Geruch verschwunden ist. Dann wird die Schale wieder abgeschreckt, der Inhalt in wenig Wasser aufgelöst, die Kohleklumpen zerrieben, wieder zur Trockne verdampft und wieder bis zum Verschwinden des Geruchs erhitzt.

Wenn nach dreimaliger Verbrennung die gebildete Kohle immer noch nicht verbrannt ist, setzt man reichlich Wasser zu (etwa 50 ccm), läßt kurze Zeit stehen, saugt dann von der Kohle durch ein kleines Filterchen ab, wäscht zweimal mit etwa 10 ccm Wasser nach und saugt dann noch einige Zeit kräftig, um die Hauptmenge der Flüssigkeit aus der Kohle herauszusaugen. Dann bringt man die Kohle mitsamt dem Filterchen in die Eisenschale zurück, spült alle im Trichter haftenden Reste nach, verdampft zur Trockne und verbrennt alles bei schwacher Rotglut. Nun gießt man das Filtrat in die erkaltete Schale zurück, dampft wieder zur Trockne ein und erhitzt bis zum Verschwinden des Geruchs, wie oben beschrieben. Manchmal muß das Erhitzen noch ein zweites Mal vorgenommen werden.

Die Seifen von tierischen Fetten und Ölen verbrennen im allgemeinen sehr schwer. Das Filtrat von der Kohle ist in solchen Fällen häufig dunkelbraun bis schwarz. Bei der nachherigen Ver-

brennung tritt wieder Kohlebildung auf. Die Kohle wird wieder abfiltriert und für sich verbrannt. Es ist ratsam, bei fetten Substanzen:

1. mit der Temperatur so hoch zu gehen, wie überhaupt zulässig, ohne Jodverluste befürchten zu müssen,

2. zum Entfernen der Kohle entweder ein Oxydationsmittel ( $\text{Na NO}_3$ ) oder etwas Ätzkali zuzusetzen.

Die Verbrennung der organischen Substanz kann nur dann als vollständig angesehen werden, wenn die Salzmassen nach dem Veraschen reinweiß oder durch Beimischung von Ferrioxyd hellrotbraun gefärbt sind. Alle grauen Töne deuten auf unvollständige Verbrennung.

## 2. Die Anreicherung des Jods und die Zerstörung der letzten Spuren organischer Substanz.

a) Die Alkohol extraktion. Nachdem sich die Schale abgekühlt hat, gibt man etwa 2 bis 3 ccm 96%igen Alkohol auf die Salzmasse, setzt einige Tropfen Wasser zu und läßt dann mindestens zehn Minuten stehen. (Die Schale soll mit einem Uhrglas bedeckt werden.) Dabei wird die Salzmasse aufgeweicht. Dann verreibt man solange mit einem Achatpistill, bis sich ein gleichmäßiger, dickflüssiger Salzbrei gebildet hat und an keiner Stelle mehr Salzkrusten an der Schale haften. Sollte letzteres der Fall sein, so werden die Krusten durch vorsichtiges Zutropfen von Wasser (oder auch Pottaschelösung) und erneutes Verreiben aufgelöst.

Jetzt wird der Alkohol durch Dekantieren in eine etwa 5 cm weite Goldschale mit flachem Boden übergeführt<sup>12)</sup>. Zu diesem Zweck wird der Rand der Eisenschale außen mit etwas Vaseline bestrichen und der Rand der Goldschale an einer Stelle nach innen gebogen (nicht geknickt!). Bringt man nun die eingebogene Stelle der Goldschale zur Berührung mit dem inneren Rand der Eisenschale, so gelingt es durch Neigen der Schalen gegeneinander, den Alkohol ohne Verluste in die Goldschale überzugießen. Die Extraktion wird mindestens dreimal wiederholt.

b) Die erste Verbrennung in der Goldschale.

<sup>12)</sup> Goldschalen werden von uns an Stelle von Platinschalen verwendet. Sie haben den Vorzug der relativen Billigkeit, müssen aber sehr vorsichtig behandelt werden.