

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

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

¹⁾ 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.

äußerem Durchmesser, 1 mm Wandstärke und 15—20 cm Länge, nachdem man dieses Rohr zuvor mit Salzsäure und Wasser, mit Seife und Watte gereinigt und durch Abspülen mit Wasser, Alkohol und Erhitzen getrocknet hat. Derartig vorbereitete Röhren bereitet man sich im Bedarfsfalle durch Abziehen und Abschmelzen von Röhrenstücken in der erforderlichen Länge her, wobei auf das Zustandekommen einer Kuppe von gleichmäßiger Wandstärke und Rundung das größte Gewicht zu legen ist. In diese Bomben hat man vor dem Hineinfallenlassen der Kapillare mit der gewogenen Substanz bei Halogenbestimmungen ein hanfkorngroßes Stück Silbernitrat, bei Schwefelbestimmungen ein ebenso großes Stück Baryumchlorid¹⁾ einzubringen. Nun fügt man etwa $\frac{1}{2}$ — 1 cm^3 konzentrierte Salpetersäure zu, indem man sie unter Schiefhaltung der Bombe und Drehen derselben die Wände herunterlaufen läßt, so daß eventuell höher haften gebliebene Substanzteile mit heruntergeschwemmt werden können. Nun wird die Bombe sofort in kunstgerechter Weise unter Bildung einer gleichmäßig gestalteten dickwandigen langen Kapillare vor der Gebläseflamme, an ihrem offenen Ende geschlossen und in der russenden Flamme diese Stelle gekühlt. Je nach Bedarf wird nun die Bombe in einem kleinen Schießofen auf 200° oder auf eine höhere Temperatur zwei Stunden lang oder noch länger erhitzt. Wegen des engen Querschnittes sind diese Bomben außerordentlich widerstandsfähig und vertragen anstandslos eine Erhitzung bis zu 300°, ohne daß Gefahr des Springens vorhanden ist, es sei denn, daß der Boden der Bombe oder die Kapillare nicht kunstgerecht ausgeführt worden sind, oder daß man auf die Kühlung in der russenden Flamme vergessen hat. Nach erfolgter Erhitzung und Auskühlung des Schießofens kann man die Bombe getrost herausnehmen und öffnet sie, indem man mit dem Glasmesser die Kuppe der Kapillare abschneidet und abbricht. Das Öffnen der Kapillare in der Flamme ist insofern wenig empfehlenswert, als sich bei der Erhitzung oft durch das Auskristallisieren von Baryumchlorid oder Silbernitrat die Kapillare verstopft, und man dann erst noch zum Abschneiden derselben schreiten muß. Nun wird die Bombe äußerlich gereinigt; in $\frac{2}{3}$ ihrer Länge schneidet man sie mit dem Glasmesser an, entfernt aus diesem Schnitt durch Abwischen alle Glassplitter und berührt die Stelle bei schräg gehaltener Bombe mit einem glühenden Glastropfen. Man verhindert dadurch das Hineinfallen von Splittern. Das abgesprengte verjüngte Ende der Bombe setzt man verkehrt auf den übrigen Teil der Bombe, den man zweckmäßigerweise in ein Eprovettengestell stellt, und füllt ihn mit siedendem, destilliertem Wasser aus einer kleinen Spritzflasche, deren Spitze einen haarfeinen Strahl liefert und die mittelst eines Kautschukschlauches leicht beweglich an das Steigrohr angefügt ist. Nun bringt man an den Rand des Tisches eine reine, mit Schnabel und ebenem Boden versehene Abdampfschale (*Sch*) aus Glas mit einem

¹⁾ Die Notwendigkeit dieser Maßnahme hat sich schon nach den ersten Versuchen im verflossenen Winter herausgestellt, weil sonst die Werte für den Schwefel stets zu niedrig ausfielen.

Inhalt von 50—70 cm^3 , entfernt den oberen Teil der Bombe und entleert ihren unteren Teil in diese Schale, indem man den heißen feinen Wasserstrahl schräg nach aufwärts in das Innere derselben richtet. Dabei fällt insbesondere, wenn man die Röhre dreht und durch etwas Aufklopfen auf den Tisch nachhilft, sowohl die Kapillare in die Schale, als auch der entstandene Niederschlag von Halogensilber, eventuell Baryumsulfat. Das Nachwaschen des Bombeninnern in der geschilderten Weise wiederholt man noch mehrmals und falls gewisse Anteile des Niederschlages in seltenen Fällen nicht durch den Wasserstrahl allein zu entfernen wären, bedient man sich eines kleinen Federchens (Fig. 296). Dieses schneidet man sich aus einer feinen Hühnerfeder zurecht und kittet das 1—1½ cm lange Endstück derselben in eine dickwandige Kapillare mit Harzkitt ein, wie die nebenstehende Zeichnung es darstellt. Nun ergreift man mit der sorgfältig zuvor gewaschenen und ausgeglühten Platinspitzenpinzette die am Boden der Glasschale liegende Kapillare in der Mitte, hält sie vertikal über der Schale und spült sie auf das sorgfältigste sowohl außen als innen ab; auch hier wird man in manchen Fällen genötigt sein, mit der kleinen Federfahne 1—2mal durch die Kapillare durchzufahren.

Fig. 296.



Federchen (nat. Größe).

Eine kleine Bemerkung soll hier über das ausgeschiedene Baryumsulfat Platz finden. Entgegen der sonstigen Erfahrung ist das in der Hitze des Schieföfens gebildete Baryumsulfat grob kristallisiert und die glitzernden Kristalle bilden in der Regel ein Aggregat, welches die Oberfläche des ursprünglichen Chlorbaryumkristalles nachahmt. Bei Schwefelbestimmungen ist es nun erforderlich, die das Baryumsulfat enthaltende Flüssigkeit nach Zusatz einiger Tropfen Salzsäure völlig zur Trockne abzdampfen¹⁾ und nach neuerlicher Befeuchtung mit verdünnter Salzsäure dies zu wiederholen, um auch die letzten Spuren von Salpetersäure zu entfernen. Die Flüssigkeit mit dem darin suspendierten Halogensilberniederschlag kann hingegen ohne weiteres der Filtration unterzogen werden.

Zu diesem Zwecke bedienen wir uns eines Mikro-Goochtiiegels (siehe Fig. 297) (*g*), den uns die Firma Heraeus in Hanau aus Platin²⁾ angefertigt hat. Er hat eine Höhe von 14, einen oberen Durchmesser von 12 mm , besitzt einen durchlochten Boden ohne ein zweites Sieb und außerdem eine Kappe (*k*) samt

¹⁾ Eine wesentliche Zeitersparnis lassen wir beim Abdampfen dadurch eintreten, daß wir auf das Flüssigkeitsniveau einen durch Watte filtrierten Luftstrom richten.

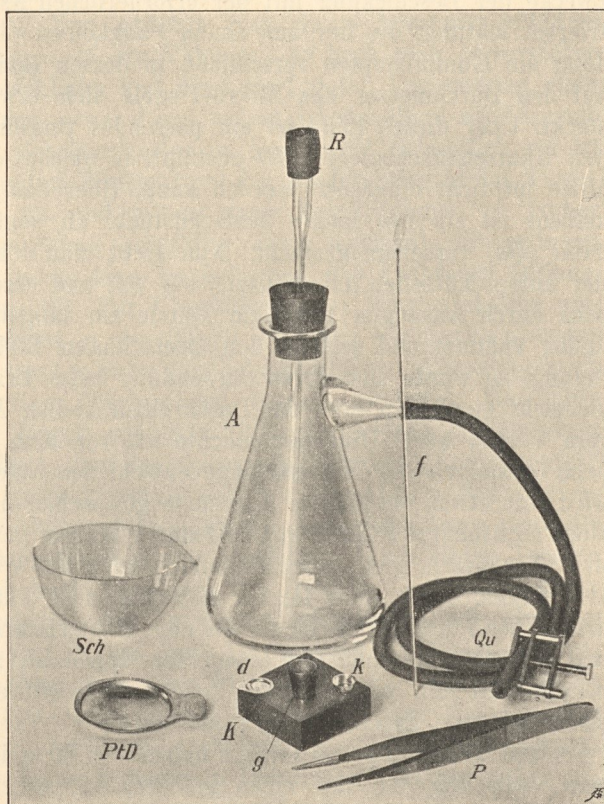
²⁾ Dieselbe Firma stellte mir gegenwärtig einen Mikro-Tiegel mit Filtrierschicht aus Platinschwamm nach dem Prinzipie des „Neubauertiiegels“ in den Dimensionen des oben beschriebenen Mikro-Goochtiiegels her, der den Vorteil hat, daß er stets gebrauchsfertig ist, und bei großer Filtrationsgeschwindigkeit die feinsten Niederschläge zurückhält.

Deckel (*d*). Sein Fassungsraum macht ungefähr $1\frac{1}{2} \text{ cm}^3$ aus und sein Gewicht beträgt rund 3.5 g . Für die Beschickung des Tiegels richtet man sich ein für allemal das im Handel als Goochtiegel-Asbest käufliche Präparat zum Zwecke seiner feineren Verteilung in der Weise her, daß man eine Portion desselben in einer Platinschale mit konzentrierter Schwefelsäure, der einige Kubikzentimeter Salpetersäure beigefügt sind, zu einem dünnen Brei anrührt und über der Flamme bis zum Sieden der Schwefelsäure erhitzt. In diesem Moment faßt man die Schale mit einer Tiegelzange, die mit Platinspitzen ausgestattet ist, und taucht alles zusammen in ein bereitstehendes Becherglas, das mindestens $1\frac{1}{2}$ Liter destillierten Wassers enthält. Durch die leichte Explosion findet eine noch feinere Auffaserung des Asbestes statt und man trennt nun durch Abgießen der aufgerührten Flüssigkeit das Feinverteilte vom etwa noch Grobgebliebenen. Nach einiger Zeit senkt sich in der Flüssigkeit die Hauptmenge der Fasern allmählich zu Boden, während feinste

Teilchen noch in Schwebe bleiben. Diese entfernt man durch wiederholtes Dekan-

tieren. Die Hauptmenge der Fasern saugt man nun auf einer Nutsche ab und wäscht sie, bis das ablaufende Wasser keine Schwefelsäurereaktion mehr gibt. Die abgesaugten Asbestfasern lassen sich vom Papierfilter als zusammenhängende verfilzte Masse abtrennen. Sie werden in eine Flasche geschoben und durch Übergießen von destilliertem Wasser in Suspension gebracht.

Fig. 297.



Utensilien zur Halogen- und Quecksilberbestimmung ($\frac{3}{10}$ nat. Größe).
A Absaugkolben mit Gummiring *R* und Schlauch mit Quetschhahn *Qu*.
Sch Glasschale. *PID* Platindeckel als Unterlage beim Glühen. *P* Pinzette.
f Federchen. *K* Kupferblock, darauf: *g* Mikro-Goochtiegel, *k* seine Kappe
 und *d* sein Deckel.

Man gewöhne sich, vor jeder Serie gleichartiger Analysen den Mikro-Goochtiiegel (*g*) sowie seine Kappe und Deckel in einer Eprovette mit verdünnter Salpetersäure auszukochen und innen mit einem an einem Zündholz aufgewickelten Wattebüschchen gut auszureiben. Nach sorgfältigem Ausspülen wird der Tiegel, indem man ihn mit der reinen Platinspitzenpinzette faßt, bis zum Verschwinden der Natriumflamme im Bunsenbrenner geglüht und hernach zum Zwecke des Abkühlens auf den schon mehrmals erwähnten Kupferblock (*K*) gestellt. Man bringt den Tiegel nun zum Zwecke der Beschickung mit der erforderlichen Asbestschichte auf die Filtriervorrichtung, die nur aus einem Saugkolben (*A*) besteht, dessen Mündung ein Gummistopfen verschließt, in dessen Bohrung ein nach oben bis auf den Durchmesser des Mikro-Tiegels sich erweiterndes Röhrchen (*R*) steckt. Über dieses Ende ist ein passendes ringförmiges Stück gewaschenen Kautschukschlauches (*R*) gestülpt, in welches der Tiegel bis über seine Mitte luftdicht eingesetzt werden kann. Über das Ansatzrohr des Absaugkolbens ist ein 1 m langes Schlauchstück, an seinem Ende mit Quetschhahn (*Qu*) versehen, gesteckt. Nun gießt man den Mikro-Goochtiiegel mit der aufgeschüttelten Asbestsuspension voll und erzeugt im Innern des Kolbens durch Ansaugen mit dem Munde am langen Schlauchstück ein gelindes Vakuum und schließt den Quetschhahn. Steht eine Pumpe zur Verfügung, so würde sich deren Anwendung beim Erzeugen des Asbestfilters vielleicht empfehlen, weil das Durchreißen kleiner Asbestteilchen dabei nur vom Vorteil wäre. Hingegen möchte ich von dem Gebrauch einer Pumpe beim Absaugen der Niederschläge entschieden widerraten. Das Asbestfilter wird mit etwas verdünnter Salzsäure gewaschen und dann durch mindestens sechsmalige Füllung mit siedendem Wasser gewaschen. Um die Prozedur abzukürzen, kann man schließlich auch das Wasser mit etwas Alkohol verdrängen. Nach dem letzten Abfließen alles Flüssigen nimmt man mit den reinen Fingern den Tiegel aus dem Kautschukring, wischt seinen Boden und seine Seitenwände mit einem Gazelappen ab, setzt die Kappe auf und bedeckt ihn mit seinem Deckel, welche beide mittlerweile auf dem Kupferblock in einem Exsikkator verwahrt waren.

Die Trocknung des Tiegels haben wir stets in der Weise vorgenommen, daß wir ihn auf einen größeren Platindeckel (*Pt*) von etwa 4 cm Durchmesser, der auf einem Dreieck ruhte, gestellt und diesen Deckel mit einer kleinen Flamme bis zur mäßigen Rotglut erhitzen. Nach 5 Minuten bringt man den Tiegel auf den Kupferblock und ohne ihn vorher gewogen zu haben, setzten wir ihn nochmals auf die Absaugvorrichtung, um ihn dort in der schon einmal geschilderten Weise zuerst mit Salzsäure und dann mit siedendem Wasser zu waschen. Er wird nun nochmals getrocknet und auf den Kupferblock gestellt. Es ist zweckmäßig, weil zeitsparend, nach einigen Minuten diesen Tiegel auf einen zweiten Kupferblock zu setzen oder wenigstens seine Stellung auf dem ersten zu ändern. Nach längstens 5 Minuten wird er gewogen, indem man ihn mit Hilfe der Platinspitzenpinzette auf die Wage stellt. Man wiederholt die Bestimmung der 5. De-

zimale nach weiteren 2 oder 3 Minuten und wird in der Regel finden, daß die Gewichtskonstanz schon erreicht war. Man wird sich auch überzeugen können, daß nach wiederholtem Waschen und Trocknen, wenn es fehlerfrei ausgeführt worden ist, immer dasselbe Gewicht bis auf $\frac{1}{100}$ mg für den Tiegel samt Zubehör gefunden wird. Den gewogenen Tiegel bringt man nun wieder auf die Absaugvorrichtung und befeuchtet zu diesem Ende den Kautschukring mit einigen Tropfen Wasser, um einen luftdichten Verschuß zu erzeugen. In den Tiegel bringt man vorsichtig vom Rande her einige Tropfen Wasser, um die Filterschicht zu befeuchten und für Luft undurchlässig zu machen. Nun erzeugt man durch Ansaugen mit dem Munde im Innern des Apparate ein Vakuum, so hoch man es erreichen kann, schließt den Quetschhahn und dekantiert unter Verwendung einer beiderseits zugeschmolzenen, etwa 2 mm weiten Glaskapillare als Glasstab den flüssigen Anteil des Schaleninhaltes in den Tiegel. Schließlich spritzt man mit einem feinen, heißen Wasserstrahl den Niederschlag in den Tiegel, spritzt die Glaskapillare ab und wäscht unter Zuhilfenahme des früher erwähnten Federchens die Schale sorgfältig etwa sechsmal mit geringen Flüssigkeitsmengen aus, indem man sie jedesmal, das Federchen entlang, in das Tiegellinnere fallen läßt. Zur Überführung des Schaleninhaltes einschließlich des Niederschlages in den Tiegel bedienen wir uns in neuester Zeit mit größtem Vorteil eines in jeder Apotheke käuflichen „Augentropfers“, wodurch sich diese Operation überraschend bequem gestaltet. Man hüte sich, die Innenwand des Tiegels oder das Flüssigkeitsniveau in demselben jemals mit der Glaskapillare, dem Federchen oder mit dem „Augentropfer“ zu berühren, weil das Emporkriechen der feinsten Anteile des Niederschlages unbedingt zu Verlusten führen würde. Auch jetzt kann man die letzten Anteile des anhaftenden Wassers vorsichtig durch einige Tropfen Alkohol verdrängen und nach Abnehmen des Tiegels, Aufsetzen seiner Kappe und seines Deckels, an die Trocknung schreiten. Diese wird bei Halogenbestimmungen ebenfalls auf dem Platindeckel als Unterlage vorgenommen, jedoch hoch oben über einer kleinen Flamme bei einer Temperatur von ungefähr 120—130° durch 5 Minuten. Soll Baryumsulfat getrocknet werden, so darf der Tiegel nach unseren wiederholten Beobachtungen niemals mit der freien Flamme in Berührung kommen, denn die dünnen Tiegelwände gestatten reduzierenden Gasen den Durchtritt, sie führen das Baryumsulfat allmählich in Baryumsulfid über und eine Gewichtskonstanz ist dabei nie zu erreichen. Erst nach Verwendung des stärkeren Platintiegeldeckels als Unterlage beim Glühen des Mikro-Tiegels ist es uns gelungen, diese stets zu erzielen. Der so getrocknete Tiegel kommt wie früher nach Entfernung der Flamme zuerst auf einige Minuten auf den ersten und dann auf weitere 5 Minuten auf den zweiten Kupferblock in den Exsikkator und endlich auf die Wage. Es wird sich empfehlen, das Waschen und Trocknen beziehungsweise das Glühen nochmals zu wiederholen; und man wird sich, im exakt durchgeführten Versuch, davon überzeugen können, daß diese fast ohne Einfluß bleiben, d. h. daß sie kaum die Abnahme von $\frac{1}{100}$ bis $\frac{2}{100}$ mg bedingen.

Einige Beleganalysen.

| | | | | | |
|--|--------------------|---------------------|--------|----|------|
| Chloralhydrat | 8.82 mg : 22.85 mg | Ag Cl = | 64.09% | Cl | gef. |
| | | | 64.31% | " | ber. |
| p-nitro-benzylchlorid | 6.05 " : 5.07 " | " = | 20.73% | " | gef. |
| | | | 20.67% | " | ber. |
| Tribromphenol | 6.60 " : 11.25 " | Ag Br = | 72.54% | Br | gef. |
| | 6.12 " : 10.45 " | " = | 72.66% | " | " |
| | | | 72.48% | " | ber. |
| α -Brombutyryl-phenylalanin | 4.91 " : 2.94 " | " = | 25.48% | " | gef. |
| | | | 25.45% | " | ber. |
| α -Bromisocapryl-phenylalanin | 8.18 " : 4.48 " | " = | 23.31% | " | gef. |
| | | | 23.36% | " | ber. |
| Sulfonal | 10.10 " : 20.60 " | BaSO ₄ = | 28.02% | S | gef. |
| | | | 28.10% | " | ber. |
| Trional | 6.56 " : 12.68 " | " = | 26.55% | " | gef. |
| | | | 26.48% | " | ber. |
| Benzoldisulfosaures Kalium | 7.30 " : 10.02 " | " = | 18.86% | " | gef. |
| | | | 18.79% | " | ber. |

