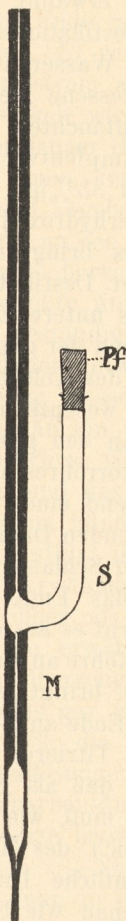


Fig. 295.



Präzisions-Auswasch-  
pipette ( $\frac{2}{3}$  nat. Größe).  
M Ringmarke.  
S Seitenschenkel.  
Pf Pfröpfchen.

messens der betreffenden Flüssigkeit mit einem kleinen Pfröpfen (*Pf*) verschlossen. Indem man den Inhalt der Pipette in das Zersetzungsröhrchen teilweise ausfließen läßt, entfernt man den Pfröpfen und bringt, mit Hilfe eines lang ausgezogenen Glasröhrchens, konzentrierte Schwefelsäure auf den Grund der Biegung des seitlichen Schenkels und läßt sie ebenfalls durch die kapillare Spitze dieser Pipette in das Kölbchen auslaufen. Dadurch werden sämtliche bei der Abmessung in dem Apparat befindlich gewesenen Flüssigkeitsanteile in das Kölbchen entleert. Man macht sich dadurch unabhängig von den Messungsfehlern, welche durch wechselnde Dicke der am Glas adhärierenden Schichte bei verschiedener Viskosität der Objekte bedingt werden.

Auch bei den beiden Arten der Stickstoffbestimmung empfiehlt es sich für den Anfänger, sich zuerst mit einer reinen Substanz so lange zu beschäftigen, bis eine große Serie von hintereinander ausgeführten Bestimmungen gute Resultate gegeben hat. Ich empfehle dazu wieder reines Leuzin, bei dem man mit Leichtigkeit, selbst bei Verwendung von nur 4 oder 5 mg, mit der Theorie (10.69% N) bis auf wenige Hundertstelprozente übereinstimmende Werte erhalten wird. Und im Ernstfalle greife man immer wieder darauf zurück, um damit die Apparate, Reagenzien und die eigene Übung zu prüfen.

Anmerkung. Obwohl ich über keinen hierauf bezüglichen Versuch verfüge, möchte ich hier der Meinung Raum geben, daß auf Grund der im früheren erwiesenen genauen Bestimmbarkeit kleiner Ammoniakmengen durch Destillation und Titration die Möglichkeit gegeben ist, den Phosphor in kleinen Mengen organischer Substanzen zu bestimmen. Der Weg wäre folgender:

Nach Verbrennung einiger Milligramm gewogener Substanz auf „nassem Wege“ fällt man die stark salpetersäurehaltige Flüssigkeit mit Ammoniummolybdat, wäscht den Niederschlag an der Handzentrifuge, spült ihn in ein Zersetzungskölbchen und bestimmt darin das Ammoniak im Sinne der vorstehenden Vorschrift.

### Einige Beleganalysen.

a) älteren Datums und mit der älteren Form der Absorptionsapparate ausgeführt.

Naphtalin . . . . .	11.69 mg :	6.66 H <sub>2</sub> O,	40.10 CO <sub>2</sub> =	6.38% H,	93.55% C gef.
	8.11 " :	4.73 " "	27.83 " =	6.53% " "	93.59% " "
				6.29% " "	93.71% " ber.
Cholesterin . . . . .	12.14 " :	13.22 " "	37.32 " =	12.18% " "	83.88% " gef.
	11.94 " :	13.06 " "	36.61 " =	12.24% " "	83.63% " "

Cholesterin . . . . .	10·87 mg : 11·87 H <sub>2</sub> O, 33·32 CO <sub>2</sub> = 12·22% H, 83·60% C gef.	
	13·30 " : 14·53 " 40·98 " = 12·23% " 84·04% " "	
		12·00% " 83·86% " ber.
Leuzin . . . . .	10·26 " : 9·06 " 20·64 " = 10·11% " 54·86% " gef.	
	5·09 " (745; 14°) : 0·468 cm <sup>3</sup> N = 10·72% N gef. 10·69% N ber.	
	6·72 " (725; 15°) : 0·639 " " = 10·75% " " 10·69% " "	
	8·79 " (725; 15°) : 0·832 " " = 10·67% " " 10·69% " "	
	10·91 " : 5·87 cm <sup>3</sup> $\frac{n}{70}$ HCl = 0·174 mg N = 10·76% gef.	
	6·44 " : 3·47 " $\frac{n}{70}$ HCl = 0·694 " " = 10·77% "	
p-nitro-Benzylchlorid	6·20 " (715; 18°) : 0·450 cm <sup>3</sup> N = 8·01% gef., 8·17% ber.	
Pyranthren . . . . .	10·20 " : 4·37 H <sub>2</sub> O, 35·59 CO <sub>2</sub> = 4·79% H, 95·16% C gef.	
		4·80% " 95·20% " ber.
Perylen . . . . .	11·90 " : 5·44 " 41·62 " = 5·12% " 95·38% " gef.	
		4·80% " 95·20% " ber.
Indanthren . . . . .	10·35 " : 2·87 " 28·86 " = 3·10% " 76·05% " gef.	
		3·19% " 76·00% " ber.
	1·99 " (700; 17°) : 0·120 cm <sup>3</sup> N = 6·54% N gef., 6·34% N ber.	
Dibenzoyl-1-5-dia- mino-anthrachinon	12·38 " 41·57 H <sub>2</sub> O, 34·19 CO <sub>2</sub> = 4·13% H, 75·32% C gef.	
		4·06% " 75·31% " ber.
	2·86 " (705; 17°) : 0·170 cm <sup>3</sup> N = 6·49% N gef., 6·28% C ber.	
Anthrazin . . . . .	13·40 " 5·13 H <sub>2</sub> O, 43·29 CO <sub>2</sub> = 4·28% H, 88·11% C gef.	
		4·24% " 88·39% " ber.
	9·71 " (715; 17°) : 0·621 cm <sup>3</sup> N = 7·08% gef., 7·37 ber.	
Flavanthren . . . . .	10·84 : 4·10 mg H <sub>2</sub> O, 35·06 CO <sub>2</sub> = 4·23% H, 88·21 gef.	
		4·24% " 88·39 ber.
	4·24 mg (715; 18°) : 0·288 cm <sup>3</sup> N = 7·50% N gef., 7·37% ber.	
Pr-1n-methyl-2-methyl- 3-isopropylindol	10·97 " : 9·10 H <sub>2</sub> O, 33·60 CO <sub>2</sub> = 9·29% H, 83·53% C gef.	
		9·15% " 83·36% " ber.
	5·70 cm <sup>3</sup> N (710; 18°) : 0·387 " = 7·44% N gef., 7·49% N ber.	
	7·00 cm <sup>3</sup> N (713; 17°) : 0·468 " = 7·39% " " 7·49% " "	
$\alpha$ -Bromisocapronyl- phenylalanin . . . . .	9·38 " : 4·91 H <sub>2</sub> O, 18·12 CO <sub>2</sub> = 5·86% H 52·68% C gef.	
		5·89% " 52·62% " ber.
	12·53 : 2·65 cm <sup>3</sup> $\frac{n}{70}$ HCl = 0·53 mg N = 4·23% N gef., 4·10% ber.	
	7·06 : 1·48 " $\frac{n}{70}$ HCl = 0·296 " " = 4·19% " " 4·10% "	
$\alpha$ -Brombutyryl- phenylalanin . . . . .	9·18 cm <sup>3</sup> : 4·55 H <sub>2</sub> O, 16·70 CO = 5·55% H, 49·61% C gef.	
		5·16% " 49·67% " ber.
	7·27 : 1·60 cm <sup>3</sup> $\frac{n}{70}$ HCl = 0·320 mg N = 4·40% N gef., 4·46% ber.	

b) mit der neuen Form der Absorptionsapparate ausgeführt von  
Dr. S. Etlbacher.

Choleinsäure . . . . .	8·02 mg : 7·38 H <sub>2</sub> O, 21·58 CO <sub>2</sub> = 10·30% H, 73·39% C gef.	
		10·28% " 73·41% " ber.
Naphtalin . . . . .	10·50 " : 6·20 " 36·04 " = 6·60% " 93·61% " gef.	
	11·21 " : 6·35 " 38·46 " = 6·39% " 93·56% " "	
		6·30% " 93·70% " ber.
Cholesterin . . . . .	8·69 " : 9·59 " 26·74 " = 12·35% " 83·92% " gef.	
		12·00% " 83·86% " ber.

Dibenzoyl-1-5-diamino- anthrachinon . . . . .	8·97 mg:	3·14 H <sub>2</sub> O,	24·80 CO <sub>2</sub> =	3·92 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> H,	75·40 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> C gef.
				4·06 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> „	75·31 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> „ ber.
Pyranthren . . . . .	8·11 „ :	3·41 „	28·25 „ =	4·71 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> „	95·00 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> „ gef.
				4·80 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> „	95·20 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> „ ber.
Perylen . . . . .	9·12 „ :	4·17 „	31·87 „ =	5·12 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> „	95·31 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> „ gef.
				4·80 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> „	95·20 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> „ ber.
Indolinon . . . . .	8·85 „ :	5·41 „	24·19 „ =	6·84 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> „	74·55 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> „ gef.
				6·88 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> „	74·49 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> „ ber.
	4·06 „ (714; 17 <sup>0</sup> ):	0·315 cm <sup>3</sup> =	8·58 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> N gef.;	8·70 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> N ber.	
Anthrazin . . . . .	7·77 „ :	3·05 H <sub>2</sub> O,	25·26 CO <sub>2</sub> =	4·39 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> H,	88·62 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> C gef.
				4·24 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> „	88·39 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> „ ber.
	5·34 „ (712; 15 <sup>0</sup> ):	0·351 cm <sup>3</sup> =	7·30 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> N gef.;	7·37 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> N ber.	
Trional . . . . .	5·20 „ :	10·05 BaSO <sub>4</sub> =	26·55 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> S gef.;	26·48 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> „ ber.	
	3·44 „ :	6·66 „	= 26·60 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> „	26·48 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> „	
Indanthren . . . . .	2·91 „ (718; 17 <sup>0</sup> ):	0·162 cm <sup>3</sup> =	6·19 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> N gef.;	6·34 <sup>0</sup> / <sub>0</sub> „ ber.	

Sämtliche, für die C-, H- und die beiden N-Bestimmungen erforderlichen Apparate sind von der Firma Gustav Eger, Graz, Zinzendorfgasse, genau nach meinen Angaben in der geschilderten Ausführung zu beziehen.

#### 4. Die Bestimmung des Schwefels und der Halogene in kleinen Substanzmengen.<sup>1)</sup>

Von Fritz Pregl und Max de Crinis.

Für die Abwägung der Substanz hat sich als das Zweckmäßigste erwiesen, diese in 3 cm langen und 1—1½ mm weiten, beiderseits offenen Kapillaren vorzunehmen. Zu diesem Ende wird die Kapillare, indem man sie mit dem schon erwähnten Aluminiumdrahtbänkchen auf die Wage bringt, gewogen; die auf einem Uhrglas mit einem kleinen Gaspistill, wenn nötig, zerriebene Substanz wird, indem man die Kapillare senkrecht in sie drückt, in einer Länge von 2—4 mm hineingepreßt. Dies macht ungefähr 4—8 mg Substanz aus. Die Kapillare wird nun abgeklopft und abgewischt, insbesondere dort, wo der freie Querschnitt der Substanz an dem einen Ende zutage tritt. Bei Körpern, welche sich nicht in der beschriebenen Weise auf den kleinen Raum gut zusammenpressen lassen, hilft man sich durch Nachschieben mit einem in das Lumen der Kapillare streng hineinpassenden Glasfaden. Die so beschickte Kapillare bringt man wieder mit dem Aluminiumdrahtbänkchen auf die linke Wageschale, und zwar so, daß das mit Substanz beschickte Ende während der Wägung über den Schalenrand (siehe Fig. 277) hinausragt und etwa davon abfallende Teile auch nicht mitgewogen werden können. Nun nimmt man die Kapillare, so wie beim Auflegen mit der Platinspitzenpinzette (*P*) von ihrer Unterlage ab und läßt sie ziemlich senkrecht in die vorher schon vorbereitete Bombenröhre hineinfallen. Diese bläst man sich aus Thüringer Weichglas von 1 cm

<sup>1)</sup> Die ersten, welche Halogen- und Schwefelbestimmungen in kleinen Mengen organischer Substanzen zur Ausführung brachten, waren *Emich* und *Donau*, Monatshefte f. Chemie. 30. 745. Die Hilfsmittel, deren sie sich dabei bedienten, sowie auch das Verfahren unterscheiden sich vielfach von dem unserigen.