

III. Chemische Analyse organischer Körper.

1. Elementaranalyse.

Über die Mikro-Elementaranalyse organischer Substanzen liegen verschiedene Arbeiten vor.

Im Anschluss an seine frühere Veröffentlichung ¹⁾ weist J. V. Dubsky ²⁾ auf einige Neuerungen und Erfahrungen der letzten Zeit hin. Die Arbeitsmethoden für die mikrogasometrische Stickstoffbestimmung haben sich als ideal und vollkommen einwandfrei erwiesen. Um die Kautschukschlauch-Verbindungen zu vermeiden, wurden am Verbrennungsrohr passende Schliffe angebracht und die Mikroporzellanschiffchen durch grössere ersetzt. Bei der mikroanalytischen Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff sind einige besondere Vorsichtsmaßregeln zu treffen.

Explosive Körper lassen sich nach Almström ³⁾ durch Mischen der Substanz mit ausgeglühtem Sand, bezw. Bleichromat glatt verbrennen. In andern Fällen, oder bei wasserstoffarmen Verbindungen, z. B. Trichlor-dinitrobenzol, kommt man zum Ziel, wenn man die Silberschicht durch Bleisuperoxyd, das konstant auf 180—200° erhitzt werden muss, ersetzt. Doch auch das Bleisuperoxyd lässt sich vermeiden und die gewöhnliche Rohrfüllung mit Silberspirale und Kupferoxyd-Bleichromat benutzen, falls man zur Reduktion der Stickstoffoxyde eine einfache Methode verwendet, die F. G. Benedict ⁴⁾ bei der Makroanalyse empfiehlt, die gleichzeitige Verbrennung einer abgewogenen Menge von Benzoesäure, bezw. Naphtalin oder Zucker. Die Benzoesäure wird in einem besonderen Schiffchen bis auf 1 cm an die Kupferoxydschicht herangerückt; darauf folgt das Schiffchen mit dem Nitrokörper. Die zuerst verbrennende Benzoesäure reduziert das zunächst liegende Kupferoxyd und das blanke Kupfer reduziert nunmehr die aus der Substanz sich entwickelnden nitrosen Dämpfe. Bei wasserstoffreichen organischen Nitrokörpern ist von einer Verwendung der Benzoesäure abzusehen, da diese sich bei langsamer Verbrennung selbst einen Teil des Kupferoxyds reduzieren und so die völlige Reduktion der nitrosen Dämpfe bewirken. Die Füllung des Rohres besteht am besten aus einer 5 cm langen Schicht von zerschnittenem, feinem Silberdraht, einer 16 cm langen Schicht eines Gemisches von Kupferoxyd und Bleichromat, die zwischen etwas Asbest oder Platinasbest zusammengehalten wird. Um das Silber und damit die Rohrfüllung möglichst zu schonen, schaltet man direkt vor dem Platinschiffchen eine zweite Silberschicht ein, welche in erster Linie stark beansprucht wird bei halogen- oder schwefelhaltigen Substanzen.

Statt der früher ⁵⁾ beschriebenen Absorptionsapparate werden kleine U-Röhrchen benutzt oder noch besser gerade Röhrchen.

¹⁾ Vergl. diese Ztschrft. **58**, 35 (1919). — ²⁾ Ber. Deutsch. Chem. Ges. **50**, 1709 (1917). — ³⁾ Vergl. das folgende Referat. — ⁴⁾ Am. Chem. Journ. **23**, 343 (1900). — ⁵⁾ a. a. O.

Es ist unbedingt nötig, einen blinden Verbrennungsversuch auszuführen, wenn inzwischen längere Zeit nicht verbrannt wurde oder die Kautschukschläuche für den Luft-, bezw. Sauerstoffgasometer erneuert wurden; eine neue Füllung der Absorptionsapparate ist dann ebenfalls ratsam.

Die Mikroanalyse explosiver Körper gelingt nach G. Karl Almström¹⁾, wenn man die Substanz mit feinem, durch Auskochen mit Königswasser und Ausglühen gereinigtem Quarzsand mischt. Das Abwägen der Substanz, das Vermischen mit Sand im Mischröhrchen und die Einfüllung in das Verbrennungsrohr werden genau so ausgeführt, wie man bei Pregls²⁾ Mikro-Dumas-Methode die Substanz mit Kupferoxyd vermischt und in das Verbrennungsrohr einführt.

Handelt es sich um die Analyse alkalihaltiger, explosiver Substanzen, die bei der Verbrennung Kohlenstoff als glühbeständiges Karbonat zurücklassen können, so muss man anstatt des Sandes Bleichromat nehmen, das sich mit dem Alkalikarbonat zu Bleikarbonat, bezw. Bleioxyd und Kohlendioxyd umsetzt. Das chromsaure Blei wird heftig ausgeglüht, gepulvert und bei 200° getrocknet. Nach dem Einfüllen der mit Bleichromat gemischten Substanz wird das Verbrennungsrohr eine Stunde lang unter Durchleiten von Luft getrocknet. Als Beleganalysen sind die Verbrennungen von Diazobenzolsulfosäure, Silberazetylid, Ag_2C_2 , und Kaliumpikrat angeführt.

J. V. Dubsky³⁾ beschreibt elektrische Verbrennungsöfen für die Mikro-Elementaranalyse, von denen der eine mit Platindraht als Heizwiderstand von der Firma Heraeus & Cie., Hanau a. M., nach besonderen Angaben hergestellt wurde. Seine Vorzüge sind eine ausserordentlich gleichmäßige Erwärmung von der Peripherie nach der Mitte, so dass ein Zurückdestillieren der Substanz nicht vorkommt, fast keine Wärmestrahlung, genaue Regulierbarkeit der Temperatur und die Schonung des Verbrennungsrohres infolge der gleichmäßigen Erwärmung der Röhre von allen Seiten. Auf die Konstruktion im einzelnen kann hier nicht eingegangen werden; ich verweise in dieser Hinsicht auf das Original, welches eine genaue Abbildung des Ofens enthält. Es werden dann noch zwei weitere, in der Ausführung billigere Öfen beschrieben, mit deren Erwähnung ich mich ebenfalls begnügen muss.

Über die Mikrokjeldahlmethode bringen Emil Abderhalden und Andor Fodor⁴⁾ eine Abhandlung, in der sie ihre Arbeitsweise eingehend beschreiben, da die Methode nur dann zuverlässige Resultate ergibt, wenn die Vorschriften genau innegehalten werden. Sie ist ein ziemlich getreues Abbild der Makrokjeldahlmethode und, wie diese, sehr einfach zu handhaben.

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. **95**, 257 (1917). — ²⁾ Vergl. diese Ztschrft. **56**, 531 (1917). — ³⁾ Ber. Deutsch. Chem. Ges. **50**, 1713 (1917). — ⁴⁾ Ztschrft. f. physiol. Chem. **98**, 190 (1917).

Im allgemeinen kann man ohne Schaden für die Bequemlichkeit der Methode höchstens 10 bis 20 $\text{ccm } \frac{1}{100}$ -Schwefelsäure in die Absorptionsvorlage bringen. Diese Menge bindet 1,4 bis 2,8 mg Stickstoff, und man wird somit die abzuwiegende Substanzmenge je nach ihrem Stickstoffgehalt nach diesen Zahlen richten. Für die Verbrennung nimmt man 1 ccm der rauchenden (Kahlbaums Kjeldahlschwefelsäure), bzw. 1,5 ccm der gewöhnlichen konzentrierten 96 % igen Schwefelsäure, 5 bis 6 Tropfen einer etwa 10 % igen Kupfersulfatlösung als Katalysator und ein Kriställchen Kaliumsulfat zur Erhöhung der Siedetemperatur. Ein unnötiger Überschuss an genannten Salzen ist peinlichst zu vermeiden, da dieser bei der späteren Austreibung des Ammoniaks durch ihre Ausscheidung Verstopfungen verursacht, die nur wieder durch Hinzufügen grösserer Wassermengen behoben werden können. Ein solches Verfahren zieht wiederum grosse Verdünnungen nach sich, welche das quantitative Austreiben des Ammoniaks vereiteln.

Der Aufschluss erfolgt in einem Kjeldahlkölbchen aus Jenaglas; ist dieser beendet, so lässt man erkalten, verdünnt mit nicht mehr als 0,5 ccm Wasser und kühlt wiederum gründlich ab. Alsdann wird aus einer Pipette durch ein rechtwinklig gebogenes Glasrohr vorsichtig gewöhnliche 33 % ige Kjeldahl-Natronlauge in den Apparat gesaugt, indem man die langsam ausfliessende Lauge an der Röhrenwand herunterfliessen lässt. Sobald die Flüssigkeit eine bläuliche bis schwarze Farbe angenommen und also eine ausreichende Laugenmenge zugeflossen ist, unterbricht man das Alkalisieren und verbindet mit einer Schwefelsäurewaschflasche, um zu verhindern, dass mit der Luft Ammoniakdämpfe aus der Atmosphäre in die Vorlage gelangen. Durch die erfolgte Neutralisation gewinnt die Flüssigkeit ein Volumen von 6—8 ccm ; sie stellt eine ziemlich gesättigte Salzlösung dar und erlangt durch die freigeordnete Neutralisationswärme eine Temperatur von ungefähr 60—70°. Diese genügt, um nun bei gleichzeitigem Durchleiten eines Luftstromes, den man mittels einer Klemmschraube so reguliert, dass man jede einzelne Luftblase, die durch die Flüssigkeiten streicht, deutlich wahrnehmen kann, das Ammoniak in etwa 20 Minuten in die Vorlage überzutreiben. Der Inhalt der letzteren wird dann mit $\frac{1}{100}$ NaOH unter Hinzufügung eines Tropfens einer 1 % igen wässrigen Lösung von alizarinsulfosaurem Natrium als Indikator titriert. Zur Titration solcher kleinen Ammoniakmengen eignen sich nur $\frac{1}{100}$ Titrierflüssigkeiten, deren Herstellung die allergrösste Sorgfalt erfordern. Stellt man diese durch Verdünnung von $\frac{1}{10}$ -Lösungen her, so ist das zur Verdünnung bestimmte Wasser zuerst gegen den Indikator zu neutralisieren. Ausserdem empfiehlt es sich, die zur Aufbewahrung der Lösungen dienenden Standflaschen jeweils 10—15 Minuten zu dämpfen.

Ist eine Substanz sehr voluminös, so dass die vorgeschriebene Menge an rauchender Schwefelsäure zur Verbrennung nicht ausreicht, so kann man die zu prüfende Substanz auf mehrere Verbrennungskolben verteilen,

so dass man in jeder Probe mit der gewöhnlichen Säuremenge auskommt. Durch ein Gasverteilungsrohr kann man dann die Kolben mit einer gemeinsamen Vorlage verbinden, so dass schliesslich doch nur eine einzige Titration nötig ist.

Nachdrücklich wird noch darauf hingewiesen, dass alle zur Verbrennung benutzten Chemikalien vorher auf Stickstofffreiheit zu prüfen sind.

Mehrere Abbildungen im Original erleichtern die Erklärungen für die Handhabung der Methode. Oswald.

Über den Nachweis und die Bestimmung von Halogenen in organischen Verbindungen berichten J. Drogin und M. A. Rosanoff¹⁾, indem sie die von Bacon²⁾ angegebene Methode in folgender Weise abändern.

Das Gewicht der angewandten Substanz, 0,2—0,3 g, sei W, dann gibt bei der Chlorbestimmung das Produkt $156 \times W$ die anzuwendenden Kubikzentimeter Alkohol und $21,5 \times W$ die Menge des zu verwendenden Natriums in Gramm an; die Zahlen für Brom sind $68 \times W$ und $9,4 \times W$, für Jod $44 \times W$ und $6,1 \times W$. Die in einem 300 ccm fassenden Kjeldahlkolben befindliche Substanz übergiesst man mit der berechneten Menge absoluten Alkohols, verbindet mit einem Rückflusskühler, erwärmt bis zur Lösung der Substanz und gibt nun in kleinen Stücken innerhalb einer halben Stunde das Natrium zu. Nach dem Erkalten verdünnt man auf etwa $\frac{1}{4}$ l und säuert mit Salpetersäure an. Man giesst die Lösung in ein Becherglas, versetzt mit überschüssiger $\frac{n}{15}$ -Silbernitratlösung und filtriert den Niederschlag ab. Im Filtrat titriert man alsdann nach Zugabe von 10 ccm einer gesättigten Lösung von Eisenammoniakalaun, die mit Salpetersäure angesäuert ist, als Indikator das überschüssige Silbernitrat mit $\frac{n}{16}$ -Ammoniumthiocyanat zurück.

Zum qualitativen Halogennachweis löst man wenige Milligramme der Substanz in 1 ccm absolutem Alkohol, gibt einige kleine Stückchen Natrium hinzu und säuert nach Beendigung der Reaktion mit 1 ccm Salpetersäure 1:3 an; wenn nötig, wird filtriert und das Filtrat durch Zusatz von 10 Tropfen $\frac{n}{15}$ -Silbernitratlösung auf Halogen geprüft. Oswald.

Über einen neuen Nachweis von Kohlenstoff in anorganischen und organischen Substanzen, der gewissermaßen eine Umkehrung der bekannten Stickstoffprobe in organischen Substanzen nach Lassaigne ist, berichtet Ernst Müller³⁾.

Man erwärmt eine Mischung von etwa 0,02 g der zu prüfenden Substanz mit etwa der 20fachen Menge Kaliumazid, KN_3 , in einem Röhrchen aus schwer schmelzbarem Glas zunächst sehr vorsichtig, dann stärker und glüht schliesslich 2 Minuten lang. Das gebildete Cyankalium wird dann wie üblich als Berlinerblau nachgewiesen. Noch

¹⁾ Journ. Americ. Chem. Soc. **38**, 711 (1916); durch Chem. Zentrbl. **87**, I, 1041 (1916). — ²⁾ Vergl. diese Ztschrft. **48**, 644 (1909). — ³⁾ Journ. f. prakt. Chem. **95**, 53 (1917).