

Trional:

$$6,148 \text{ mg} : 11,925 \text{ mg BaSO}_4 = 26,65\% \text{ S.}$$

$$\text{Ber.: } 26,48\% \text{ S.}$$

Sulfanilsäure:

$$5,680 \text{ mg} : 7,60 \text{ mg BaSO}_4 = 18,38\% \text{ S.}$$

$$\text{Ber.: } 18,25\% \text{ S.}$$

Maßanalytisch:

Sulfonal:

$$5,103 \text{ mg} : 6,27 \text{ ccm } \frac{1}{70} \text{ n-NaOH} = 28,15\% \text{ S.}$$

$$\text{Ber.: } 28,10\% \text{ S.}$$

Dithiohydrochinon : $(\text{C}_6\text{H}_4(\text{SH})_2)$:

$$5,492 \text{ mg} : 10,83 \text{ ccm } \frac{1}{70} \text{ n-NaOH} = 45,16\% \text{ S.}$$

$$\text{Ber.: } 45,11\% \text{ S.}$$

Methylmerkapto-1-di-(acetylmerkapto)-2-4-benzol

$(\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{SCH}_3 \cdot (\text{SCOCH}_3)_2)$:

$$5,363 \text{ mg} : 8,28 \text{ ccm } \frac{1}{70} \text{ n-NaOH} = 35,36\% \text{ S.}$$

$$\text{Ber.: } 35,33\% \text{ S.}$$

Die Bestimmung des Schwefels und der Halogene in kleinen Substanzmengen nach dem Prinzip von Carius.

Obwohl das früher besprochene Verfahren der Bestimmung dieser Elemente unbedingt den Vorzug verdient, so will ich hier nur der Vollständigkeit halber auch dieses Verfahrens gedenken. Das Abwägen der Substanz erfolgt in 1—1,5 mm weiten, 30 mm langen, beiderseits offenen Kapillaren. Die Wägung der leeren Kapillare sowohl wie die der mit Substanz beschickten erfolgt in horizontaler Lage auf einem Aluminiumdrahtbänkchen. Durch Aufstoßen der leeren, gewogenen Kapillare in die auf einem Uhrglas befindliche Substanz gelingt es, diese in einer Länge von 2—4 mm hineinzupressen. Wenn nötig, schiebt man mit einem streng in die Kapillare passenden Glasfaden nach, um für mehr Substanz Raum zu schaffen. Das gefüllte Ende der Kapillare wird vor der Wägung sorgfältig abgepinselt und abgewischt, damit während der Wägung kein Verlust stattfindet. Auch empfiehlt es sich dabei, das gefüllte Ende der Kapillare über den Rand der Wagschale vorragen zu lassen.

Die Zerstörung der organischen Substanz erfolgt in kleinen Bombenröhren aus Weichglas von etwa 10 mm im äußeren Durchmesser und 200 mm Länge. Diese beschickt man bei Halogenbestimmungen mit einem hanfkorngroßen Stück Silbernitrat, bei Schwefelbestimmungen mit einem ebenso großen Stück Baryumchlorid, dann mit der in der Kapillare gewogenen Substanz und endlich mit 0,5—1 ccm konzentrierter Salpetersäure, die man an der Wand herunterlaufen läßt, um etwa Hängengebliebenes herunterzuschwemmen. Durch Herstellung einer dickwandigen langen Kapillare, was bei dieser kleinen Röhrendimension besonders leicht gelingt, schließt man das offene Ende der Bombe und läßt diese Stelle in der rußenden Flamme auskühlen. Die Erhitzung kann natürlich in jedem beliebigen Bombenofen erfolgen. Für die in Rede stehenden Röhrendimensionen hat mir der schon öfter genannte Mechaniker am Innsbrucker physiologischen Institut, Franz X. Eigner, einen sehr empfehlenswerten kleinen Bombenofen gebaut. Seine Vorzüge bestehen darin, daß die erforderliche Temperatur nicht nur rasch erreicht wird, sondern nach erfolgter Zersetzung auch die Abkühlung rasch erfolgt. Ganz besonders eignet sich dieser Apparat auch zu präparativen orientierenden Versuchen in Einschlußröhren.

Nach dem Auskühlen öffnet man die Kapillare der Bombe am besten durch Abschneiden ihrer Spitze mit dem Glasmesser. Nachdem sie äußerlich sorgfältig gereinigt worden ist, schneidet man sie in zwei Dritteln ihrer Höhe mit dem Glasmesser an, wischt nochmals zur Entfernung der Glassplitter diese Stelle sorgfältig ab und berührt sie mit einem glühenden Glastropfen. Geschieht dies, während die Bombe stark schräg etwa in einer Schale liegt, so wird dadurch das Hineinfallen von Glassplittern vermieden. Das Ausspülen des abgesprengten Oberteiles nimmt man mit heißem Wasser vor, indem man ihn mit der Kapillare nach unten in den offenen Unterteil der Bombe steckt, der in einem Reagenzglasgestell dabei seinen Platz findet. Nach Entfernung des Oberteiles gießt man den Inhalt des Bombenunterteiles in eine reine Glasschale von etwa 70 ccm Inhalt und spült mit einem feinen aufwärts gerichteten Wasserstrahl das Innere desselben vollkommen aus. Mit den gebildeten Niederschlägen fällt auch die Kapillare in die Schale, die mit der reinen Platinspitzenpinzette erfaßt und sowohl innen als außen sorgfältig über der Abdampfschale in

Wasser abgespült wird. Im Notfalle hat man sich natürlich des Federchens zu bedienen.

Bei Halogenbestimmungen wird man den Niederschlag in der auf Seite 120 beschriebenen Weise mit Hilfe des Hebers und unter Benutzung der dort beschriebenen Oberflächenspannungserscheinung zwischen alkoholischen und wässrigen Lösungen auf die Filterschicht eines Filterröhrchens bringen. Bei Schwefelbestimmungen ist es notwendig, den Schaleninhalt nach Zusatz von etwas Salzsäure völlig abzdampfen und dies nach neuerlichem Salzsäurezusatz zu wiederholen, um die Salpetersäure völlig zu entfernen. Das Aufsammeln und die Wägung des Niederschlages erfolgt auch hier in der schon besprochenen Weise im Mikro-Neubauer-tiegel.

VII. Die mikroanalytische Bestimmung des Phosphors in organischen Substanzen.

(Bearbeitet von Dr. Hans Lieb.)

Die Ausarbeitung einer mikroanalytischen Methode zur Bestimmung des Phosphors in organischen Substanzen konnte insofern mit Aussicht auf Erfolg in Angriff genommen werden, als die Vorbedingungen für das Gelingen schon geschaffen waren. Durch v. Lorenz war ein einwandfreies Verfahren der Phosphorsäurebestimmung in Düngemitteln und Ackererden ausgearbeitet worden, das auf der direkten Wägung des Ammonium-Phosphormolybdatniederschlages beruht und von ihm als „Methode der Äthertrocknung des Ammonium-Phosphormolybdates“ bezeichnet wurde¹⁾.

Bei dieser Methode sind die Verhältnisse dadurch ganz besonders günstig, daß Niederschläge zur Wägung kommen, die das dreißigfache Gewicht des darin enthaltenen Phosphor-pentoxydes oder das achtundsechzigfache Gewicht des Phosphors haben. Die Wägung des Niederschlages hat daher niemals genauer als auf höchstens 0,05 mg zu erfolgen, da bei einer Einwage von 5 mg sogar eine Gewichts-differenz von 0,1 mg nur einen Unterschied von 0,04% im Phosphorgehalt bedingt. Wenn

¹⁾ Die landwirtschaftliche Versuchsstation (1901), S. 183—200. Referat: Zeitschrift für analytische Chemie 46 (1907), S. 192. Ausführliche Beschreibung: Zeitschrift für analytische Chemie 51 (1912), S. 161.