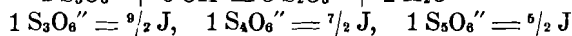
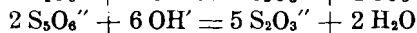
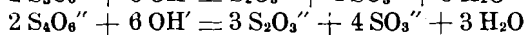
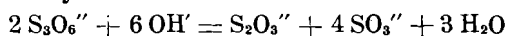


Durch Kochen mit überschüssigem Alkali gehen nämlich die Polythionate in Thiosulfat und Sulfid über.



Die Bestimmungen 1—4 geben nun vier Werte zur Bestimmung der drei Polythionsäuren.

Das gesuchte  $\text{S}_2\text{O}_6 = x$ ; gef. Menge CuS nach (2) = a  
 $\text{S}_4\text{O}_{10} = y$ ; gef. Menge NaOH nach (1) = b/2  
 $\text{S}_5\text{O}_{11} = z$ ; verbr. Menge J nach (4) = c  
 gef. Menge  $\text{BaSO}_4$  nach (3) = d

Es ist nun  $x = a$ ,  
 $x + y + z = b/2$ ,  
 $\frac{9}{2}x + \frac{7}{2}y + \frac{6}{2}z = c$ ,  
 $3x + 4y + 5z = d$ .

Durch Kombination von je drei dieser vier Gleichungen kann man die Menge der drei Polythionsäuren nebeneinander ermitteln.

Es ergaben sich nun z. B. für 1,5993 g  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  nach

- (1) für die Aciditätsbestimmung 44,25 ccm  $\frac{1}{10}$ -NaOH,
- (2) für das Trithionat 0,0320 g CuO,
- (3) für den Gesamtschwefel 1,9518 g  $\text{BaSO}_4$ ,
- (4) für die Polythionate 62,26 ccm  $\frac{1}{10}$ -J.

Von diesen Zahlen sind aber noch abzuziehen: von

- (1) die für die freie  $\text{H}_2\text{SO}_4$  verbrauchte NaOH, bleibt 37,62 ccm  $\frac{1}{10}$ -NaOH,
- (3) der der  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $\text{H}_2\text{SO}_3$  entsprechende S, bleibt 1,8752 g  $\text{BaSO}_4$ ,
- (4) die für die  $\text{H}_2\text{SO}_3$  verbrauchten ccm  $\frac{1}{10}$ -J, bleibt 60,70 ccm  $\frac{1}{10}$ -J.

Danach ergeben sich nun für die drei Polythionsäuren folgende Werte:

$$\begin{aligned} x &= 0,4026 \text{ Millimol.} \\ x + y + z &= 1,881 \text{ Millimol.} \\ \frac{9}{2}x + \frac{7}{2}y + \frac{6}{2}z &= 6,07 \text{ Millimol.} \\ 3x + 4y + 5z &= 8,033 \text{ Millimol.} \end{aligned}$$

Danach ist

$$\begin{aligned} x &= 0,4026 \text{ Millimol} = 0,0782 \text{ g Trithionsäure,} \\ y &= 0,5668 \text{ Millimol} = 0,1282 \text{ g Tetrathionsäure,} \\ z &= 0,9116 \text{ Millimol} = 0,2355 \text{ g Pentathionsäure.} \end{aligned}$$

Das Gesamtergebnis der Schwefelverteilung eines mit Wasser völlig zersetzten Schwefelchlorürs ist dann folgendes: In 1,5993 g Schwefelchlorür sind vorhanden 0,8003 g S. Es wurden nach der Zersetzung wiedergefunden als:

Abgeschiedener Schwefel . . . . .	0,2384 g = 29,80 %
Kolloidaler Schwefel . . . . .	0,2811 g = 35,14 %
Schwefel in der Trithionsäure . . . . .	0,0387 g = 4,84 %
Schwefel in der Tetrathionsäure . . . . .	0,0727 g = 9,09 %
Schwefel in der Pentathionsäure . . . . .	0,1461 g = 18,26 %
Schwefel in der vorh. $\text{H}_2\text{SO}_4$ . . . . .	0,0080 g = 1,00 %
Schwefel in der vorh. $\text{H}_2\text{SO}_3$ . . . . .	0,0025 g = 0,31 %
Schwefel im Schwefelwasserstoff . . . . .	0,0046 g = 0,57 %
	<u>0,7921 g = 99,01 %</u>

Aus dieser Feststellung der wirklich eintretenden Umsetzung bei der Zersetzung von Schwefelchlorür mit Wasser ergibt sich, daß auch bei sehr großen Wassermengen (etwa 650:1) doch nur etwa 30 % des vorhandenen Schwefels als abfiltrierbarer Schwefel erhalten werden, daß aber noch weitere 35 % in kolloidaler Form vorhanden sind, die leicht durch Zusatz eines Neutralsalzes ausgeflockt werden können. Damit sind aber doch nur direkt 65 % des Schwefels wiedergewinnbar.

Die Menge der bei der Zersetzung entstehenden Salzsäure gibt zwar, wenn mehr Wasser wie 1:1 verwendet wird, den Grad der Zersetzung des Schwefel-

chlorürs an, Zersetzung ist aber hier nicht gleichbedeutend mit Menge des gewinnbaren Schwefels, da sich noch etwa 32 % des Schwefels in Form von Polythionsäuren in Lösung befinden. Wie die anfangs angegebenen Versuche mit wechselnden Wassermengen zeigen, wird erst von ungefähr der 4—6fachen Wassermenge ab die Zersetzung einigermaßen erheblich. Mit weniger Wasser fällt die Ausbeute an gewinnbarem Schwefel noch wesentlich schlechter aus. [A. 249.]

## Mikroacetylbestimmung.

VON KARL FREUDENBERG und EMIL WEBER.

Aus dem Chemischen Institut der Technischen Hochschule  
Karlsruhe.

(Eingeg. am 9./11. 1924.)

Bei Acetylderivaten empfindlicher Zucker, Gerbstoffe und ähnlicher Substanzen, die sowohl mit wässrigen Säuren als auch mit Alkalien flüchtige Säuren bilden können, ist die gewöhnliche Acetylbestimmung mit Schwierigkeiten verknüpft. Dem mußten z. B. E. Fischer und M. Bergmann<sup>1)</sup> bei ihren Untersuchungen acetylierter Tannine Rechnung tragen. Diese Schwierigkeiten treten, wie es scheint, weniger stark bei einem Verfahren der Acetylbestimmung auf, das unlängst K. Freudenberg und M. Harder<sup>2)</sup> angegeben haben. Dabei wird die Acetylverbindung in alkoholischer Lösung mit Toluolsulfosäure gekocht, der entstandene Essigäther abdestilliert und nach der Verseifung titriert.

Wir haben diese Bestimmung nunmehr für die Mikroanalyse ausgearbeitet. Nach Abschluß der Versuche haben Fr. Kögel und Y. Y. Postowsky<sup>3)</sup> gleichfalls ein Verfahren zur Mikroacetylbestimmung mitgeteilt, das sich vor dem unsrigen durch die größere Einfachheit der Apparatur auszeichnet. Da aber die Mikroanalyse gewöhnlich von einzelnen geschulten Analytikern aufgeführt wird, und zwar zumeist in Serienversuchen, so fällt die einmalige kostspieligere Anschaffung weniger ins Gewicht als die Kürze der einzelnen Bestimmung; in dieser Hinsicht dürfte unser Verfahren dem der genannten Autoren überlegen sein. Über den Anwendungsbereich der beiden Verfahren wird sich erst später ein Urteil bilden lassen.

Die verwendete Mikroapparatur ist in Fig. 1 skizziert. Bei der Konstruktion war die Vermeidung toten Raumes maßgebend. Die Kolben  $K_1$  nimmt die Substanz zusammen mit der Toluolsulfosäure auf. Der durch ein mit Watte vollgepreßtes Röhrchen W verschlossene Tropftrichter T enthält den absoluten Alkohol. Dieser muß von sauren Bestandteilen und Estern gereinigt werden. Man kocht ihn 4 Stunden mit Ätzkalk am Rückflußkühler und destilliert darauf ab. Das erste und letzte Viertel des Destillats werden verworfen, und nur die mittlere Fraktion verwendet.

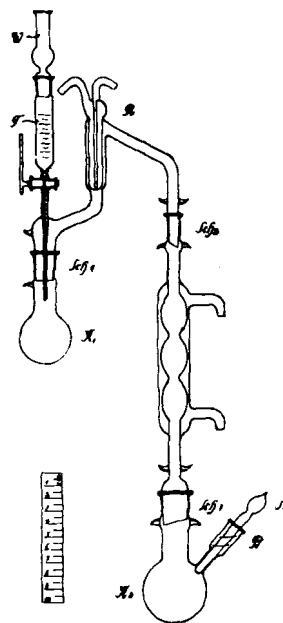


Fig. 1.

<sup>1)</sup> B. 51, 1760 [1918].

<sup>2)</sup> A. 433, 230 [1923]. In der Zwischenzeit hat es sich als vorteilhaft erwiesen, bei der Makrobestimmung den Kolben b (S. 232) mit Eis zu kühlen, solange noch Essigäther übergeht. Durch Verlängerung des schräg abwärts gerichteten Glasrohres werden die beiden Kolben weiter auseinandergerückt.

<sup>3)</sup> A. 440, 34 [1924].

Die p-Toluolsulfosäure wurde von Kahlbaum bezogen; sie ist ohne weitere Reinigung verwendbar. Wegen ihrer Zerfließlichkeit läßt sie sich schlecht abwägen; man fertigt sich deshalb aus einem Röhrchen von etwa 6 mm lichter Weite mit einem Feilenstrich ein Meßgläschen an, das bis zur Marke etwa 0,1 g Säure faßt. Nach Gebrauch wird das Meßgläschen sofort mit Alkohol ausgespült. Alkohol und Toluolsulfosäure müssen vor der Verwendung im Leerversuch auf ihre Brauchbarkeit geprüft werden.

Der in den Destillationsaufsatz eingeschmolzene Rückflußkühler R wird mit dem Abwasser aus dem Kugelhühler gespeist; er muß während der Bestimmung mehrmals entleert und wieder in Betrieb gesetzt werden. Dies ermöglicht die in Fig. 2 skizzierte Vorrichtung. Zu- und Abfluß des Rückflußkühlers sind durch zwei T-Stücke  $T_1$  und  $T_2$  und eine Schlauchverbindung Q, die einen Schraubenquetschhahn trägt, verbunden. Außerdem ist in den Abflußschlauch ein für gewöhnlich mit einer Gummikappe verschlossenes drittes T-Stück  $T_3$  eingesetzt. Schließt man

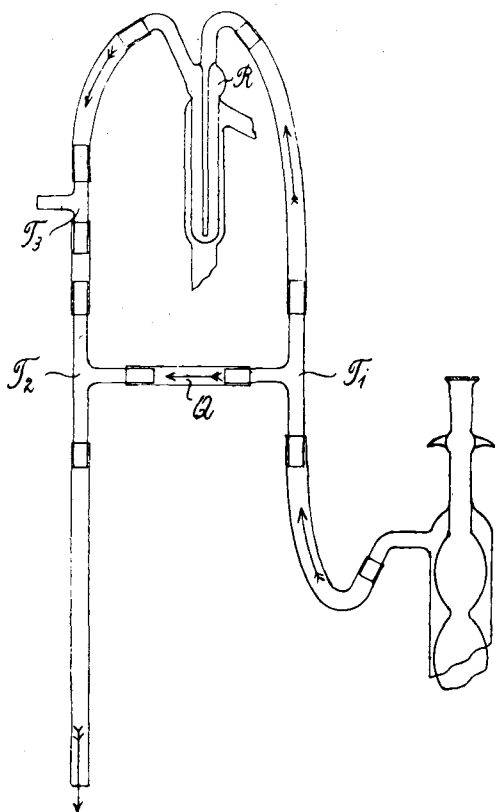


Fig. 2.

den Quetschhahn bei Q, so fließt das Wasser durch den Rückflußkühler; öffnet man ihn und zieht man gleichzeitig die Gummikappe bei  $T_3$  ab, so wird er selbsttätig leer gesaugt. Nach Entleerung wird der Gummi auf  $T_3$  sofort wieder aufgesetzt, damit kein kühlender Luftstrom den Kühler durchfließt.

Am Destillationsaufsatz sitzt mittels Schliffverbindung der Kugelhühler, an diesem der untere Kolben  $K_2$ . Dieser trägt seitlich ein durch einen Schliffstöpsel St verschlossenes Becherglas B mit zwei Marken zu  $\frac{1}{2}$  und 1 ccm, dessen Zweck später erörtert wird.

Die Schliffe  $Sh_1$ ,  $2$ , und  $3$ , sowie der Hahn am Tropftrichter werden mit Vaseline, das Watteröhrchen und der Stöpsel am Becher mit Alkohol eingedichtet.

**Büretten.** Bei der Titration mußte das von Pregl angegebene Verfahren, bei dem mit etwa  $\frac{1}{50}$  n.-Lauge gearbeitet wird, auf Verwendung von  $\frac{1}{20}$  n.-Lauge umgestellt werden, weil bei größerer Verdünnung die Verseifung des Essigäthers zu lange dauert.

Die verwendeten Büretten (Fig. 3) fassen bei einer Skalenlänge von etwa 40 cm ein Volumen von 10 ccm und sind in  $\frac{1}{50}$  ccm geteilt. An den Punkten 2, 4, 6, 8 und 10 ccm sind sie ausgewogen; die Abweichung betrug 0 bis 3 mm und erreichte nur an einem Punkt einen Fehler von 5 cmm. Die Büretten sind in der aus der Abbildung ersichtlichen Weise auf Flaschen montiert. Die beiden Ansätze As und as sind durch Natronkalkröhrchen verschlossen, deren Kugeln mit Glaswolle fest vollgepreßt sind; sie werden durch Durchsaugen eines kräftigen, mit Natronlauge entsäuerten Luftstromes in der Richtung von der Mündung nach den Kugeln staubfrei gemacht. Das am Ansatz as hängende Rohr trägt unten ein Mundstück M. Die Bürette wird durch Ansaugen an diesem Mundstück gefüllt; der Überschuß an Lauge fällt in die Flasche zurück. Die Auslaufspitze Sp der Bürette hat einen Innendurchmesser von 0,3 mm.

Die Bürette für Schwefelsäure ist mit Glashahn, die für Natronlauge mit Schraubenquetschhahn versehen. Der Quetschhahn (Fig. 4) ist auf einen Messingstreifen M aufgelötet, welcher oben zu einer die Bürette umfassenden Manschette Ma zurechtgebogen ist. Dadurch wird sicherer Sitz verbürgt. Außerdem trägt die Schraube Sch einen aufgelöteten Kupferbügel B, der bei geschlossener Bürette stets dieselbe Stellung einzunehmen hat, um eine fehlerhafte Beeinflussung des Niveaustandes durch verschieden starken Druck auf die Gummiverbindung zu verhüten. Zur Ablesung der Bürette, die mit Ringteilung versehen ist, bedient man sich vorteilhaft der Preglschen Lupe.

Die Reinigung erfolgt nacheinander mit 20%iger Sodalösung von 50–60° ( $\frac{1}{2}$  Stunde), warmer Chromschwefelsäure (10 Min.) und destilliertem Wasser.

Die Lösungen sind  $\frac{1}{20}$ -normal. Sie werden direkt in den zu ihrer Aufnahme bestimmten, noch feuchten Bürettenflaschen hergestellt. Die  $\frac{1}{20}$  n.-Natronlauge bereitet man aus reinstem Merckschen Hydroxyd (Natr. hydr. e. Natrio). Man wiegt rasch etwa  $\frac{1}{4}$  mehr als die theoretisch nötige Menge ab, setzt etwa 10 ccm destilliertes Wasser zu und gießt nach raschem Umschütteln ab. Nun wird 1 l destilliertes Wasser eingefüllt, der Flaschenhals mit festem Filtrierpapier ausgewischt und nach Einfetten mit Vaseline die von der Reinigung noch feuchte Bürette aufgesetzt, die nicht mehr abgenommen werden darf, ehe die Lösung verbraucht ist ( $CO_2$ !).

Die  $\frac{1}{20}$  n.-Schwefelsäure wird aus reinsten konzentrierter Schwefelsäure (pro analysi, d: 1,84) durch Abmessen in einer 1-ccm-Pipette und Zugabe von 1 l destilliertem Wasser — ebenfalls wieder gleich in der Büretten-

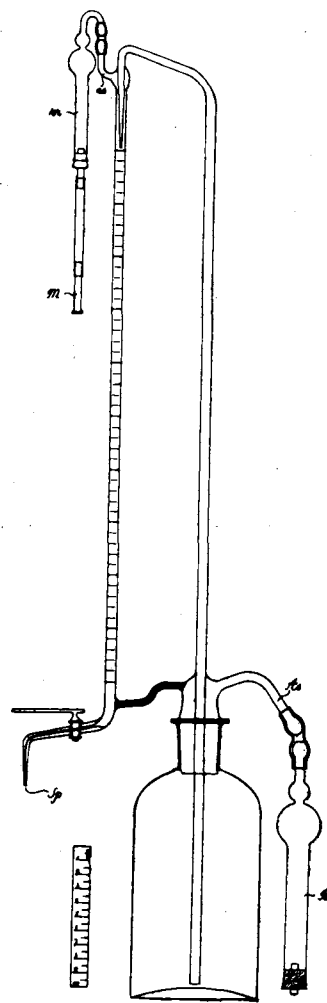


Fig. 3.

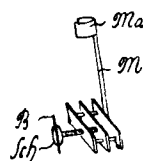


Fig. 4.

flasche — hergestellt. Auch hier wird die noch feuchte Bürette sofort aufgesetzt.

Beide Büetten werden durch öfteres Ansaugen bis zum Ansatz as und Abfließenlassen durchgespült. Das zur Herstellung der Lösungen verwendete destillierte Wasser muß unter Zusatz einiger Körnchen Permanganat nochmals destilliert werden.

Die Einstellung der Lösungen wird unter den Bedingungen vorgenommen, die bei der Ausführung der Analyse vorliegen. Zur Einstellung der  $\frac{1}{20}$  n.-Natronlauge wird Bernsteinsäure verwendet, die man mehrmals verlustreich umkristallisiert. Es werden etwa 15 mg in einem Mikroplatin Schiffchen nach Pregl<sup>4)</sup> auf der Mikrowage abgewogen, Schiffchen samt Substanz in einen schon längere Zeit gebrauchten 50-ccm-Erlenmeyerkolben aus Jenaer Glas geworfen, etwa 5 ccm Wasser zugegeben und in der Kälte gelöst. Nach Zusatz von 2 Tropfen Phenolphthaleinlösung (0,5 : 100) wird kalt auf hellrosa titriert, rasch (innerhalb längstens 20 Sekunden) aufgeköcht und weiter auf rosa titriert. Dann wird die Bürette sofort abgelesen und die Faktorenberechnung ausgeführt. Erst eine Reihe von mindestens 4 Titrationen, die unter sich auf 2 Einheiten der vierten Dezimale des log Faktor übereinstimmen, gewährleistet den richtigen Titer.

Einstellung der  $\frac{1}{20}$  n.-Schwefelsäure: Bei der Analyse wird zwischen der ersten und der letzten Zugabe von Natronlauge die Acetylverbindung umgeestert, der Essigäther überdestilliert und der überschüssige Alkohol abgedampft. Dieser Vorgang dauert etwa eine Stunde; infolgedessen muß der Nachlauf der Natronlauge sowohl bei der Einstellung der Schwefelsäure wie auch bei der Titration selbst berücksichtigt werden. Einmal wäre

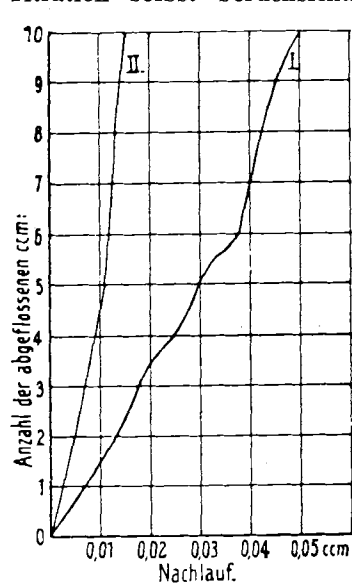


Fig. 5.

bei der Einstellung eine Wartezeit von einer Stunde zwischen Titration und Ablesung recht unbequem; dann aber ist ausschlaggebend, daß der Nachlauf der Natronlauge bei 60 Minuten (und übrigens auch bei jeder beliebigen anderen Zeit) nicht linear verläuft, wie die mehrfach reproduzierte Kurve I (Fig. 5) zeigt. Die Nachlaufkorrektur kann also hier in den Faktor nicht einbezogen werden. Bei der Schwefelsäure ist keine Korrektur nötig, weil die entsprechende Zeitspanne hier nur 10 Minuten beträgt und außerdem der Nachlauf sich praktisch linear vollzieht (vgl. Kurve II, Fig. 5). Hier geht deshalb die Korrektur von selbst in den Faktor ein.

Bei der Makrobestimmung wird bei der Einstellung der Schwefelsäure ungefähr soviel Alkohol zugesetzt, wie bei Ausführung der Bestimmung im Kolben K<sub>2</sub> später vorliegt. Auch wird bei Ausführung der Bestimmung in Gegenwart des überschüssigen Alkohols titriert. Bei der Mikrobestimmung ist ein solches Verfahren nicht zulässig, wie folgende Werte zeigen:

I. Verwendung von Phenolphthalein als Indicator ohne irgendwelche Zusätze: log Faktor H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: 1. 97 195, 2. 97 195, 3. 97 218, 4. 97 195.

II. Dgl. unter Zusatz von 5 ccm absolutem Alkohol: log Faktor H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: 1. 97 502, 2. 97 555, 3. 97 528.

III. Dgl. unter Zusatz von 10 ccm absolutem Alkohol: log Faktor H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: 1. 97 919, 2. 97 840, 3. 97 998. Der Wert des Faktors ändert sich also und wird bei Zusatz von 10 ccm Alkohol sehr unsicher (vgl. die drei Bestimmungen unter III). Dampft man dagegen jedesmal vor Beendigung der Titration den Alkohol ab, so ergibt sich in allen Fällen der richtige log Faktor, nämlich 97 200.

Einen weiteren störenden Einfluß konnte das neben der Natronlauge vorhandene, durch die Esterverseifung entstandene Natriumacetat ausüben. Es zeigte sich, daß die dadurch verursachte Abweichung geringfügig ist:

IV. Phenolphthalein + 10 mg Natriumacetat: log Faktor H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: 1. 97 228, 2. 97 228, also gegenüber der Titration ohne Zusätze eine Änderung des Faktors um nur drei Einheiten in der vierten Dezimale. Immerhin empfiehlt es sich, bei der Einstellung der Säure etwa 10 mg Natriumacetat zuzusetzen.

Bei der Nachprüfung des Schwefelsäurefaktors mit Methylrot als Indicator unter Zusatz von Alkohol (natürlich ohne Natriumacetat) und nachfolgendem Abdampfen ergaben sich folgende Werte: log Faktor H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: 1. 96 658, 2. 96 643, 3. 96 643. Daraus geht hervor, daß bei Verwendung von Phenolphthalein zur Neutralisation derselben Menge Natronlauge eine geringere Menge Schwefelsäure nötig ist, als bei Verwendung von Methylrot. Dies kann wohl nur daher rühren, daß die titrierte Lauge geringe Mengen Carbonat enthält. Bestätigt wird diese Auffassung dadurch, daß bei umgekehrter Titration, wenn die Lauge zur Säure gegeben wird, die Übereinstimmung zwischen Phenolphthalein- und Methylrottitration vollkommen wird. Deshalb muß man bei der Einstellung der Schwefelsäure oder bei der Titration den Alkohol, wie unten beschrieben, am scheinbaren Neutralpunkt wegdampfen, dann sofort mit Schwefelsäure übersäuern (wegen des Gehalts an Kohlendioxyd) und mit Natronlauge zurücktitrieren. So gelingt es, die Titration genügend eindeutig zu gestalten.

Aus diesen Gesichtspunkten ergibt sich folgende Vorschrift für die Einstellung der Schwefelsäure. Die Vorschrift für die Titration bei Ausführung der Analyse lautet entsprechend. In den 50-ccm-Erlenmeyerkolben gibt man 10 ccm Alkohol, etwa 10 mg Natriumacetat (pro analysi, roh abgewogen) und zwei Tropfen Phenolphthaleinlösung. Dann läßt man etwa 5 ccm  $\frac{1}{20}$  n.-Natronlauge zufließen und notiert sofort nach deren Ablauf die auf einer Taschenuhr abgelesene Zeit auf  $\frac{1}{2}$  Minute genau (z. B. NaOH: 2 Uhr 16 $\frac{1}{2}$  Min.). Nun wird mit Schwefelsäure auf farblos titriert, und nach Erreichung des Umschlages wieder sofort die Zeit aufgeschrieben (z. B. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: 2 Uhr 18 Min.). Jetzt wird der Kolben in eine Reagensglasklammer gespannt, und der Alkohol über der etwa 4 cm hohen, eben entleuchteten Flamme eines Bunsenbrenners unter stetem Drehen abgedampft. Dies ist dann geschehen, wenn beim Annähern des Kolbenhalses an die Flamme keine Entzündung mehr auftritt. Brennt der Dampf noch, so ist die Flamme bei hochgehaltenem Kolben durch einen kurzen Luftstoß von unten nach oben über die Mündung weg auszublasen. Nach Vertreibung des Alkohols ist die Lösung wieder rot geworden; man übersäuert mit 0,1–0,2 ccm Schwefelsäure und titriert unverweilt mit der Natronlauge auf rosa zurück, und zwar auf denselben Farbton, wie bei der Einstellung der Lauge gegen Bernsteinsäure. Jetzt wird wieder sofort die Zeit festgestellt (z. B. NaOH: 2 Uhr 22 $\frac{1}{2}$  Min.). Durch Subtraktion der beiden Zeitangaben für NaOH erhält man den Betrag der verflossenen Zeit, für den man unter Zugrundelegung der Anzahl verbrauchter Kubikzentimeter (auf ganze Kubikzentimeter abgerundet) die zu addierende Korrektur für den Nachlauf der Bürette aus der beigefügten Tabelle entnehmen kann. Im vorliegenden Fall erhalte man z. B. bei 5,008 ccm NaOH und (2 Uhr 22 $\frac{1}{2}$  Min. bis 2 Uhr 16 $\frac{1}{2}$  Min.) = 6 Minuten als zu addierenden Wert 0,016 ccm, also als wirklichen Verbrauch 5,008 + 0,016 = 5,024 ccm NaOH, die der Faktorenberechnung zugrunde gelegt werden müssen.

Mit der Ablesung der Schwefelsäurebürette wartet man aus später zu erörternden Gründen solange, bis nach der ersten

<sup>4)</sup> Vgl. hierzu das Preglsche Buch über Mikroanalyse.

Menge der abge- laufenen NaOH	Nachlauf (in ccm) innerhalb											
	1 Min.	2 Min.	3 Min.	4 Min.	5 Min.	6 Min.	7 Min.	8 Min.	9 Min.	10 Min.	30 Min.	60 Min.
1 ccm	0,001	— 2	— 2	— 3	— 3	— 4	— 4	— 4	— 5	— 5	— 5	0,007
2 "	0,002	— 3	— 5	— 6	— 7	— 8	— 9	— 9	— 9	— 10	— 10	0,013
3 "	0,002	— 4	— 5	— 6	— 7	— 8	— 9	— 10	— 11	— 12	— 15	0,018
4 "	0,003	— 5	— 7	— 9	— 11	— 13	— 14	— 14	— 15	— 15	— 20	0,025
5 "	0,005	— 7	— 10	— 12	— 14	— 16	— 17	— 18	— 19	— 20	— 25	0,030
6 "	0,005	— 9	— 13	— 15	— 18	— 20	— 21	— 22	— 23	— 23	— 33	0,038
7 "	0,005	— 9	— 13	— 15	— 18	— 20	— 22	— 24	— 24	— 25	— 37	0,040
8 "	0,005	— 9	— 13	— 15	— 18	— 20	— 23	— 25	— 26	— 27	— 38	0,042
9 "	0,005	— 10	— 14	— 17	— 20	— 22	— 25	— 28	— 28	— 29	— 40	0,045
10 "	0,005	— 10	— 15	— 18	— 20	— 23	— 25	— 28	— 30	— 30	— 45	0,050

Zeitangabe für  $\text{H}_2\text{SO}_4$  10 Minuten verflossen sind (also hier bis 2 Uhr 28 Min.). Das so erhaltene Volumen wird ohne Korrektur zur Faktorenberechnung verwendet. Es empfiehlt sich, die Einstellung der Lösungen erst 2—3 Tage nach ihrer Herstellung vorzunehmen, damit der Einfluß des neuen Glases sich nicht mehr äußert.

#### Ausführung der Bestimmung.

Vor Ingebrauchnahme ist die ganze Apparatur mit Wasserdampf auszudämpfen. Dann wird sie in allen ihren Teilen mit kalter Chromschwefelsäure gefüllt und nach halbstündigem Stehen mit viel destilliertem Wasser und Alkohol gründlich ausgespült. Diese Reinigung ist nur nach längerem Stehen nötig. Bei häufiger Benutzung genügt ein Ausspülen der beiden Kölbchen mit destilliertem Wasser und Alkohol. Die Kolbenhälse werden stets mit einem auf einen Bleistift aufgewickelten Leinenlappchen zur Entfernung der Vaseline ausgewischt. Zum Trocknen stülpt man die Kolben über Glasstäbe, welche in ein Brettchen mit Siegelack eingekittet sind. Es schadet nichts, wenn die Kolben vor Beginn einer Bestimmung noch alkoholfleucht sind. Erst nach etwa 10 Bestimmungen reinigt man sie wieder gründlich durch eine kurze Chromschwefelsäurebehandlung.

Die Apparatur wird mit Hilfe zweier Stative aufgebaut, die dicht nebeneinander stehen. Sie wird ausschließlich an dem rechts stehenden Stativ durch eine den Kugelhühler umfassende Klammer festgehalten, und zwar so hoch, daß unter dem Kolben  $\text{K}_2$  bequem ein Bunsenbrenner aufgestellt werden kann. Unter jedes der beiden Kölbchen kommt ein Ring mit aufgelegtem Asbestdrahtnetz. Der unter dem Kolben  $\text{K}_1$  aufzustellende Brenner wird am besten in richtiger Entfernung vom Drahtnetz eingespannt. Man versieht den Zuleitungsschlauch mit einem Schraubenquetschhahn, der ein für allemal so eingestellt wird, daß das Wasser im Kochbad eben in gelindem Sieden bleibt, wenn der Gasleitungshahn ganz geöffnet ist.

Die beiden Teile des Apparates werden am Schliiff  $\text{Sch}_2$  (Fig. 1) zusammengesetzt. Dann wird die aus Fig. 3 ersichtliche Kühlschlauchleitung angebracht und auf gutes Funktionieren geprüft. Die beiden Büretten werden aufgefüllt und auf Null eingestellt. Nun wägt man das nach Pregl vorbehandelte Platinschiffchen auf der Mikrowage, füllt etwa 20 mg Substanz ein und wägt wieder. Hierauf faßt man das Schiffchen mit der Platinspitzenpinzette und führt es so weit wie möglich in das wage-recht gehaltene Kölbchen  $\text{K}_1$  ein. Durch Aufrichten in die senkrechte Stellung und gelindes Schütteln entleert man es und läßt es dann zur Substanz in das Kölbchen fallen. Mit Hilfe des früher besprochenen Maßgläschens gibt man etwa 0,1 g p-Toluolsulfosäure zu und fügt dann den Kolben an den Schliiff an. In den Tropftrichter füllt man 5 ccm absoluten Alkohol und setzt das Watteröhrchen

auf. Dann läßt man das Kühlwasser in starkem Strom (etwa 400 ccm/min) laufen (beide Kühler in Betrieb) und stellt unter den Kolben  $\text{K}_1$  ein leeres Becherglas, das diesen bis zum Hals umgibt. Der Kolben  $\text{K}_2$  muß später in eine Kältemischung (Eis:Chlornatrium = 3:1) gesteckt werden; man richtet diese in einem passenden Becherglas jetzt schon her. Ebenso erhitzt man die für das Becherglas  $\text{K}_1$  nötige Menge Wasser zum Sieden. Dann erst wird die Natronlauge aus der zuvor auf Null nachgestellten Bürette in den Kolben  $\text{K}_2$  gegeben. Man verwendet etwa 1—2 ccm mehr, als nach der Theorie nötig, und zwar stets 2, 4, 6 oder 8 ccm, da die Bürette an diesen Punkten sehr genau ausgewogen ist. Jetzt wird auch der Kolben  $\text{K}_2$  auf den Schliiff aufgesteckt und das Becherglas mit der Kältemischung auf das darunter befindliche Drahtnetz so aufgestellt, daß der Kolben bis dicht unter den seitlichen Ansatz im Kältebad steckt. Der Schliiffstöpsel des Ansatzes wird herausgezogen und mit einem als Ventil wirkenden Tropfen Alkohol wieder schräg eingelegt, nicht eingesteckt, damit bei der nun folgenden Destillation die Luft Zutritt in das Innere der Apparatur bzw. nach außen hin findet. Man hat strengstens darauf zu achten, daß der Stöpsel nicht in den Schliiff rutscht, da die Bestimmung sonst verlorengeht.

Zwischen den oberen und den unteren Kolben stellt man eine Scheidewand aus Asbestschiefer (etwa  $20 \times 25$  cm), welche die Ausstrahlung von Hitze nach dem Kugelhühler verhindert. Sie steht auf dem unteren Drahtnetz auf.

Jetzt läßt man aus dem Tropftrichter 1,5 ccm Alkohol in den Kolben  $\text{K}_1$  fließen; man überzeugt sich noch einmal, daß beide Kühler in Tätigkeit sind, und gießt nun das obere Becherglas voll mit dem inzwischen zum Sieden erhitzten Wasser. Der darunter befindliche, eingestellte Brenner wird entzündet und durch einen zweiten unterstützt, bis das Wasser wieder ins Sieden gerät.

- I. Man erhitzt 3 Minuten am Rückflußkühler, von dem Zeitpunkt an gerechnet, wo der Alkohol im Kolben eben zu sieden beginnt.
- II. Der Rückflußkühler wird entleert; es wird 5 Minuten abdestilliert.
- III. Der Rückflußkühler wird wieder in Tätigkeit gesetzt, 2 ccm Alkohol werden zugegeben; es wird wiederum 3 Minuten am Rückflußkühler erhitzt.
- IV. Der Rückflußkühler wird entleert und der Kolbeninhalt 5 Minuten abdestilliert.
- V. Die restlichen 1,5 ccm Alkohol werden innerhalb 5 Minuten zugetropft, dann wird der Hahn des Tropftrichters geschlossen; es wird noch 5 Minuten weiterdestilliert. Nun wird der Bunsenbrenner abgedreht, der Stöpsel in den Ansatz fest eingesetzt und der Hahn am Tropftrichter voll geöffnet. So bleibt der Apparat zur Abkühlung 5 Minuten stehen.

Man zieht jetzt die Schläuche vom Rückflußkühler ab und verbindet sie, um ein Herunterfallen zu vermeiden, durch ein Stückchen Glasrohr oder -stab miteinander. Dann wird der Apparat bei  $\text{Sch}_2$  auseinander genommen und der Oberteil zum Schutz gegen Bruch und Verschmutzen am Rückflußkühler in eine Federklammer eingespannt. Das Rohr des Kugelkühlers wird mit 1 ccm Alkohol ausgespült. Hierzu dient die „Meßspritzenflasche“. Sie besteht, wie Fig. 6 zeigt, aus einem Meßzylinder von 50 ccm, der oben zu einem Hals H ausgezogen ist. Dieser ist mit einem doppelt durchbohrten Korken verschlossen,

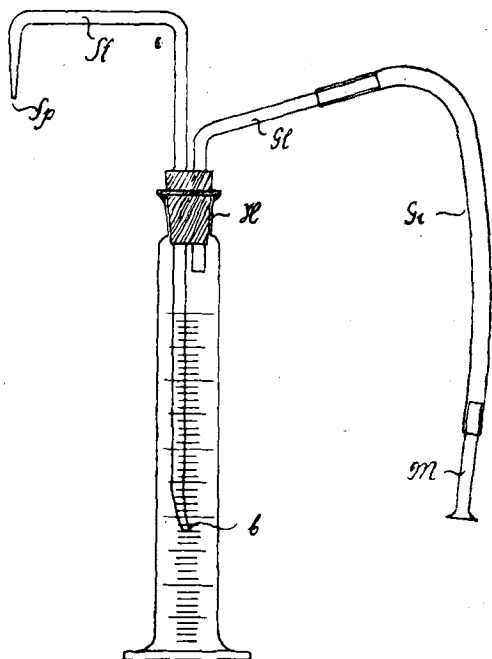


Fig. 6.

dessen eine Bohrung das übliche kurze Glasrohr Gl enthält. An ihm ist mit Hilfe eines Gummischlauchs Gi ein Glasrohr M als Mundstück angesetzt. Das Steigrohr St ist unten nach der Mitte zu abgebogen (b); oben ist es zweimal rechtwinklig gebogen und läuft in eine feine Spitze Sp aus. Durch entsprechendes Verschieben dieses Steigrohres kann man einen Kubikzentimeter nach dem anderen aus der Flasche herauspritzen.

Man entfernt nun die Kältemischung und füllt das Becherglas des seitlichen Ansatzes bis zur oberen Marke mit Alkohol auf. Dann wird ein Becherglas mit vorgewärmtem Wasser untergestellt, das man mit einer kleinen Bunsenflamme konstant bei 70 bis 75° hält. Der Kolben taucht in das Wasserbad so tief ein, daß dessen Niveau etwa 2 cm höher als das des Kolbeninhaltes steht. Nach 10 Minuten wird durch vorsichtiges Lüften des Stöpsels aus dem Ansatz  $\frac{1}{2}$  ccm Alkohol zufließen lassen und aus der Meßspritzenflasche 1 ccm Alkohol durch den Kugelkühler eingespritzt. Nach weiteren 10 Minuten ist die Verseifung beendet; das Wasserbad wird durch ein Glas mit Kältemischung ersetzt. Nach 5 Minuten Auskühlung wird der Rest des Alkohols aus dem Becherglas zugegeben und das Kühlerrohr erneut mit 1 ccm Alkohol ausgespült. Darauf wird der Kolben außen abgetrocknet, vom Kühler abgenommen und nach Zusatz von 2 Tropfen Phenolnaphthaleinlösung auf farblos titriert. Jetzt wird genau wie bei der Einstellung der Schwefelsäure der Alkohol verjagt, mit 0,1–0,2 ccm Schwefelsäure übersäuert und sofort auf den üblichen Farbton titriert. Nach beendeter Titration

liest man sofort die Natronlaugebürette ab und addiert die der angewendeten Menge entsprechende Korrektur aus der Tabelle. Da seit dem ersten Ablauf aus der Bürette ungefähr eine Stunde vergangen ist, benutzt man die Spalte „60 Min.“. Man führt gleich die nötige Faktorenmultiplikation aus; dies wird zusammen mit der Titration etwa 10 Minuten ausmachen, so daß man nun die Schwefelsäurebürette ablesen kann. Die angegebene Zeitspanne von 10 Minuten, welche zwischen erstem Ablauf und Ablesung der Schwefelsäure liegt, war auch der Grund dafür, daß bei der Einstellung der Säure ebenfalls 10 Minuten bis zur Ablesung gewartet wurde. Das abgelesene Volum multipliziert man mit dem Schwefelsäurefaktor; durch Subtraktion des Säurevolums von dem der Lauge erhält man die Anzahl der durch die Essigsäure verbrauchten Kubikzentimeter Natronlauge, die nach der weiter unten stehenden Formel als Grundlage für die Berechnung des Acetylgehaltes dient.

#### Ausführung der Bestimmung an halogenhaltigen Substanzen.

Sie erfolgt in der Weise, daß man in den oberen Kolben zu Substanz und Toluolsulfosäure etwa 10–30 mg toluolsulfosaures Silber gibt (das Vierfache der durch den Halogengehalt bedingten Menge). Dies bereitet man sich durch Auflösen eines äquimolekularen Gemenges von Silbernitrat und Toluolsulfosäure (kleiner Überschuß) in möglichst wenig Wasser in der Wärme und mehrfaches Auswaschen mit kaltem, toluolsulfosaurehaltigem Wasser. Es darf keine Salpetersäurereaktion mehr geben und im Blindversuch keinen Mehrverbrauch an Natronlauge verursachen.

Die einzige Änderung gegenüber dem Gang der gewöhnlichen Bestimmung liegt darin, daß bei I 10 statt 3 Minuten am Rückflußkühler erhitzt wird.

#### Faktoren zur Ausrechnung.

I. Die für eine eingewogene Substanzmenge S mit einem Acetylgehalt A% (berechnet als  $\text{CH}_3\text{CO}$ ) nötige Menge  $\frac{1}{20}$  n.-Natronlauge berechnet sich aus:

$$\log \text{ccm NaOH} = \log S + \log A + \log F \cdot \log F = 66\,722$$

Beispiel: Wieviel ccm  $\frac{1}{20}$  n.-NaOH braucht man theoretisch für 21,360 mg Hexacetylmannit?

Hexacetylmannit enthält 59,45 %  $\text{CH}_3\text{CO}$ ; also:

$$\log \text{ccm NaOH} = \log 21,360 + \log 59,45 + 66\,722$$

$$\log \text{ccm NaOH} = 77\,097 : \text{NaOH} = 5,902 \text{ ccm}$$

Man braucht 5,902 ccm; in diesem Falle wird man 8 ccm Natronlauge in die Vorlage geben.

II. Aus der Anzahl der verbrauchten Kubikzentimeter  $\frac{1}{20}$  n.-Natronlauge ( $\text{NaOH} - \text{H}_2\text{SO}_4$ ) berechnet sich der Prozentgehalt an  $\text{CH}_3\text{CO}$  wie folgt:

$$\% \text{CH}_3\text{CO} = \frac{(\text{ccm NaOH}) \cdot (F_1)}{\text{mg Substanz}}, \text{ oder}$$

$$\log \% \text{CH}_3\text{CO} = \log \text{ccm NaOH} + \log F_1 + (1 - \log \text{Substanz});$$

$$\log F_1 = 33\,278.$$

Beispiel: 21,360 mg Hexacetylmannit verbrauchten 5,890 ccm  $\frac{1}{20}$  n.-NaOH, dann ist:

$$\log \% \text{CH}_3\text{CO} = \log 5,890 + 33\,278 + (1 - \log 21,360)$$

$$\log \% \text{CH}_3\text{CO} = 77\,330 : \% \text{CH}_3\text{CO} = 59,33$$

Der Hexacetylmannit enthält 59,33 %  $\text{CH}_3\text{CO}$   
Theorie 59,45 %  $\text{CH}_3\text{CO}$   
Fehler — 0,12 %  $\text{CH}_3\text{CO}$

Zur Prüfung des Verfahrens dienten folgende Substanzen: Silberacetat, Hexacetylmannit, Pentacetyl-catechin, Heptacetyl-methyl-maltosid, Octacetyl-cellobiose, Diacetyl-weinsäure-dimethylester, Triacetyl-toluolsulfo-methyl-glucosid, Pentacetyl-glucose, Dichlor-pentacetyl-catechin, Triacetyl-toluolsulfo-brom-glucose.

Es wurden jeweils etwa 20 mg Substanz eingewogen. In einer lückenlosen Reihe von 32 aufeinanderfolgenden Bestimmungen lagen 25 Werte innerhalb  $\pm 0,30\%$  Abweichung vom theoretischen Acetylgehalt, 6 lagen zwischen  $\pm 0,30$  und  $0,50\%$ , eine Bestimmung ergab  $0,60\%$  zuviel. Die Fehler liegen ungefähr gleichmäßig nach der positiven und der negativen Seite verteilt.

Wer auf diese Genauigkeit keinen Wert legt, kann kleinere Substanzmengen anwenden. Einschließlich Wägung dauert eine Bestimmung ungefähr 2 Stunden.

Apparat und Büretten werden in zuverlässiger Ausführung vom techn. Assistenten S. Lohr, Chemisches Institut der Technischen Hochschule Karlsruhe, geliefert. [A. 248.]

## Nachtrag

zu dem Artikel

„Fortschritte auf dem Gebiete der Terpenchemie in den Jahren 1918—1923“

von Dr. K. Bournot<sup>1)</sup>.

Zu Fußnote Nr. 41 und 132 (S. 108 und 132): J. Bredt und M. Savelsberg (J. f. prakt. Chem. II, 98, 96 [1918]), veröffentlicht vor S. N. A. m e t k i n eine Arbeit über denselben Gegenstand.

Zu Fußnote 83 (Seite 129): Die Oxydation mit Chromsäure-Eisessig gelingt nur beim Bornyl- und nicht beim Isobornylacetat (J. f. prakt. Chem. II, 101, 273 [1921]).

Zu Homocampher (Seite 132): 1922 gewann P. Lipp auch ein ringhomologes Camphenilon (J. f. prakt. Chem. 105, 50 [1922]).

Zu Camphen-epi-sek-carbonsäure (Seite 134): Beide isomeren Camphencarbonsäuren können aus Bornylencarbonsäure erhalten werden, sie gehören aber nicht dem gleichen Ringsystem an.

Zu Camphen-epi-sek-carbonsäure (Seite 134): Beide isomerität von Isocampholsäure und Dihydrocampholensäure wurde zuerst von P. Lipp (B. 55, 1883 [1922]), und nicht von Rupe und Briellmann veröffentlicht. Lipp wies auch die Identität von d,1- $\alpha$ -Campholensäure mit der d,1-Dihydrocampholensäure von Mahla und Tiemann nach (ebenda).

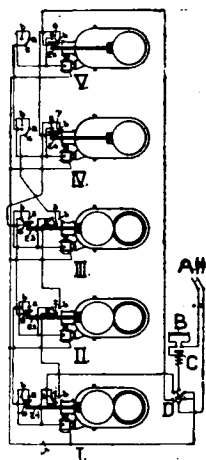
<sup>1)</sup> Vgl. Z. ang. Ch. 38, 105 [1925].

## Patentberichte über chemisch-technische Apparate.

### III. Spezielle chemische Technologie.

#### 1. Metalle.

Dipl.-Ing. Max Ott, Hannover-Kleefeld. Verfahren zur Herstellung von Verbundrohren, 1. dad. gek., daß der Mantel aus Material größerer Festigkeit, wie Eisen und Stahl, in Form einzelner, dem Verwendungszweck entsprechend geformter Schrumpfringe auf das aus Kupfer, Messing oder Blei od. dgl. bestehende Innenrohr aufgebracht wird. — 2. dad. gek., daß die Innenfläche der Endringe des Rohres mit Nuten versehen ist, in welche das Material des Innenrohres beim Aufschumpfen der Außenringe eindringt. Zeichn. (D. R. P. 408 875, Kl. 17 f, vom 16. 10. 1923, ausg. 28. 1. 1925.) dn.



Zimmermann & Jansen, G. m. b. H., Düren (Rhld.). Elektrisch angetriebene Vorrichtung zur zwangsläufigen Betätigung der Bewegung der Absperrmittel an Winderhitzern in der durch den Betrieb bedingten Reihenfolge, dad. gek., daß jedes Absperrorgan einen Endschalter besitzt, der gleichzeitig als Ein- und Ausschalter für das nächste Organ dient, wodurch die Schaltung zwangsläufig und selbsttätig erfolgt. — In der selbsttätigen Schaltung liegt der technische Fortschritt gegenüber dem D. R. P. 397 757, in welchem das Prinzip einer zwangsläufigen Schaltung für die sämtlichen Absperrorgane eines Winderhitzers für Hochöfen mit Hilfe des elektrischen Stromes festgelegt ist. Weitere Anspr. u. Zeichn. (D. R. P. 407 933, Kl. 18 a, vom 25. 5. 1924, ausg. 8. 1. 1925.) dn.

Albert Wood Morris, Springfield (V. St. A.). Vorrichtung zur Herstellung blasenfreier Gußstücke. Es ist bekannt, Blöcke aus Zink, Aluminium, Messing und anderem Metall dadurch blasenfrei zu gestalten, daß man diese Blöcke bei einer bestimmten kritischen Temperatur einem gewissen Druck aussetzt. Dieser Druck wird durch einen Preßkolben ausgeführt, der das erstarrte Metall so zusammenpreßt, daß die Bildung von Blasen und Hohlräumen in dem Metallblock unmöglich wird. Die Erfindung besteht im wesentlichen in der eigenartigen Anwendung und Anbringung eines Pyrometers, durch welches im kritischen Augenblicke die Abstreifvorrichtung und die Schmiede- oder Schlagvorrichtung sowie die damit in Verbindung stehenden Teile in die Arbeitsstellung gebracht, in

Tätigkeit gesetzt und zur geeigneten Zeit wieder ausgerückt und in Ruhelage versetzt werden, wobei auch das Ausstoßen des fertigen Arbeitsstückes selbsttätig ausgeführt wird. Zeichn. (D. R. P. 409 287, Kl. 31 c, vom 11. 11. 1916, ausg. 4. 2. 1925.) dn.

Meguín A.-G., Butzbach (Oberhessen), und Karl Bonner, Bad Nauheim. Vorrichtung zur regelbaren und stufenweisen Abscheidung von Waschgut. Schwemmrinne zur Sortierung eines Gutes nach dem spez. Gew., in der das sortierte Gut durch wagerechte Trennzungen schichtweise aus dem Hauptgutstrom abgetrennt wird, dad. gek., daß sich an eine erste Schwemmrinne weitere Rinnen in an sich bekannter Weise in der Richtung des Gutsstromes sich verzweigende Rinnen anschließen, wobei jede an die vorhergehende anschließende Rinne am oberen Ende in der Breite dem unteren Ende der vorhergehenden Rinne entspricht. — Auf diese Weise wird immer wieder annähernd die ursprüngliche Schichthöhe des Gutsstromes durch von Stufe zu Stufe zunehmende Verschmälerung der Führungsfläche hergestellt, so daß für die Nachscheidung des jedesmaligen Mittelguts, nach Abtrennung sowohl des schwersten wie des leichtesten, in jeder Stufe immer wieder günstige Voraussetzungen in der nächsten Stufe geschaffen werden. Jede Rinne ist mit einer regulierbaren Abzugöffnung für das schwere Gut versehen. Zeichn. (D. R. P. 409 407, Kl. 1 a, vom 28. 2. 1923, ausg. 12. 2. 1925.) dn.

Friedrich Siemens A.-G., Berlin. Wassergekühlte Gleitschiene für Wärmöfen nach Pat. 387 705, 1. dad. gek., daß sie aus einer Mehrzahl von umgekehrt U-förmigen Rohrstücken zusammengesetzt ist, deren wagerechter Teil die Gleitbahn und deren abwärtsgehende Schenkel die Stützen der Gleitbahn bilden. — 2. dad. gek., daß die Rohrstücke schräg zur Ofenlängsachse gestellt sind. — Durch das Hauptpatent 387 705 ist eine wassergekühlte Gleitschiene für Wärmöfen geschützt, bei der das Gleitrohr und die Stützen aus einem Stück gefertigt sind. Das Hauptpatent veranschaulicht längere, durch mehrere Stützen getragene Gleitrohre, in denen besondere Kühlrohre für den Wasserumlauf vorgesehen sind. Bei der Neuerung sind Gleitrohr und Kühlrohr ein und dasselbe, so daß also die Herstellung der Gleitschienen wesentlich billiger wird wie nach dem Hauptpatent. Durch die Schrägstellung der Rohrstücke wird ein dauernder Wechsel der Berührungspunkte des Wärmegutes mit den Gleitschienen erzielt, was für die gleichmäßige Durchweichung der Blöcke von großer Bedeutung ist. Zeichn. (D. R. P. 409 786, Kl. 18 c, Zus. z. D. R. P. 387 705, vom 20. 6. 1924, längste Dauer 16. 9. 1940, ausg. 16. 2. 1925.) dn.