

Fortschritte in der Mikrochemie

I. Quantitative organische Mikroanalyse

Von Dr. H. ROTH

Aus der Landwirtschaftlichen
Versuchsstation Limburgerhof der
I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft

Inhalt: Die mikrochemische Waage — Elementaranalyse (Kohlenstoff-Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff, Halogene, Schwefel, Phosphor, Arsen, Metalle u. organische Verbb.) — Generelle Gruppen (Äquivalentgewicht, aktiver Wasserstoff, Carbonylgruppe, Methoxyl- und Äthoxyl-Gruppen, Alkylimid, Acetyl, Verseifungszahl, Isopropylidengruppen, Doppelbindungszahl, Jodzahl, Dienzahl). — Physikalische Konstanten (Molekulargewicht).

Seit dem Bekanntwerden der organischen Mikroanalyse durch ihren Gründer F. Pregl sind etwa 25 Jahre vergangen. Durch seine Arbeiten, die in einer Monographie niedergelegt sind, sowie durch weitere Veröffentlichungen seiner Schüler und Fachgenossen, die durch ausgezeichnete Arbeiten zur raschen Verbreitung und Weiterentwicklung der Methodik beitrugen, erfuhr die analytische Chemie eine Vollkommenheit, ohne die so manche Arbeit der letzten 2 Jahrzehnte zur Konstitutionsaufklärung von Naturprodukten nicht möglich gewesen wäre. Es zeigte sich auch sehr bald, daß die organische Mikroelementaranalyse infolge ihrer Einfachheit und Raschheit die Makromethoden der Hochschulinstitute sowie der Industrielaboratorien voll zu ersetzen vermugt. Besonders seit man in den letzten Jahren dazu überging, die Semi- und Mikroanalyse an einer größeren Zahl von Hochschulen, wie München, Wien, Graz, und auch an amerikanischen Universitäten in den Lehrplan für Chemiestudenten aufzunehmen, wird die Zahl der „Spezialisten“ immer kleiner, und der Chemiker wird jederzeit in der Lage sein, seine Mikroanalysen, wenn nötig, selbst auszuführen.

Unter der großen Zahl mikrochemischer Arbeiten mußten so manche erst eine Erprobung über sich ergehen lassen, bevor sie in die aus langjähriger Laboratoriumspraxis entstandenen Bücher über die quantitative organische Mikroanalyse (1, 2, 3) aufgenommen werden konnten.

In dem Fortschrittsbericht soll nun, der Einteilung des Pregl-Buches folgend, neben neu hinzugekommenen Methoden und vorgeschlagenen Modifikationen auch kurz auf die bereits als „altbewährt“ geltenden Methoden eingegangen werden, um hervorzuheben, wie weit die eine oder andere Methode in ihrer Entwicklung als abgeschlossen bezeichnet werden kann oder noch einer Vervollständigung bedarf.

Die mikrochemische Waage.

Von den in mikroanalytischen Laboratorien vorwiegend benutzten Waagen der Firmen Kuhlmann (Hamburg), Bunge (Hamburg), und Starke & Kammerer (Wien), sind alle einwandfrei durchgearbeitet und besitzen im belasteten wie unbelasteten Zustand die erforderliche Empfindlichkeit von $\pm 0,001$ mg. Durch einen etwa doppelt so langen Waagebalken hat die Bunge-Waage den beiden anderen Modellen gegenüber zwei Vorteile. Erstens fällt die Lupe für die Reiterablesung weg, und zweitens konnte dadurch die ganze Waage stabiler gebaut werden, was sich im kontinuierlichen Betrieb besonders günstig auswirkt. Sehr vorteilhaft erwies sich in der Praxis die schräg seitliche Bedienung der in ein Sechseckgehäuse eingebauten Waage und die Projektionsablesung, besonders wenn in den Strahlengang noch ein Grünfilter nach Bunge eingeschoben wird, das ein für das Auge angenehmes Licht gibt, ohne die Ablesungsschärfe zu vermindern.

Neben den periodischen (schwingenden) Waagen werden von den beiden Hamburger Firmen aperiodische (gebremste oder gedämpfte) Waagen von gleicher Empfindlichkeit hergestellt.

Finden die mikrochemischen Waagen vorschriftsmäßige Aufstellung und Wartung, so bieten sie die Voraussetzung für einwandfreie Analysen. Es ist unbedingt nötig, Reiter und Gewichtssatz von Zeit zu Zeit auf ihre Übereinstimmung zu prüfen, was zu leicht übersehen wird. Wie man dabei vorzugehen hat, wird von Pregl-Roth¹⁾, Lieb u. Soltys (4), wie

auch Felgentraeger (5) ausführlich beschrieben. Neben den für die organische Mikroanalyse verwendeten Waagen gibt es bekanntlich noch empfindlichere, die allerdings keine so starke Belastung erlauben. Eine genaue Beschreibung solcher Waagen gab Gorbach in einem Sammelreferat (6).

Elementaranalyse.

Kohlenstoff-Wasserstoff.

Unter den gravimetrischen Methoden von Pregl, Friedrich (2) (Mikro-Dennstedt) und E. Müller u. Willenberg (7) ist die Methode von Pregl wohl die am meisten angewandte und war daher auch Gegenstand eingehender Untersuchungen. Wenn sie auch, der Entwicklung des Apparatebaues Schritt haltend sowie auf Grund zahlreicher Laboratoriumserfahrungen, wertvolle Neuerungen erfuhr, so blieb sie doch im Prinzip unverändert, und man kann insofern von einem Abschluß in der Entwicklung sprechen, als sich die Preglsche Anordnung mit geringen Ausnahmen in nahezu allen Laboratorien durchgesetzt hat. Es soll daher vor allem auf Neuerungen eingegangen werden, die sich auf die Pregl-Apparatur beziehen.

Als Gasquelle für Luft und Sauerstoff verwendet man nunmehr Stahlflaschen (Bomben), die Gasentnahme erfolgt mittels Reduziventil. Nach Abänderung des Druckreglers durch Roth (8) wurde die Glas-an-Glas-Verbindung zum Dreiegeln ermöglich. Nach den guten Erfahrungen mit Schliffverbindungen bei der Sauerstoff-Bestimmung (Lindner, Unterzaucher und Bürger) ist somit die Verwendung von Schliffen vom Druckregler bis zum Verbrennungsrohr ohne Bedenken möglich und eine Fehlerquelle, die durch schadhafte Schläuche mitunter auftrat, ein für allemal behoben. Die Frage der Verwendung des sog. Katalysatorröhrlchens, das zur Reinigung der Gase (Luft und Sauerstoff) dient, und von dem mit Gas und elektrisch beheizte Modelle empfohlen werden, scheint noch immer nicht restlos geklärt zu sein. Besonders seit Sternberg (9) das Katalysatorröhrlchen zum „stehenden Inventar des Mikroanalytikers“ zählt, könnte allzu leicht bei unbrauchbaren Analysen die Schuld dafür den Gasen zugeschoben werden, was aber in den allerseltesten Fällen vorkommt. Sauerstoff und Preßluft sind so rein erhältlich, daß die Einschaltung dieser Sicherheitsmaßnahme nur Berechtigung hat, wenn durch Blindversuche die Unbrauchbarkeit der Gase erwiesen ist. Das Bestreben, die Mikromethoden möglichst zu vereinfachen, Fehlerquellen auszuschalten und den Analytiker von der Überwachung weniger wichtiger Teile der Apparatur zu befreien, wird durch das Zwischenschalten des „Sicherheitsröhrlchens“ nicht gefördert, und so mancher Mikroanalytiker wird bestätigen können, daß er das Katalysatorröhrlchen entweder nie gebraucht oder nach vorübergehender Benutzung wieder ausgebaut hat.

Als Verbrennungsrohre werden jetzt allgemein Supremax-Rohre mit seitlichem Gaseinleitungsrohr benutzt. In den letzten Jahren hat das Jenaer Glaswerk Schott u. Gen. ein Verbrennungsrohr angefertigt, das vor dem Schnabelansatz eine Glasfrittenplatte besitzt, die den bisher mit Asbest angefertigten „Bremspfropf“ ersetzen soll. Von Lieb u. Soltys (4) wurde eine größere Zahl solcher Rohre geprüft und das mit „S 1“ bezeichnete Filter von richtiger Durchlässigkeit gefunden.

Die Preglsche Rohrfüllung blieb im wesentlichen unverändert, da sie für Substanzen verschiedenster Zusammensetzung stets gute Analysen gab. In diesem Zusammenhang wird noch auf die kürzlich mitgeteilte Untersuchung von

¹⁾ Pregl-Roth: Die quantitative organische Mikroanalyse, 4. Aufl. Springer, Berlin 1935, wird im weiteren Teil des Berichtes mit (P.-R.) bezeichnet.

Niederl u. Niederl (10) hingewiesen, die bereits früher mitgeteilte Versuche von Huffman (11) und Kirner (12) bestätigen, daß Schwefeloxide bei 400° von metallischem Silber zu Silbersulfat oxydiert werden. Die Autoren ziehen daraus den Schluß, daß Kaliumbichromat in Gegenwart von metallischem Silber in der Mikroanalyse nicht nötig ist.

Als Rohrfüllung zur automatischen Kohlenstoff-Wasserstoff-Bestimmung, die sich in den Untersuchungslaboreien der I. G. Farbenindustrie (Werk Ludwigshafen und Oppau) gut bewährt hat²⁾, schlägt Reihlen (13) ein neues Oxydationsgemisch „Vinosit B“ vor, das Kohlenoxyd und Methan rascher oxydieren sowie Glas weniger angreifen soll als Bleichromat. Vinosit B besteht aus Kupferoxyd als Träger, dem ein Gemisch von Kupfer, Blei, Chrom, Mangan und Silber im Verhältnis 12 : 3 : 3 : 1 : 1 aufgeschmolzen wird. Das Wasser wird an einem Gemisch von Phosphorpentoxid und Magnesiumperchlorat absorbiert, die Kohlensäure an Natronkalk, dem Kristallsoda zugegeben ist.

Bezüglich des Bleidioxyds, das die heikelste Stelle der Kohlenstoff-Wasserstoff-Apparatur bildet, liegen neuere Untersuchungen über das Adsorptionsvermögen für Stickoxyde, den Kohlensäuregehalt neuer Präparate und die Wasseranlaufkurve von Lindner (14, 15), Friedrich (16) und Kirner (17) vor, auf deren Einzelheiten hier einzugehen nicht möglich ist. Bevor kein anderes Mittel zur Absorption der Stickoxyde zur Verfügung steht, wie z. B. metallisches Kupfer, dessen Verwendung auf technische Schwierigkeiten stößt, ist die Kenntnis der unangenehmen Eigenschaften des Bleidioxyds, wie das Nachlassen des Adsorptionsvermögens für Stickoxyde, die Hygroskopizität und andere Erscheinungen, für die Durchführung einwandfreier Analysen unerlässlich. In der Praxis begegnet man der Hygroskopizität durch Temperaturkonstanz des Bleidioxyds, die in einer Hohlgranate mit siedendem Dekalin leicht erreicht wird. Das neue Modell der Jenaer Glaswerke Schott u. Gen., bei dem Heizkörper und Luftkühler aus einem Stück bestehen, hat sich sehr gut bewährt. Es ermöglicht die Beobachtung des Siedens und kann, sobald das Glas durch Verharzung des Dekalins undurchsichtig wird, mit Säuren gereinigt werden, was bei den früher verwendeten Hohlgranaten aus Metall mit Steigrohr aus Glas nicht möglich war.

Kürzlich wurde von Kirby (18) eine elektrisch geheizte Hohlgrana mit Quecksilber als Heizflüssigkeit beschrieben. Das Quecksilber wirkt gleichzeitig als Temperaturregulator. Die Temperaturkonstanz soll ± 0,25° betragen.

Das Erhitzen der Rohrfüllung erfolgt nunmehr fast ausnahmslos in elektrischen Verbrennungsöfen, die man sich entweder selbst herstellt oder von verschiedenen Firmen beziehen kann. Die Öfen müssen zwei Bedingungen erfüllen: Erstens Temperaturkonstanz von ± 10° aufweisen, und zweitens soll der Temperaturabfall von der Mitte bis zur seitlichen Schamotteisolierung nicht mehr als 30—50° betragen, was aber nur bei wenigen Öfen der Fall ist. Das schonendste Glühen der Rohrfüllung bzw. des Rohres wird bei 550° erreicht (gemessen im ersten und dritten Drittel des Ofens) und bietet noch Gewähr für vollständige Oxydation der Verbrennungsgase. Niedrigere Temperaturen sind zu vermeiden, höhere (600—800°) haben zwar auf die Analyse keinen Einfluß, führen aber nur zu unnötigen Verbiegungen des Rohres, Verlagerung der Füllung und der damit erforderlichen neuen Eichung des Rohres. Zur Verbrennung der Substanz wird, mit wenigen Ausnahmen, die Gasflamme der elektrischen Heizung vorgezogen (P.-R. S. 29).

Für die Aufnahme des Wassers und der Kohlensäure sind zwei Modelle von Absorptionsapparaten in Gebrauch. Den offenen stabförmigen nach Pregl wird der Vorzug gegeben. Die genauen Ausmaße der Capillaren, von deren Länge und lichter Weite die Gewichtskonstanz der Absorptionsapparate abhängt, wurden von Roth (P.-R. S. 34 ff.) festgelegt. Auf Grund von Untersuchungen an einer großen Zahl von Absorptionsapparaten mit verschieden dimensionierten Capillaren kamen Lieb u. Soltys (19) etwas später zu gleichen Ergebnissen. Damit scheinen die Absorptionsapparate, wie sie bei P. Haack, Wien, erhältlich sind, in Form und Ausmassen endgültig festzuliegen. Eine andere Form haben die von Flaschenträger (20) verbesserten verschließbaren Absorptionsapparate nach

Blumer. Das gleiche Prinzip wurde auch bei den neueren Modellen von Friedrich u. Sternberg (21), Abrahamzik (22) und Bürger (23) beibehalten; sie finden in tropischen Gegenden (hohe Luftfeuchtigkeit) und zur Wägung in anderen Gasatmosphären (Sauerstoff oder Stickstoff) Verwendung.

Zur Absorption des Wassers wird nunmehr ausschließlich Magnesiumperchlorat (in Amerika „Athydrone“ genannt) verwendet, das nach Willard u. Smith (24) bis zu 60% seines Gewichtes Wasser aufnehmen kann. Es hat dem früher verwendeten Chlорcalcium gegenüber den Vorteil, daß es nicht zusammenbackt. In Amerika findet noch ein weiteres Magnesiumperchlorat Verwendung, das Dehydrite; ein beigemischter Indicator zeigt die Erschöpfung des Präparates an. Für die Kohlensäureabsorption benutzt man auch Natronasbest („Ascarite“), der größere Mengen Kohlensäure als Natronkalk aufnimmt und die Erschöpfung durch Verfärbung anzeigen. Neben diesen Vorteilen hat er den Nachteil, daß er bei der Kohlensäureaufnahme quillt, weshalb Tiedcke (25) es für durchaus erforderlich hält, in die Ascariteschicht in ihrer ganzen Länge einen Wattebausch zu legen. Zur Neufüllung des Absorptionsrohres hat man bekanntlich den verbrauchten Natronasbest mit verd. Säure herauszulösen, wodurch auch die Magnesiumperchloratschicht erneuert werden muß. In der Praxis wird man in Laboratorien, die nur gelegentlich Kohlenstoff-Wasserstoff-Bestimmungen ausführen, mit Natronasbest arbeiten. In Laboratorien, die Tag für Tag analysieren, hat die Verwendung des Natronalkes, für dessen tägliche Neufüllung nur einige Minuten nötig sind, zweifellos Vorteile, wenn nicht Hilfskräfte zur Verfügung stehen, die neue Natronaseströhren vorbereiten. Über die Bereitung größerer Mengen richtig befeuchteten Natronalkes siehe P.-R. S. 44.

Eine sehr zweckmäßige Modifikation der Mariotteschen Flasche wird von Backeberg (26) beschrieben. Der Guiminstopfen der Flasche besitzt drei Bohrungen, durch die das Lufteinlaugrohr, ein Glasrohr mit Hahn und Trichter und ein zweites Glasrohr, das ebenfalls einen Hahn trägt, führen. Außerdem besitzt noch der Saughebel neben dem Tubus (im horizontalen Teil) einen Glashahn. Durch diese Anordnung ist es möglich, neues Wasser nachzufüllen, ohne die einmal mittels des Hebels eingestellte Saugwirkung der Mariotteschen Flasche zu verändern.

Neben den beschriebenen Neuerungen, die sich auf die Preglsche Methode beziehen, sei noch auf weitere Versuchsanordnungen hingewiesen: Lindner (15) schließt das Bleidioxyd an das Verbrennungsrohr in einem U-Röhrchen an, das jederzeit gegen ein frisch gefülltes ausgewechselt werden kann. Friedrich (16) bringt das Bleidioxyd in einem Schifflein in das Verbrennungsrohr, die Oxydation der Verbrennungsprodukte erfolgt im Sauerstoff über katalytisch wirkendem glühendem Platin. Es hat auch nicht an Versuchen gefehlt, das Bleidioxyd durch metallisches Kupfer zu ersetzen. Nach Lindner (27) muß das metallische Kupfer, sobald es oxydiert ist, durch neues ersetzt werden. Einen anderen Weg schlugen Niederl u. Withman (28) ein. Um das Kupfer vor Oxydation zu schützen, wird die Substanz in einem Oxydationsgemisch im Stickstoffstrom verbrannt. Leider stößt die Verwendung von metallischem Kupfer, das nicht nur ein absolutes Absorptionsmittel für Stickoxyde ist, sondern auch keine Hygroskopizität besitzt, auf Schwierigkeiten, sobald man es in der Laboratoriumspraxis zu Rohrfüllungen für Reihenanalysen benutzen will.

Unter jenen Verfahren, bei denen die ganze Analyse nur in Sauerstoff vorgenommen wird, kann die Verwendung offener Absorptionsapparate nicht als Fortschritt bezeichnet werden. Man benötigt zwar nur eine Stahlflasche und einen Druckregler und spart das Umschalten von Sauerstoff auf Luft. Demgegenüber ist vor der Wägung eine zusätzliche Arbeit (von wenigstens 5 min) nötig, um den Sauerstoff aus den Absorptionsapparaten mit Luft zu verdrängen. Niederl u. Niederl (3) benutzen dazu einen sog. Aspirator. Für verschließbare Absorptionsapparate ergeben sich zweifellos Vorteile, wenn die Analyse und Wägung unter Sauerstoff durchgeführt werden, wozu Verfahren von Friedrich (2), Lindenfeld (29) und Bürger (23) mitgeteilt wurden. Bei den beiden ersten Verfahren findet an Stelle des Druckreglers ein Strömungsmesser Verwendung, wodurch sich die Verwendung der Mariotteschen Flasche erübrigst.

²⁾ Privatmitteilung von Dr. Lucas und Dr. Graßner; vgl. auch W. Zimmermann, Z. anayt. Chem. 118, 258 (1930).

Als eine beachtliche Vereinfachung aller bisherigen Kohlenstoff-Wasserstoff-Bestimmungsmethoden ist das von *Bürger* (23) entwickelte Verfahren zu bezeichnen, das bereits im Laboratorium der T. H. München allgemein Verwendung findet. Der Sauerstoff wird mittels eines Nadelventils der Bombe entnommen und durch einen Blasenzähler mit konz. Schwefelsäure in das Verbrennungsrohr geleitet. Das Verbrennungsrohr enthält die *Preglsche* Füllung. Die Absorptionsapparate nach *Flaschenträger* (P.-R. S. 36 ff.), die mit Magnesiumperchlorat und Natronasbest beschickt sind, tragen Normalschliffe, durch die sie untereinander und mit dem Verbrennungsrohr verbunden sind. Mit der trockenen Schliffverbindung wird vollkommene Dichtigkeit erreicht, wenn dafür gesorgt wird, daß Innen- und Außen schliff gleich temperiert sind. Dies wird beim Anschluß an das Verbrennungsrohr einerseits durch einen Silberdraht erreicht, der durch den Schnabel des Rohres in den Absorptionsapparat führt und andererseits durch den Wärmebügel der Hohlgranate. Sobald die Substanz bei der üblichen Stromgeschwindigkeit von $4 \text{ cm}^3/\text{min}$ verbraunt ist, wird der Sauerstoff doppelt so rasch durchgeleitet. Für eine Analyse werden nur 35 min benötigt.

Außer durch Wägung kann der Kohlenstoff und Wasserstoff auch maßanalytisch und gasometrisch bestimmt werden: *Lindner* (15) setzt das bei der Verbrennung gebildete Wasser mit Naphthyl-oxychlor-phosphin um, wobei nach der Gleichung $\text{R-POCl}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{R-PO}_2 + 2 \text{HCl}$ aus 1 Mol Wasser 2 Mol Salzsäure entstehen, die mit Lauge titriert werden. Die Kohlensäure wird in einem dem *Pettenkoferischen* Absorptionsröhren ähnlichen Apparat in Barytlauge absorbiert und titriert. Die große Genauigkeit der Wasserstoffwerte von $\pm 0,05\%$ und darunter kann mit den gravimetrischen Methoden nicht erreicht werden.

Berraz (30) berichtet über eine Methode der gleichzeitigen Bestimmung von Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff mit Substanzen von 1,5 mg und darunter.

Die im Vakuum oder bei geringem Druck erhaltenen Verbrennungsprodukte werden in ein mit flüssiger Luft gekühltes U-Rohr geleitet. Aus den nach fraktioniertem Verdampfen in einem *McLeod*-Mikromanometer gemessenen Partialdrucken des Stickstoffs, der Kohlensäure und des Wasserdampfes wird der prozentuale Anteil der Elemente berechnet. Bei einiger Übung soll die Genauigkeit der gravimetrischen Bestimmung zu erreichen sein.

Verfahren zur Bestimmung des Kohlenstoffs allein auf nassem Wege werden beschrieben von *Dieterle* (31), *Lieb* u. *Krainich* (32), sie beruhen auf dem Prinzip von *Messinger*, die Substanz mit Chrom- und Schwefelsäure zu Kohlensäure zu oxydieren sowie flüchtige Anteile noch thermisch zu zerlegen. Die Bedeutung dieser Verfahren dürfte mehr auf physiologischem Gebiet liegen, da der Chemiker in den seltensten Fällen auf den Wasserstoff verzichten kann.

Das Trocknen, Einwägen und die Verbrennung der Substanz sind bereits bei *Pregl-Roth* eingehend beschrieben. Der auf S. 67 (P.-R.) behandelte Exsiccator von *Unterzaucher* erfuhr inzwischen durch den Universal-Mikroexsiccator von *Röscheisen* u. *Brettner* (33) eine zweckmäßige Weiterentwicklung. Auch die Jenaer Glaswerke Schott u. Gen. (34) berichten über einen neuen Heizkörper für den Mikroexsiccator nach *Pregl*, der der Hohlgranate sehr ähnlich ist und an Stelle des Luftkühlers einen Liebigkühler besitzt.

Sauerstoff.

Zur Bestimmung des Sauerstoffs wurden in den Jahren 1937 und 1938 zwei Mikromethoden ausgearbeitet. Beiden Verfahren liegt das Prinzip der destruktiven katalytischen Hydrierung der organischen Substanz nach *ter Meulen* u. *Heslinga* (35) zugrunde. Während *Unterzaucher* u. *Bürger* (36) das gebildete Wasser wägen, bestimmen es *Lindner* u. *Wirth* (37) maßanalytisch. Die Umsetzung erfolgt nach: $\text{CO} + 3 \text{H}_2 = \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$ und $\text{CO}_2 + 2 \text{H}_2 = \text{CH}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$ nur dann quantitativ, wenn die Gase über einen Katalysator aus hochaktivem Nickel streichen. Um dem Katalysator die Aktivität zu erhalten, werden 10% Thoriumoxyd zugesetzt. Bei der Analyse wird die Substanz im Wasserstoffstrom vergast, wozu mitunter hohe Temperaturen nötig sind, um sie vollständig zu cracken. Durch Hydrierung entstehen neben Kohlenoxyd und Kohlendioxyd aus Halogen und Schwefel die entsprechenden

Wasserstoffverbindungen und aus Stickstoff Ammoniak. Da einige organische Verbindungen, wie z. B. Mesorhodochlorin, erst bei sehr hoher Temperatur vergasen, bringen *Unterzaucher* u. *Bürger* eine Crackfläche in das Rohr, die aus platinierter Quarzsplittern besteht und elektrisch auf $1000-1100^\circ$ erhitzt wird. Um die Katalysatorgifte zu entfernen, wird eine Nickelspirale eingebracht, die den Schwefel bindet. Zur Absorption der Halogenwasserstoffe dient gebrannter Kalk. Da aber der Kalk bei der Aufnahme von 2 Mol Halogenwasserstoff 1 Mol Wasser abspaltet, ist dieses Wasser bei der Berechnung abzuziehen, wozu vorher eine genaue Halogenbestimmung nötig ist. In Substanzen, die keinen Sauerstoff enthalten, kann auf diese Weise Halogen bestimmt werden. Auf den Kalk folgt noch eine Nickelspirale und schließlich der Nickelkatalysator. Das Absorptionsrohr ist ähnlich dem von *Flaschenträger*. Es ist durch einen Normalschliff mit dem Hydrierrohr verbunden.

Zur Absorption des Wassers dient Calciumoxyd, das, im Gegensatz zu anderen Absorptionsmitteln der Mikroanalyse, kein Ammoniak aufnimmt. Die Wägung muß sehr genau erfolgen, da das Wasser nur 11% schwerer als Sauerstoff ist. Der Wasserstoff wird einer Bombe mit Hilfe eines Nadelventils entnommen. Die einzelnen Teile der Apparatur sind durch Normalschliffe verbunden.

Das Hydrierrohr nach *Lindner* u. *Wirth* besitzt eine ähnliche Füllung, jedoch ohne Crackfläche. Das Wasser tritt hier in den „Phosphinapparat“ ein, der ebenfalls mittels Schliff angeschlossen ist. Der aus dem Naphthyl-oxychlor-phosphin (s. linke Spalte) abgespaltene Chlorwasserstoff wird in dem angeschlossenen Gefäß titriert.

Nach einem anderen Prinzip entwickelte *Schütze* (38) 1939 ein Halbmikroverfahren, das von *Zimmermann* (39) zu einer automatischen Mikromethode umgearbeitet wurde. Nach thermischer Zersetzung der Substanz im Stickstoffstrom werden die Verbrennungsgase über erhitzte Kohle geleitet, wobei der Sauerstoff quantitativ in Kohlenoxyd übergeführt wird. Die Reinigung von Begleitgasen erfolgt über Alkali. Das Kohlenoxyd streicht nun über eine Schicht von Jod-pentoxyd, wobei es nach der Gleichung: $5 \text{CO} + \text{J}_2\text{O}_5 = 5 \text{CO}_2 + \text{J}_2$ quantitativ umgesetzt wird. Während *Zimmermann* die Kohlensäure zur Wägung bringt und daraus den Sauerstoff berechnet, wird von *Unterzaucher* (40) das in Freiheit gesetzte Jod in Lauge aufgefangen, mit Brom zu Jodat oxydiert und dieses jodometrisch bestimmt, wobei 1 Atom Sauerstoff 2,4 Atomen Jod entspricht. Das maßanalytische Verfahren, das auch für stickstoff-, halogen- und schwefelhaltige Substanzen erprobt ist, ermöglicht, den Sauerstoff in 30 min sehr genau zu bestimmen. Die Methode kann zufolge der einfachen und zweckmäßigen apparativen Anordnung (Umkehrspülung) sowie der automatischen Verbrennung mit Hilfe eines Synchronmotors³⁾ als eine der fortschrittlichsten und elegantesten bezeichnet werden; war man doch bisher gezwungen, den Sauerstoff aus der Differenz zu berechnen, wozu es z. B. bei Körpern unbekannter Konstitution zuerst des Nachweises der Abwesenheit anderer Elemente bedurfte. Die große Empfindlichkeit der jodometrischen Bestimmung dürfte aber noch auf anderen Gebieten Bedeutung erlangen, wo es sich darum handelt, Spuren von Sauerstoff nachzuweisen.

Stickstoff.

a) Gasvolumetrische Bestimmung. In den Mikrolaboratorien findet heute ausschließlich die *Pregl*-(Mikro-Dumas)-Methode Anwendung. Sie wurde von *Pregl* nach den ersten Schwierigkeiten gleich in vollendet Form ausgearbeitet und hat sich seither in der Praxis so ausgezeichnet bewährt, daß sie keiner wesentlichen Modifikation bedurfte. Die Stickstoffbestimmung kann, wenigstens was das *Dumas*-Prinzip betrifft, als in ihrer Entwicklung abgeschlossen bezeichnet werden, besonders seit man im Kaiser-Wilhelm-Institut Heidelberg dazu überging, die Rohrfüllung elektrisch (700°) zu erhitzten. Dazu ist das ältere Modell des Heraeus-Mikroofens geeignet, dessen Heizkörper auf einem nach hinten verschiebbaren Schlitten befestigt ist. Etwa 5 min nach der Verbrennung wird der Ofen ausgeschaltet, nach weiteren 5 min die Vorderwand des Heizkörpers hochgeklappt und der Ofen

³⁾ Nach Privatmitteilung von Dr. *Graßner* eignen sich die Synchronmotoren zur automatischen Steuerung der Verbrennung sehr gut.

zurückgeschoben. Das nun frei auf dem Verbrennungsgestell liegende Rohr ist bis zum Schluß der Bestimmung so weit abgekühlt, daß gleich mit der nächsten Analyse begonnen werden kann. Das rasche Anheizen wie Abkühlen der Rohrfüllung wird einerseits durch Platinheizstäbchen des Ofens erreicht, die das Rohr in einigen Minuten zur Rotglut bringen, und andererseits dadurch, daß man das Rohr außerhalb des Ofens abkühlen läßt.

Solange man daran festhält, die Verbrennung der Substanz nach den im Azotometer aufsteigenden Blasen zu steuern, ist von der automatischen Verbrennung abzuraten, es sei denn, daß Substanzen mit ähnlichen Verbrennungseigenschaften „nach Fahrplan“ (automatisch) verbrannt werden können. Wenn schon automatische Verbrennungsöfen für spezielle Zwecke Verwendung finden, dann kommen nur elektrische in Frage.

Um möglichst luftfreie Kohlensäure zu bekommen, wurden in den letzten Jahren verschiedene Neuerungen vorgeschlagen, wie z. B. die Verwendung von zwei hintereinander geschalteten Kippschen Apparaten, Einbau von Quecksilber- und Glasfrittenventilen, Entwicklung der Kohlensäure aus anderen Carbonaten wie auch aus flüssiger Kohlensäure⁴⁾. Leider fehlen dazu Angaben über die damit erreichte Verkleinerung der Volumkorrektur im Azotometer. Es ist durchaus möglich, Kohlensäure von solcher Reinheit in das Azotometer zu bekommen, daß die Blasen mit freiem Auge kaum mehr sichtbar sind, wenn man z. B. das beschickte Rohr abwechselnd evakuiert und Kohlensäure einleitet und außerdem noch gut vorbehandelten Marmor verwendet. Unter diesen Bedingungen ausgeführte Analysen werden zu niedrige Stickstoffwerte liefern, wenn, wie üblich, 2% des Volumens in Abzug gebracht werden, hingegen bei einer Korrektur von 0,5—1% (P.-R. S. 87) richtig sein. Die Tatsache, daß durch nahezu restlose Entfernung der Luft aus Gasquelle und Rohrfüllung auch die bisherige Korrektur des Stickstoffvolumens zu verringern wäre, ist bekannt, aber ebenso, daß zur Verbesserung dieses „Schönheitsfehlers“ eine kompliziertere und zeitraubende Einrichtung erforderlich wäre, die sich in der analytischen Praxis schwer durchsetzen würde. Ein gewöhnlicher Kippscher Apparat, mit präpariertem Marmor (P.-R. S. 88) gefüllt, gut entlüftet und unmittelbar mit dem Verbrennungsrohr verbunden, ist stets betriebssicher und gibt immer einwandfreie Analysen.

Seit das von Schramm (41) zur Oxydation schwer verbrünnlicher Substanzen empfohlene Vanadinpentoxyl durch Roth (42) in der Mikro-Kohlenstoff-Wasserstoff-Analyse mit gutem Erfolg, z. B. bei der Verbrennung organischer Borverbindungen, an Stelle von Kaliumbichromat angewandt wird, dürfte es kaum eine Verbindung geben, die sich nicht nach Pregl analysieren läßt. Anders ist es hingegen bei der Stickstoffbestimmung. Zu niedrige Werte werden sehr leicht bei Chlorophyllderivaten sowie Verbindungen der Pyrimidin- und Purinreihe erhalten; nach Milner u. Sherman (43) auch bei Inidazolderivaten. Wenn nicht Vanadinpentoxyl oder Zusatz des von Hayman u. Adler (44) vorgeschlagenen Mercuri- oder Cupriacetats zu brauchbaren Ergebnissen führen, so bestimmt man den Stickstoff am zweckmäßigsten maßanalytisch nach Friedrich (45). Schließlich sei noch die Beobachtung von Roth (46) erwähnt, daß Diazoketone den Stickstoff schon bei der Berührung mit Kupferoxyd katalytisch abspalten. Um Diazoketone dennoch nach Dumas zu analysieren, werden sie in Hütchen aus Zinn eingewogen und, zu einer Kugel zusammengerollt, in das Verbrennungsrohr gebracht. Bei Berührung mit Säuren spalten die Diazoketone sofort Stickstoff ab (47), ihre Bestimmung nach Kjeldahl ist daher nicht möglich.

Eine Modifikation der Pregl-Methode wird von Niederl u. Niederl (3) beschrieben. Zwischen Kippschem Apparat und Verbrennungsrohr befindet sich ein Gasometer, aus dem nach der Verbrennung der Stickstoff mit einer bestimmten Menge Kohlensäure aus dem Rohr ausgetrieben wird. Ob nun die nach Absorption einer bestimmten Kohlensäuremenge oder die mit dem Hochsteigen der letzten Stickstoffblase im Azotometer abzuschließende Analyse in der Laboratoriumspraxis bevorzugt wird, muß die Zukunft zeigen. Das vorgeschlagene

Verfahren könnte besonders in Verbindung mit der automatischen Analyse zu praktischer Bedeutung gelangen.

Es sei noch die Anordnung von Gull (48) erwähnt, bei der der nach Dumas gebildete Stickstoff in einem besonderen mit Wasser gefüllten Wägegefäß aufgefangen wird. Der Stickstoffgehalt wird aus der Differenz der Gewichte des Gefäßes vor und nach der Verdrängung des Wassers durch den Stickstoff berechnet.

Ein neues Verfahren zur gasvolumetrischen Stickstoffbestimmung beschreibt Gysel (49); es ist rascher und soll noch genauer als die Pregl-Methode sein. Das Verbrennungsrohr besitzt wie bei der Kohlenstoff-Wasserstoff-Bestimmung ein seitliches Einleitungsrohr. Neben dem mittelständigen metallischen Kupfer enthält die bleibende Füllung aus Kupferoxyd noch eine Sicherungs- und Entlastungsspirale aus Kupfer. Die Substanz wird im Porzellanschiffchen, mit Kupferoxyd und Bleichromat gemischt, verbrannt. Substanz und Rohrfüllung werden elektrisch erhitzt. Die wesentliche Neuerung besteht darin, daß die bleibende Füllung während einer ganzen Analysenreihe im hoherhitzten Langbrenner gelassen wird. Dadurch ergibt sich für das luftfreie Einbringen der Substanz eine ganz neue Arbeitsweise. Während die Substanz und ein Verdrängungskörper, der das Austreiben des Stickstoffs beschleunigt, in das Rohr geschoben werden, wird aus einem Abzweigrohr des Kippschen Apparates durch den Schnabel des Verbrennungsrohres Kohlensäure eingeleitet. Sobald die Luft verdrängt ist, kann mit der nächsten Analyse begonnen werden. Unter den ausgezeichneten Beleganalysen fehlen leider niedrig siedende Substanzen und solche von hohem Dampfdruck. Es ist immerhin möglich, daß durch die zur Verdrängung der Luft über die erhitzte Rohrfüllung (720—730°) geführte Kohlensäure Verluste eintreten könnten.

b) Maßanalytische Bestimmung. Das Prinzip der Kjeldahl-Methode besteht im Aufschluß der Substanz unter gleichzeitiger Reduktion des am Aufbau des Moleküls beteiligten Stickstoffs zu Ammoniak und dem Übertreiben des Ammoniaks (nach Alkalisieren) in eine Vorlage, in der es maßanalytisch (acidimetrisch, jodometrisch oder colorimetrisch mit Neßlers Reagens) bestimmt wird.

Die große Zahl der im Schrifttum empfohlenen Aufschlußverfahren (etwa 150) ist ein Hinweis, daß man beim Aufschließen verschiedener Substanzen öfter auf Schwierigkeiten stößt. Da es nicht möglich ist, hier auf die verschiedenen Veraschungsmittel einzugehen, wird auf den ausführlichen Bericht von Milbauer (50) (mit Tabellen) verwiesen. Über weitere neue Veraschungsmittel berichten Parnas (51), Campbell u. Hanna (52), Dumazert (53) und Bradstreet (54). Nach eigenen Erfahrungen erwies sich der reduzierende Aufschluß mit Jodwasserstoffsäure nach Friedrich (45) als am brauchbarsten. Es werden neben Nitro-, Nitroso- und Azoverbindungen auch Hydrazine, Dinitrohydrazone, Osazone, Oxime, Pyrimidine, Purine, gewisse Diazokörper u. a. Stickstoffverbindungen quantitativ aufgeschlossen.

Substanzen oder deren Spaltprodukte, die sich infolge ihrer Flüchtigkeit der Einwirkung der Jodwasserstoffsäure entziehen könnten, werden in Mikrobomben aufgeschlossen. Diazoverbindungen, die leicht elementaren Stickstoff abspalten, können durch Kuppeln mit Phenol mitunter in beständige Verbindungen übergeführt werden.

Für den Aufschluß erwies sich die neue Form der Kölbchen nach Soltys (55) sehr brauchbar. Zur Destillation des Ammoniaks beschreiben Lieb u. Soltys (56) ein neues Modell der Parnas-Wagner (57)-Apparatur, das ganz aus Jenaer Glas besteht. Der Vorteil der neuen Apparatur liegt vor allem im Fortfall des Silberkühlers und damit der Glas-Silber-Verbindung, die mitunter undicht wurde. Einen Apparat gleichen Prinzips beschreibt auch Kirk (58). Als einfachste Kjeldahl-Apparatur ist, besonders wenn es sich um Serienanalysen handelt, die von Unterzaucher (59) zu bezeichnen. Das Aufschlußkölbchen hat einen Normalschliff, mit dem es für das Übertreiben des Ammoniaks an den Destillieransatz angeschlossen wird. Mit einem Verfahren (60), das diesem sehr ähnlich ist, i. allg. aber zur Destillation von 3—10 mg Ammoniakstickstoff benutzt wird, wurden in der Landwirtschaftlichen Versuchsstation Limburgerhof der I. G. Farbenindustrie sehr gute Ergebnisse erzielt. Über die Destillation kleiner und kleinster Ammoniakmengen siehe P.-R. S. 112 ff.

⁴⁾ Nach Privatmitteilung von Dr. Lucas konnten in den Untersuchungslaboren der I. G. Farbenindustrie in Ludwigshafen und Oppau die Kippschen Apparate mit bestem Erfolg durch Thermostäbchen mit fester Kohlensäure ersetzt werden (vgl. E. B. Hersberg u. G. W. Wellwood, Ind. Engng. Chem., Anal. Ed. 9, 303 [1937].

Halogene.

1. Fluor. Wenn auch dem Fluor als Baustein organischer Verbindungen nicht die Bedeutung wie dem Chlor oder Brom zukommt, so war dies nicht allein der Grund für das bisherige Fehlen einer Mikromethode. Die Schwierigkeiten lagen vielmehr an der Ausarbeitung einer brauchbaren Methode. *Mayrhofer u. Wasitzky* (61) haben nach Überprüfung verschiedener Verfahren⁶⁾ eine indirekte Methode zur Bestimmung kleinster Fluormengen für pflanzliches und tierisches Material ausgearbeitet, das auch für organische Substanzen anwendbar sein dürfte. Es wird daher kurz beschrieben: Das Prinzip des Verfahrens besteht darin, daß das Fluor in Anwesenheit von Glaspulver und Schwefelsäure aus einer besonders dafür angefertigten Apparatur als Siliciumtetrafluorid überdestilliert und in Natronlauge aufgefangen wird. In der Vorlage wird das Silicium durch eine Farbreaktion, die nach Zusatz einer Ammoniolybdat-Hydrochinon-Carbonatsulfatlösung auftritt, colorimetrisch bestimmt. Als Vergleichslösung dient eine Lösung, die aus Kupfersulfat, Ammoniak und geringen Mengen Pikrinsäure bereitet wird.

Gemüse, Pflanzenteile, Lebensmittel usw. werden verascht, aus dem wäßrigen Auszug wird das Fluor als Lanthanacetofluorid gefällt, die Fällung und die unlösliche Asche in den Kolben gebracht und das Siliciumtetrafluorid, wie bereits beschrieben, übergetrieben.

2. Chlor und Brom. Organische Chlor- oder Bromverbindungen verbrennt *Pregl* (1) entweder im Perlenrohr oder schließt sie nach *Carius* auf und bringt das gefallte Halogensilber zur Wägung. *Dieterle* (62) und *Zacherl u. Krainick* (63) zerstören die Substanz mit Schwefelsäure und Kaliumchromat. Während *Dieterle* analog dem Makroverfahren von *Baubigny u. Chavanne* (64) Chlor und Brom gravimetrisch bestimmen, titrieren *Zacherl u. Krainick* die beiden Halogene in einer mit Lauge und Perhydrol beschickten Vorlage. In Amerika wird auch mitunter die von *Elek u. Hill* (65) für Mikromengen modifizierte Metallbombe von *Parr* zum Aufschluß der Substanz benutzt.

Eine direkte maßanalytische Bestimmung (Hydrierohrmethode) beschreibt *Lacourt* (66). Nach katalytischer Reduktion des Halogens im Wasserstoffstrom zu Halogenwasserstoff werden die Halogenwasserstoffsäuren mit Natriumcarbonat oder Borat gegen Methylorange titriert. Für stickstoffhaltige Substanzen ist eine Modifikation der Methode nötig.

Zur Bestimmung des Chlors neben Brom benutzt man das Trennungsverfahren nach *Moser* (67).

Eine nephelometrische Chlorbestimmung wurde von *Alten u. Hille* (68) ausgearbeitet. Nach Aufschluß der Substanz mit Natriumperoxyd und Lactose wird Silbernitrat zugegeben und die entstandene Trübung in einem Nephelometer gegen eine aus Kochsalz hergestellte Standardlösung gemessen. Trübungen, die von 10 γ Chlor in 100 cm³ hervorgerufen werden, können noch gut gemessen werden. Das Verfahren ist auch zur Chlorbestimmung in Pflanzen anwendbar.

Brom allein kann auch nach dem von *Leipert u. Watzlawek* (69) zur Jodbestimmung ausgearbeiteten Multiplikationsverfahren bestimmt werden. Nach der Oxydation des Broms mit unterchloriger Säure zu Bromat erfolgt die Titration jodometrisch, wobei das Sechsfache der dem Brom äquivalenten Jodmenge titriert wird.

In der mikroanalytischen Praxis wird i. allg. die *Carius*-Methode angewandt, in besonderen Fällen, wenn z. B. gleichzeitig eine Rückstandsbestimmung nötig ist oder flüchtige und schwer oxydierbare Substanzen zu analysieren sind, muß die etwas langwierigere, aber stets verlässliche Perlenrohrmethode herangezogen werden.

Das nach beiden Methoden ausgefällte Halogensilber wird entweder in dem neuen Filterröhren nach *Lieb u. Soltys* (70) oder dem Filterbecher *Schwarz-Bergkampf* (71) zur Wägung gebracht. Die Filterbecher haben den Vorteil, daß sie Fällungsgefäß und Filter in sich vereinigen und Verunreinigungen, die während des Filtrierens auftreten können, ausschließen. Bei der *Carius*-Methode kommt es vor allem auf splitterfreies Öffnen der Bomben an. Dies wurde von *Unteraucher u. Röscheisen* in vollkommenster Weise gelöst (P.-R. S. 131).

3. Jod. Bis zum Jahre 1929 galt die Mikrojodbestimmung als eine der schwierigsten Mikromethoden. Entsprach doch das ausgewogene Jodsilber nur etwa dem doppelten Gewicht des vorhandenen Jods. Geringe Verunreinigungen verursachten daher beträchtliche Fehler. Seit dem Bekanntwerden des maßanalytischen Verfahrens von *Leipert* (72), nach dem das Jod mit Brom zu Jodat oxydiert und dieses nach Zusatz von Kaliumjodid mit Thiosulfat titriert wird, dürfte diese Methode wohl allgemein Anwendung finden. Sie konnte bisher nur nach der Verbrennung der Substanz im Perlenrohr herangezogen werden, wobei das Jod in verd. Lauge aufgefangen und nach *Vieböck u. Brecher* (73) titriert wurde. Inzwischen arbeiteten *Weygand u. Werner* (74) das Dezigrammverfahren von *Doering* (75) für die Mikromethodik um, nach dem das Jod durch Aufschluß der organischen Substanz im Bombenrohr auch maßanalytisch bestimmt wird. Das Jod wird, statt wie bisher mit Silbernitrat, mit Quecksilbernitrat umgesetzt. Der Oxydation des Jodids zu Jodat folgt, wie bereits beschrieben, die Titration mit Thiosulfat.

Schwefel.

Zur Bestimmung des durch katalytische Oxydation im Perlenrohr nach *Pregl* oder beim *Carius*-Aufschluß gebildeten Sulfats benutzte man bis vor einigen Jahren allgemein die Fällung und Wägung als Bariumsulfat. Während nach der Perlenrohrmethode stets gute Werte erhalten wurden, traten nach *Carius* mitunter Störungen durch Festbrennen des Bariumsulfates an der Glaswandung auf (P.-R. S. 151). *Schöbel* (76), der sein Mikroverfahren aus der Makromethode von *Grote u. Krekeler* (77) entwickelte, bestimmt das durch katalytische Verbrennung in einem besonderen Quarzrohr gebildete Sulfat, sofern es sich um stickstoff- und halogenfreie Substanzen handelt, durch Fällen mit Benzidin nach *Guillement* (78). Wie *Weygand u. Hennig* (79) zeigen, kann auch in *Carius*-Aufschlüssen der Schwefel mit Benzidin gefällt werden. Die organische Substanz wird dazu mit Salpetersäure und einigen mg Kochsalz in der Bombe aufgeschlossen. Nach dem Überspülen des Bombeninhalts wird die Salpetersäure entfernt und das Sulfat mit einer Benzidinchlorhydratlösung gefällt, abgenutscht, getrocknet und gewogen. Statt das Benzidinsulfat zu wägen, bringen *Friedrich u. Mandl* (80) die Fällung in eine vorbereitete Titrationslösung von Kaliumjodid und Methylrot und titrieren das Benzidinsulfat mit $n/50$ -Lauge.

Einen ganz anderen Weg zur Bestimmung des Schwefels nach *Carius* hat *Werner* (81) eingeschlagen. Prinzip: Nach dem Aufschluß wird das Sulfat mit einem Überschuß einer eingestellten Bariumchloridlösung gefällt, dem sich im gleichen Gefäß eine Fällung des unverbrauchten Bariumchlorids mit Chromat anschließt. Nach Abfiltrieren von Bariumsulfat und Bariumchromat wird der Bariumchromatniederschlag mit Salzsäure aus dem Filter gelöst und im Filtrat das Chromat jodometrisch bestimmt. Das indirekte Verfahren ist auf Grund ausgezeichneter Beleganalysen, auch für stickstoff- und bromhaltige Substanzen, als ein beachtlicher Fortschritt anzusehen; es kann auch zur Schwefelbestimmung nach der Perlenrohrmethode benutzt werden.

Ein Verfahren zur Bestimmung kleinsten Schwefelmengen haben *Lucas u. Graßner* (82) für Benzine, Teere, Öle u. dgl. entwickelt. In einer Quarzapparatur werden die Proben im Wasserstoffstrom vergast und das Substanzdampf-Wasserstoff-Gemisch über Platin im Sauerstoffstrom verbrannt. Die Schwefelsäure wird gravimetrisch oder nephelometrisch bestimmt.

Phosphor.

Auf die große Zahl der Mikroverfahren zur Phosphorbestimmung hier einzugehen, würde zu weit führen, es wird daher auf das Sammelreferat von *Feigl, Strebinger u. Barrenschen* (83) verwiesen. In der analytischen Praxis findet entweder die gravimetrische Methode von *Lieb* (Mikro-Lorenz) (P.-R. S. 156) oder die colorimetrische Bestimmung, der die Molybdänblaureaktion von *Taylor u. Miller* (84) zugrunde liegt, vorwiegend Anwendung.

Zur gravimetrischen Bestimmung wird die Substanz mit Schwefel- und Salpetersäure aufgeschlossen und die dabei gebildete Phosphorsäure mit dem Molybdatreagens als Phosphorarmoniummolybdat ausgefällt und als solches gewogen (P.-R. S. 151).

⁶⁾ Vgl. *F. Hernler u. R. Pfeningberger*, Mikrochemie 25, 267 [1938].

Für die Molybdänblaureaktion, die bekanntlich bei der Einwirkung eines Reduktionsmittels auf Phosphormolybdänsäure eintritt, schließt man die Substanz mit Schwefelsäure und Salpetersäure auf, neutralisiert u. U. gegen Phenolphthalein und setzt mit dem Molybdateagens nach Lohmann u. Jendrassik (85) als Reduktionsmittel 1,2,4-Aminonaphtholsulfosäure (Eikonogen von I. G. Agfa) zu. Die Farbstärke wird entweder im Stufenphotometer durch Extinktionsablesung unter Verwendung des Filters S 57 oder im lichtelektrischen Colorimeter (Photozelle) von Lange bestimmt. Da die colorimetrische Methode sehr empfindlich ist (2γ in 1 cm^3) kann in einem Aufschluß nach Kjeldahl mit 3–5 mg Substanz in einem aliquoten Teil ($\frac{1}{10}$ des Volumens) der Phosphor neben Stickstoff bestimmt werden.

Enthält die Substanz neben Phosphor Arsen, so muß das Arsen vorher nach R. Kuhn (86) abgetrennt werden. Eine gleichzeitige Bestimmung von Phosphor und Barium wird von Roth (P.-R. S. 162) beschrieben.

Zur Bestimmung organischer Phosphorverbindungen in Ölen verascht Goodloe (87) das Öl mit einer gleichen Menge Zinkoxyd im Porzellantiegel und bestimmt den Phosphor colorimetrisch durch die Molybdänblaureaktion.

Arsen.

Zur Bestimmung des organisch gebundenen Arsens benutzt man maßanalytische Verfahren. Die Fällung als Magnesiumammoniumarseniat und Wägung des beim Glühen gebildeten Magnesiumpyroarsenats ist als überholt zu bezeichnen. Durch Titration läßt sich das Arsen nach Aufschluß der Substanz mit Schwefelsäure und Perhydrol entweder nach der bewährten Methode von Wintersteiner u. Hannel (88) jodometrisch nach: $2 \text{ HJ} + \text{H}_3\text{AsO}_4 = \text{H}_3\text{AsO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{J}_2$ bestimmen, oder es wird nach Reduktion zu arseniger Säure durch Hydrazinsulfat mit Bromat titriert, wozu Schulek u. v. Vilicz (89) ein Mikroverfahren beschreiben, das auf der von Györy (90) angegebenen Reaktion beruht. Das Verfahren hat dem jodometrischen gegenüber den Vorteil, daß es Arsen neben Metallen wie Calcium, Strontium, Barium, Eisen, Blei und Quecksilber zu bestimmen gestattet. Zintl u. Betz (91) fanden, daß sich die arsenige Säure mit $\text{n}/1000$ -Bromatlösung elektrometrisch genau bestimmen läßt, wobei die sonst nötige Indicatorkorrektur wegfällt. Kürzlich haben Bleyer u. Thies (92) ein Verfahren zur Bestimmung kleinsten Arsenmengen in organischem Material beschrieben, das auf der Kombination beider Methoden beruht. Die Substanz wird mit Schwefelsäure und Perhydrol aufgeschlossen, die Arsensäure mit Hydrazinsulfat reduziert und die arsenige Säure mit $\text{n}/1000$ -Kaliumbromat potentiometrisch bestimmt. Das Arsen kann mit einer Genauigkeit von 1γ bestimmt werden. Bei Anwesenheit von Kupfer hat man mit einem größeren Fehler zu rechnen.

Metalle in organischen Verbindungen.

Nach ihrer Bestimmungsmöglichkeit können sie in 3 Gruppen eingeteilt werden:

1. Elemente, die nach direktem Glühen (u. U. im Wasserstoffstrom) im Schiffchen oder Tiegel als Metalle oder Metalloxyde zurückbleiben (Rückstandsbestimmung). Als Metalle: Gold, Silber, Platin⁶⁾. Als Oxyde: Kupfer (CuO), Magnesium (MgO), Blei (PbO), Eisen (Fe₂O₃), Chrom (Cr₂O₃), Aluminium (Al₂O₃), Lanthan (La₂O₃), Vanadin (V₂O₅), Zinn (SnO₂) und Silicium (SiO₂).

2. Elemente, die beim Abrauchen mit Schwefelsäure in der Mikromuffel nach Preßl oder im Tiegel in Sulfate übergehen und als solche gewogen werden. Lithium (hydroskopisches Sulfat), Natrium, Kalium, Magnesium, Calcium, Strontium, Barium, Cadmium, Mangan und Blei. Aus Rubidium und Cäsium bilden sich Pyro- und Bisulfate, die erst nach 10 min langem Erhitzen auf helle Rotglut in reine Sulfate übergehen (93).

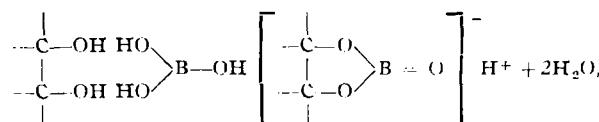
3. Elemente, zu deren Bestimmung besondere Verfahren nötig sind: Kobalt- und Nickelverbindungen werden nach Friedrich (2) im Wasserstoffstrom verascht und als Metalle gewogen, ebenso glühen Meyer u. Hoehne (94) Rhodium,

Iridium-, Palladium-, Ruthenium- und Osmium-Salze im Wasserstoffstrom und lassen die Metalle unter Kohlensäure erkalten.

Ein Verfahren zur Bestimmung des Selens, das auch bei Anwesenheit von Halogen und Nitrogruppen zu guten Ergebnissen führt, wird von Umezawa (95) mitgeteilt. Die Substanz wird an Platinkontakten im Wasserstoffstrom verbrannt, die selenige Säure mit Natriumthiosulfat in rotes Selen verwandelt, das nach weiterer Umwandlung in die schwarze Modifikation bei 105° getrocknet und dann gewogen wird.

Das Thallium kann nach Berg u. Fahrenkamp (96) durch photometrische Titration unter Verwendung des „Thionalids“ (Thioglykolsäure-β-amino-naphthalid) bestimmt werden. Nach Zersetzen der organischen Substanz wird das Thallium(I)-Ion bromometrisch titriert, wobei durch Komplexbildung eine brauchbare Potentialbildung entsteht.

Das Bor bestimmt man nach Roth (97). Prinzip: Die Substanz wird mit wasserfreier Soda aufgeschlossen, die Schmelze in verd. Salzsäure aufgenommen und nach dem Austreiben der Kohlensäure gegen Phenolphthalein neutralisiert. Nach Zusatz von Mannit zur gut gekühlten Lösung bildet sich die komplexe Säure:



die mit $\text{n}/100$ -Natronlauge titriert wird. Es wird auch ein Verfahren zur Borbestimmung in Nahrungs- und Futtermitteln angegeben, wobei das Bor als Borsäuremethylester abdestilliert wird. Nach Verseifung des Esters mit Lauge und Abdestillieren des Methanols wird das Bor bzw. die Borsäure nach dem Neutralisieren, wie bereits berichtet, bestimmt.

Quecksilber. Boëtius (98) hat das Verfahren Meixner u. Kröcker (99), nach dem das Quecksilber bekanntlich auf Gold niedergeschlagen wird, weiterentwickelt, da er feststellen konnte, daß das Absorptionsmittel Calciumoxyd mit Chlor und Brom keine glühbeständigen Verbindungen bildet. Im Bleioxyd konnte ein Mittel gefunden werden, das zwar Chlor, Brom und Schwefel quantitativ zurückhält, Jod hingegen nicht. Das Jod wird aber von Tonscherben, die mit Silber überzogen sind, absorbiert. Die vom Luftstrom mitgeführten Verbrennungsdämpfe streichen nun über Bleioxyd, das Chlor, Brom und Schwefel aufnimmt, und dann über die versilberten Tonscherben, die das Jod zurückhalten. Für stickstoffhaltige Substanzen genügt auch diese Füllung nicht. Zur Absorption der Stickoxide verwendet Boëtius metallisches Kupfer, um aber seine Wirksamkeit zu erhalten, muß die Verbrennung der Substanz in einer indifferenten Gasatmosphäre vorgenommen werden (Kohlensäure). Zur Quecksilberbestimmung stickstoffhaltiger Substanzen ist noch Kupfer in das Rohr zu bringen, die Substanz mit Bleichromat zu mischen und statt Luft Kohlensäure durchzuleiten. Das Absorptionsrohr für das Quecksilber ist mit feingeschnittener Goldfolie, feinem Golddraht oder vergoldetem Tressensilber gefüllt. Durch das von Boëtius systematisch entwickelte Verfahren dürfte auch die Bestimmungsmethode für Quecksilber ihre letzte Vervollständigung erhalten haben.

Generelle Gruppen.

Äquivalentgewicht (Carboxylgruppe).

Die Mikroäquivalentgewichtsbestimmung zählt zu den einfachsten und sehr genauen Mikromethoden, wenn dafür gesorgt wird, daß die Hydrolyse der Alkalosalze durch Zusatz von Alkohol (Methanol) weitestgehend zurückgedrängt wird. Voraussetzung sind gut haltbare und genaue $\text{n}/100$ -Titrierlösungen (P.-R. S. 186). Neben Phenolphthalein kann jeder Indicator benutzt werden, der in demselben pH-Bereich scharf umschlägt. So eignet sich z. B. Thymolphthalein zur Titration von gelb bis rot gefärbten Substanzen. Außer Carbonsäuren können bestimmte Lactone glatt, andere wieder nach vorheriger Hydrolyse mit Lauge titriert werden. In einzelnen Fällen können auch phenolische (Pikrinsäure) und enolische Hydroxyle (Ascorbinsäure) alkalimetrisch bestimmt werden. Aminosäure titriert man mit alkoholischer Lauge nach Graßmann u. Heyde (100).

⁶⁾ Bei Anwesenheit von Chlor siehe P.-R., S. 169.

Bei Substanzen unbekannter Konstitution ist dennoch der Alkaliverbrauch noch kein eindeutiger Beweis für das Vorhandensein einer Carboxylgruppe. Durch Variation der Titrationsbedingungen (siehe darüber P.-R. S. 184 u. 188) einerseits und andererseits durch Heranziehung weiterer Methoden, wie z. B. der des aktiven Wasserstoffes oder der konduktometrischen Methode von Furter u. Gubser (101), die ganz schwach saure Gruppen und auch Di- und Polycarbonsäuren scharf zu bestimmen gestattet, wird der Nachweis der Carboxylgruppe auch analytisch ermöglicht. Substanzen, die stark gefärbte Lösungen geben, können nur dann direkt titriert werden, wenn ihre Natriumsalze eine gut erkennbare Faränderung zeigen, also gleichzeitig Indicator sind. Sonst müssen sie elektrisch titriert werden.

Einzelheiten über Mikrotitrationen wurden kürzlich von Mika (102) beschrieben.

Aktiver Wasserstoff.

Die Methode von Roth (103) stellt eine Weiterentwicklung des Makroverfahrens von Zerevitinoff (104) dar. Prinzip: Die organische Substanz wird in einem geschlossenen System unter Stickstoff bei völligem Ausschluß von Feuchtigkeit und Sauerstoff in Pyridin gelöst, mit Methylmagnesiumjodid (*Grignard-Reagens*⁷⁾) zur Reaktion gebracht und das dabei freigewordene Methan volumetrisch bestimmt. Bei Verwendung von vorschriftsmäßig gereinigten Reagentien darf im Blindversuch keine Gasentwicklung auftreten. Hydroxyl-, Carboxyl- und Sulfhydrylgruppen bilden 1 Mol Kristallwasser 2 Mol Methan. Säureamide (Acetamid) reagieren in der Kälte (Raumtemperatur) mit einem und bei 95° mit zwei aktiven Wasserstoffatomen. Anilin gibt in der Kälte wie bei 95° nur 1 Mol Methan ab. Aus Acetanilid entsteht ebenfalls ein Mol Methan. Azobenzol reagiert in der Kälte nicht. Durch Chlor, Brom und Jod wird die Reaktion weder in der Kälte noch in der Hitze gestört. Auch Nitro- und Sulfogruppen sind in der Kälte ohne Einfluß, in der Hitze tritt infolge Zersetzung oder Reduktion durch das *Grignard-Reagens* Gasentwicklung auf.

Soltys (105) beschrieb eine Apparatur, die neben der Messung des Methans auch die Titration des unverbrauchten Reagens ermöglicht. Bei Naturprodukten unbekannter Konstitution macht die Rücktitration des Reagens noch auf andere Atomgruppen aufmerksam, wie z. B. Carbonylgruppen, die unter Aufspaltung der Sauerstoffdoppelbindung Methylmagnesiumjodid anlagern. Ähnlich verhält sich die Carbonylgruppe der Ester. Ohne Methan abzuspalten reagiert das *Grignard-Reagens* aber auch mit anderen, wie z. B. Nitril- und Nitrogruppen. Als Lösungsmittel benutzt Soltys neben Anisol Anethol.

Ein weiteres Verfahren zur Bestimmung von Hydroxyl- und Aminogruppen beschreibt Stodola (116), das auf die Makro-Acetylierungsmethode von Verley u. Bölsing (107) zurückgeht. Die Substanz wird mit einem Gemisch von Essigsäure-anhydrid und Pyridin 1 h auf 95°–100° erhitzt. Nach Zusatz von Wasser wird die unverbrauchte Essigsäure titriert. Unter Berücksichtigung eines Blindversuches berechnet man aus dem Verbrauch an Essigsäure den Gehalt an Hydroxyl- bzw. Aminogruppen.

Das Verfahren setzt voraus, daß alle Hydroxyl- wie Aminogruppen in 1 h acetyliert und u. U. vorhandene Lactongruppen bei der Titration nicht miterfaßt werden.

Carbonylgruppe.

Ein Mikroverfahren, das aus der Makromethode von Stache entwickelt wurde, beschreibt v. Falkhausen (108). Es beruht auf folgendem Prinzip: In einem geschlossenen System wird die Substanz mit überschüssigem Phenylhydrazin zur Reaktion gebracht, wobei Hydrazone bzw. Osazone gebildet werden. Aus dem unverbrauchten Phenylhydrazin wird der Stickstoff mit Fehlingscher Lösung in Freiheit gesetzt und gasvolumetrisch bestimmt.

Da der Reaktionsverlauf nur bei echten Aldehyden quantitativ verläuft, aber nicht bei Zuckern und aromatischen wie hydroaromatischen Ketogruppen, kann die Methode nur in besonderen Fällen herangezogen werden (Einzelheiten siehe im Original).

⁷⁾ Ein gebrauchsfertiges *Grignard-Reagens* nach Zerevitinoff-Roth wird bei Merck hergestellt.

Methoxyl- und Äthoxylgruppen.

Die in der Mikro-Ziesel-Apparatur durch Jodwasserstoffsäure abgespaltenen Alkyljodide wurden früher nach Prell (P.-R. S. 210) als Jodsilber gravimetrisch bestimmt. In den letzten Jahren bevorzugt man in der analytischen Praxis nahezu allgemein die maßanalytische Bestimmung nach Vieböck u. Brecher (73); sie besitzt den Vorteil, daß sie rascher ist und durch gleichzeitig anwesenden Schwefel nicht gestört wird, somit auch die Bestimmung von S-Alkylgruppen ermöglicht. Kuhn, Birkofe r u. Quackenbush (109) benutzten die Methode zur Bestimmung des Methionins neben Cystein bzw. Cystin in Proteinen. Neben apparativen Änderungen, die in der letzten Zeit vorgeschlagen wurden, auf die nicht eingegangen werden kann, ist der quantitative Verlauf der Reaktion nach wie vor die Kernfrage des Verfahrens geblieben. Mit Hilfe einer von Furter (110) aus langjähriger Erfahrung entwickelten Apparatur, die später beschrieben wird, hat nun auch diese Frage die bisher beste Lösung gefunden.

Voraussetzung für den quantitativen Reaktionsverlauf ist, wie Kuhn u. Roth (111) bei der Methylimidbestimmung an Lactoflavin und synthetischen Flavinen feststellen konnten, daß die Substanz in den verfügbaren Lösungsmitteln (Phenol und Essigsäureanhydrid) vollständig gelöst ist, was auch für die Alkoxybestimmung gilt. Wie Elek (112) mitteilt, besitzt ein Gemisch von Phenol und Propionsäure auch gute Lösungseigenschaften. Zu niedrige Alkoxywerte werden sehr leicht erhalten, wenn Substanzen analysiert werden, die sich beim Erwärmen, noch ehe die Jodwasserstoffsäure in Reaktion tritt, verflüchtigen oder flüchtige Spaltprodukte bilden. So schlagen Arndt u. Neumann (113) allgemein für Substanzen, deren Verhalten in der Hitze und gegenüber starken Säuren man nicht kennt, vor, das Reaktionsgemisch zuerst 30 min bei niedriger Temperatur stehenzulassen und dann im Verlauf von weiteren 30 min die Temperatur bis zum Sieden der Jodwasserstoffsäure langsam zu steigern.

Die Verluste, die bei niedrig siedenden Estern, Alkoholen und besonders bei Acetalen eintraten, konnte Furter durch seine neue Apparatur nahezu restlos beheben. Zwischen Siedekölbchen und Wässcher wurde noch ein zweites Siedekölbchen angebracht, in dem die dampfförmigen Destillate noch einmal mit siedender Jodwasserstoffsäure in innige Berührung kommen. Die einzelnen Teile der Apparatur sind durch Normalschliffe verbunden, auch das Vorlagegefäß. Die Apparatur ist gleichzeitig zur Alkylimidbestimmung verwendbar. Nur bei sehr flüchtigen Substanzen, wie z. B. Äthylalkohol, hat die Zeisel-Reaktion in einem auf 120° erhitzten Druckgefäß zu erfolgen, das nach dem Öffnen in flüssiger Kohlensäure an den Apparat angeschlossen wird. Mit dieser Anordnung gelang es zum ersten Male, aus Äthyläther richtige Äthoxylwerte zu erhalten.

Da die Alkoxybestimmung keinen Aufschluß darüber gibt, ob das bestimmte Alkyl einer Methoxyl- oder Äthoxylgruppe angehört, wurde von Küster u. Maag (114) ein Verfahren zur Trennung der beiden Alkyle ausgearbeitet, das auf der verschiedenen Löslichkeit des Tetramethyl- und des Trimethyläthyl-ammoniumjodids in Alkohol beruht, die bei der Reaktion der Alkyle mit Trimethylamin entstehen. Furter (115) setzt zur Identifizierung der Alkyljodide diese mit dem Silbersalz der 3,5-Dinitrobenzoësäure um. Die gebildeten Ester sind gut definierte Substanzen von scharfem Schmelzpunkt. Als Dinitroderivate bilden sie mit α-Naphthylamin gut kristallisierende Molekülverbindungen, die zur Erhöhung der Ergebnisse herangezogen werden können. Ein weiterer Nachweis ist auch durch die C-Methyl-Bestimmungsmethode von Kuhn u. Roth (116) möglich; während die Methoxylgruppe bis zur Kohlensäure oxydiert wird, entsteht aus dem Äthoxy 1 Mol Essigsäure; allerdings wird bei der Anwendung des Verfahrens vorausgesetzt, daß keine weiteren C-Methylgruppen vorhanden bzw. diese genau bekannt sind.

Alkylimid.

Stickstoffalkyle lassen sich bekanntlich schwerer abspalten als die an Sauerstoff oder Schwefel gebundenen Alkyle. Bei der Analyse führt man die Alkylimidsubstanz mit Jodwasserstoffsäure in das quaternäre Ammoniumsalz über, das in der Hitze unter Abspaltung des entsprechenden Alkyljodids zerfällt (P.-R. S. 226 ff.). Die Bestimmung der Alkyljodide erfolgt am besten jodometrisch nach Vieböck u. Brecher (73).

Acetyl (Benzoyl).

Mit Ausnahme der Methode von *Freudenberg u. Weber* (117), wobei das Acetyl nach Verseifung mit alkoholischer p-Toluolsulfonsäure als Essigsäureäthylester überdestilliert und nach weiterer Verseifung des Esters alkalimetrisch bestimmt wird, beruhen alle anderen Methoden auf der Hydrolyse der Substanz und der maßanalytischen Bestimmung der mit Wasserdampf unter Atmosphärendruck oder im Vakuum übergetriebenen Essigsäure. Außer mit p-Toluolsulfonsäure, die *Pregl u. Soltys* (118) und *Friedrich u. Rapoport* (119) als Verseifungsmittel benutzen, verseifen *Kögler u. Postowsky* (120) mit Bariumhydroxyd. *Kuhn u. Roth* (116) verwenden je nach Wahl des Verseifungsmittels p-Toluolsulfonsäure, Schwefelsäure, Natronlauge und methylalkoholische Natronlauge. Zu schwer löslichen Substanzen wird gegebenenfalls Pyridin zugesetzt. *v. Viditz* (121) schlug Phosphorwolframsäure als neues Verseifungs- und Dioxan als Lösungsmittel vor; zur Titration der Essigsäure benutzt er eine Cholaminlösung.

Unter den verfügbaren Acetylbestimmungsmethoden scheint nach Veröffentlichungen der letzten Jahre das von *Kuhn u. Roth* vorgeschlagene Verfahren zufolge Einfachheit und der Möglichkeit, verschiedene Verseifungsmittel zu benutzen, in der Laboratoriumspraxis bevorzugt zu werden. Wie *Merz u. Krebs* (122) dazu berichten, treten bei der Hydrolyse sehr labiler Substanzen zufolge Zerstörung der Substanz Verfärbungen auf. Um dies zu vermeiden, empfehlen sie, empfindliche Substanzen sauer mit p-Toluolsulfonsäure, alkalisch mit $\text{n}/_2$ -Kalilauge zu verseifen.

Entscheidend für das Gelingen der Analyse, besonders bei Substanzen unbekannter Konstitution, sind 1. vollständiges Lösen der Substanz und 2. richtige Wahl des Verseifungsmittels und der Verseifungszeit. Die Verseifungsdauer davon abhängig zu machen, ob das Acetyl an Sauerstoff oder Stickstoff gebunden ist, kann lediglich zur groben Schätzung dienen, aber nicht als Regel gelten, wie folgendes Beispiel zeigt: Das Acetyl des Acetanilids wird mit wäßriger 5 n-Lauge schon in 30 min vollständig abgespalten. Aus Triacetylcholsäuremethylester hingegen gelang es mit dem gleichen Verseifungsmittel auch nach $2\frac{1}{2}$ h langer Hydrolyse noch nicht, alle 3 Acetyle abzuspalten. Es sei noch darauf hingewiesen, daß im Destillat auch andere saure wasserdampfflüchtige Gruppen oder Spaltprodukte, die bei der Verseifung entstehen können, mitbestimmt werden, wie z. B. Salicylsäure. Das Miterfassen der störenden Gruppen kann vermieden werden, wenn die Acetylbestimmung nach der C-Methyl-Methode von *Kuhn u. Roth* (P.-R. S. 246) vorgenommen wird, was aber nur bei Abwesenheit von C-Methylgruppen möglich ist, oder wenn diese bekannt sind. Die eben angeführten Beobachtungen und Erfahrungen finden in der Methode von *Kuhn u. Roth* (P.-R. S. 240) weitestgehende Berücksichtigung, sie ist daher z. Zt. als Methode der Wahl zu bezeichnen.

Die Methode zur Bestimmung von C-Methylgruppen beruht auf einer milden Oxydation der organischen Substanz in einem Gemisch aus verdünnter Schwefel- und Chromsäure. Während aus C-ständigen Methylgruppen Essigsäure gebildet wird, werden alle anderen Kohlenstoffatome, die keine Methylgruppe in Nachbarstellung besitzen, zu Kohlensäure abgebaut. Eine ausführliche Beschreibung der Essigsäureausbeuten und deren Verwertung zum Konstitutionsnachweis wird bei P.-R. (S. 246) gebracht. Das Verfahren ermöglicht besonders bei Naturprodukten unbekannter Konstitution wertvolle Schlüsse zu ziehen.

Verseifungszahl.

Die Bestimmung der Verseifungszahl nach *Furter* (123) gibt in Verbindungen unbekannter Konstitution nicht nur Aufschluß über das Vorliegen eines Esters, sondern auch der Verseifungsgeschwindigkeit. Ebenso kann sie zur Bestimmung des mengenmäßigen Esteranteils in Substanzgemischen benutzt werden. Die Mikromethode beruht auf dem üblichen Makroprinzip, bei dem die Substanz zur Verseifung mit wäßrigem oder alkalischem Alkali gekocht wird. Aus der Differenz von vorgelegter und unverbrauchter Lauge errechnet sich die Verseifungszahl.

Um die Verseifung allgemein anwendbar zu gestalten, muß mit n- und $\text{n}/_{10}$ -alkoholischer Lauge verseift werden, was aber mit Rücksicht auf Benetzungs- und Tropfenfehler der

Büretten zu groÙe Fehler verursachen würde. Durch Wägung der alkoholischen Lauge in einer besonderen Wägepipette können diese Fehler praktisch vollkommen behoben werden. Um eine Fehlerquelle, die bei der Einwirkung der Lauge auf das Glas oder durch Verdunsten des Lösungsmittels eintreten könnte, auszuschalten, wird unter genau gleichen Bedingungen ein Blindversuch (ohne Substanz) parallel durchgeführt.

Die Berechnung des Äquivalentgewichtes kann nach folgender Formel erfolgen:

$$\text{Äquiv.-Gew.} = \frac{10 \cdot s \cdot a_1}{a \cdot v_1 - a_1 \cdot v}$$

s = mg Substanz
 a_1 = mg Alkalilösung im Leerversuch
 a = mg Alkalilösung im Hauptversuch
 v = cm³ verbrauchte $\text{n}/_{10}$ -Säure im Hauptversuch
 v_1 = cm³ verbrauchte Säure im Leerversuch

Die Genauigkeit beträgt 5%. Neben der Verseifungszahl kann die Methode auch zur Bestimmung schwer spaltbarer Lactone benutzt werden. Bei der Analyse von Naturprodukten soll man es nicht unterlassen, auch andere Methoden miteinzubeziehen, wie z. B. die Bestimmung des Carboxyls oder des aktiven Wasserstoffs.

Isopropylidengruppen.

Zur Bestimmung von Isopropylidengruppen ($= \text{C}(\text{CH}_3)_2$) wird von *Kuhn u. Roth* (124) ein Verfahren beschrieben, das besonders zur Konstitutionsaufklärung von Naturprodukten mit Vorteil verwandt werden kann. Während Isopropylidengruppen, die an Sauerstoff gebunden sind (Acetonverbindungen von Zuckern, Oxysäuren u. a.), schon mit verd. Säuren das Aceton quantitativ abspalten, das jodometrisch bestimmt wird, verläuft die Abspaltung von an Kohlenstoff gebundenen Isopropylidengruppen, die mit Ozon vorgenommen wird, nur in wenigen Fällen quantitativ. Zur Auswertung der Ergebnisse hat man daher Vergleiche mit Modellsubstanzen bekannter Konstitution heranzuziehen. Das Verfahren, das nur in besonderen Fällen Anwendung finden dürfte, ist bei P.-R. (S. 249) ausführlich beschrieben. Auf diese Weise konnten *Bell u. Harrison* (125) in Zuckerderivaten Acetomengen von 0,6—1,2 mg mit einer Genauigkeit von 1% bestimmen.

Doppelbindungszahl.

Die Bestimmungen beruhen auf der katalytischen Hydrierung der Substanz, die auf zweierlei Weise durchgeführt werden kann:

1. durch volumetrische Messung des zur Hydrierung benötigten Wasserstoffs bei konstantem Druck und
2. durch manometrische Messung der Druckabnahme bei konstantem Volumen, wozu Manometer benutzt werden, die dem Warburgschen ähnlich sind.

Die erste volumetrische Mikrohydrierung wurde von *Smith* (126) ausgearbeitet; sie wurde später von *Slotta u. Blanche* (127) wesentlich verbessert. Eine zweckmäßige Vereinfachung erzielten *Weygand u. Werner* (128) mit einer neuen Apparatur. An Stelle des bisher üblichen Schüttelns des Hydriergefäßes, wird der Katalysator durch elektromagnetische Rührung in Bewegung gehalten. Durch Fortfall des Kompensationskolbens und damit auch des Differentialmanometers wurde es möglich, bei 1 at Überdruck zu arbeiten, wobei eine Verkürzung der Hydrierzeit erreicht wurde. Weitere volumetrische Hydrierungsverfahren beschrieben in den letzten Jahren *Foresti* (129), *Jackson u. Jones* (130), *Bretschneider u. Burger* (131).

Einfache manometrische Hydriermethoden wurden ausgearbeitet von *Hyde u. Scherp* (132), *Kautsky u. Baumeister* (133) und von *Willstaedt* (134).

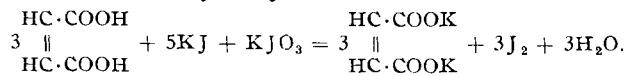
Für hoch ungesättigte (mit über 10 Doppelbindungen) und sehr langsam hydrierbare Substanzen ist die einfache manometrische Methode zu ungenau. *Kuhn u. Möller* (135) arbeiteten eine differentialmanometrische Methode aus, die den Wasserstoffverbrauch gegen eine Vergleichssubstanz unter gleichen Bedingungen mißt. Selbst bei 40 h langer Hydrierzeit wird ein Fehler von $\pm 0,5\%$ nicht überschritten. Für Substanzen mit weniger Doppelbindungen kann die Methode auch zu gewöhnlichen manometrischen Hydrierungen benutzt werden. Die Genauigkeit ist etwas geringer ($\pm 1\text{--}2\%$). Verbesserungen, die sich in der Praxis ergaben, sind bei P.-R. (S. 260ff.) beschrieben.

Jodzahl.

Kaufmann u. Hartweg (136) haben ein Mikroverfahren zur Jodzahlbestimmung von Fetten ausgearbeitet, das sehr einfach ist. In den Jodzahlkolben wird die in Chloroform gelöste Substanz mit methylalkoholischer Bromlösung, die mit Natriumbromid gesättigt ist, 10—15 min zur Reaktion gebracht. Nach Zusatz von Kaliumjodid wird das ausgeschiedene Jod titriert. Die von der Substanz prozentual aufgenommene Jodmenge ist bekanntlich die Jodzahl. Sie errechnet sich aus der Differenz: vorgelegtes Brom und ausgeschiedenes Jod. Das Ausbleiben der Jod- bzw. Bromaddition ist noch kein Beweis für eine gesättigte Verbindung. So verhindern „negative“ Gruppen, wie die Sulfogruppe bei Vinylsulfoanilid, die Bromaddition. Neben den negativierenden Gruppen kommen noch sterische Erscheinungen hinzu, die einer Verallgemeinerung dieser auf dem Fettgebiet brauchbaren Methode vorläufig noch im Wege stehen.

Dienzahl.

Die Methode (136) beruht auf der Entdeckung von Diels u. Alder, nach der sich Substanzen wie Maleinsäure und Maleinsäureanhydrid an Verbindungen mit konjugierten Doppelbindungen und auch Äthylenverbindungen zu gut definierten Verbindungen anlagern. Zur Bestimmung wird die Substanz mit einer Maleinsäureanhydridlösung (Toluol) bei 130° zur Reaktion gebracht und nach dem Abkühlen die unverbrauchte Maleinsäure mit Jodid-Jodat titriert:



Unter Berücksichtigung eines Blindversuches, den man unter den gleichen Bedingungen ohne Substanz ansetzt, berechnet man die Dienzahl (D.-Z.), indem man den Maleinsäureverbrauch auf Jod bezieht.

$$D.-Z. = \frac{1,269 \cdot (a-b)}{e} \quad \begin{array}{l} e = \text{Einwaage in g} \\ a = \text{verbrauchte cm}^3 \text{ n}/_{10} \text{-Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \text{ im Blindversuch} \\ b = \text{verbrauchte cm}^3 \text{ n}/_{10} \text{-Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \text{ im Hauptversuch} \end{array}$$

Das Verfahren ist bisher nur auf dem Fettgebiet erprobt.

Physikalische Konstanten.

Molekulargewicht.

Von der großen Zahl der Molekulargewichtsbestimmungen sowie ihren Modifikationen (137), die vorwiegend auf physikalischer Grundlage beruhen, wurden vier für Mikrozwecke ausgearbeitet:

1. Molekulargewichtsbestimmung aus der Siedepunkterhöhung. Unter Beibehaltung der Makro-Beckmann-Einrichtung wurde die Apparatur von Pregel auf Mikrodimensionen umgearbeitet (P.-R., S. 277). Eine Abänderung des Siedegefäßes für niedriger siedende Lösungsmittel wird von Rieche (138) beschrieben. Da die molare Siedepunktserhöhung nur den zehnten Teil (oder noch weniger) der Schmelzpunktserniedrigung beträgt, hat die Temperaturablesung, um gleich gute Ergebnisse zu erhalten, sehr genau zu erfolgen ($\pm 0,002^\circ$), was mit der Pregel-Beckmann-Apparatur mitunter große Schwierigkeiten bereitete. Bürger (139) berichtet über eine Modifikation, die es ermöglicht, die erforderliche Temperaturkonstanz zu erreichen. Das Beheizen des Lösungsmittels erfolgt nicht mehr wie früher mit Hilfe eines Luftbades, sondern mit einer entsprechenden Heizflüssigkeit, die von einem Ultra-Thermostaten nach Hoeppeler durch einen Rundkolben fließt, in den der Siedeapparat hineinragt. Die Apparatur ist für niedrig- und hochsiedende Flüssigkeiten verwendbar. Die Molekulargewichte von Azobenzol und Naphthalin konnten mit einer Genauigkeit von 1% bestimmt werden.

2. Molekulargewichtsbestimmung aus der Schmelzpunktserniedrigung nach Rast (140). Die Methode überbietet alle Mikromethoden bezüglich der geringen erforderlichen Substanzmenge und der Einfachheit der Hilfsmittel. Sie wurde auch Camphermethode genannt, da früher ausschließlich Campher als Lösungsmittel Verwendung fand, dessen molare Schmelzpunktserniedrigung von $E = 40$ besonders nach den neuesten Untersuchungen von Böhme u. Schneider (141) als wahrscheinlichste anzusehen ist.

Die Bestimmung des Molekulargewichts von Substanzen, die sich unter dem Schmelzpunkt des Camphers zersetzen, wurde erst durch die wertvollen Untersuchungen von Pirsch (142) möglich. Eine größere Zahl hydroaromatischer Substanzen von niedrigem Schmelzpunkt und hoher molarer Schmelzpunkts-

erniedrigung besitzt neben guten Lösungseigenschaften noch den Vorteil, daß durch ihr äußerst fein verteiltes Kristallnetz keine wesentlichen Unterkühlungserscheinungen auftreten. Ganz ausgezeichnete Lösungsmittel sind Tetrahydro- α -dicyclopentadien-on-(3) ($F_p = 101^\circ$; $E = 56,8$) und Tetrahydro- α -dicyclopentadien-ol-(3) ($F_p = 85^\circ$; $E = 49$). Durch eine sehr hohe molare Schmelzpunktserniedrigung von $E = 80,9$ zeichnet sich das Pinendibromid (2,6-Dibrom-camphan) aus ($F_p = 170^\circ$). Für sehr hoch schmelzende Substanzen eignet sich Campher-chinon ($F_p = 199^\circ$; $E = 45,7$) und Borneol ($F_p = 204^\circ$; $E = 35,8$). Für niedrig siedende Flüssigkeiten mit hohem Dampfdruck Dihydro- α -dicyclopentadien ($F_p = 50^\circ$; $E = 45,4$), Camphenilon ($F_p = 39^\circ$; $E = 64,0$), Isocamphan ($F_p = 65^\circ$; $E = 44,5$) und Dihydro- α -dicyclopentadien-on-(3) ($F_p = 53^\circ$; $E = 92,0$). Zur Molekulargewichtsbestimmung empfindlicher organischer Basen ist besonders endo-Methylendehdropiperidazin ($F_p = 100^\circ$; $E = 29,4$) gut geeignet. In einer Tabelle bringt Pirsch noch weitere Substanzen mit Literaturangaben über Herstellung und Verwendung.

Da die Rast-Methode sehr einfach ist und Molekulargewichte bis 1000 mit der erforderlichen Genauigkeit zu bestimmen gestattet, kann sie im organischen Laboratorium, in dem eine Mikrowaage zur Verfügung steht, analog der Schmelzpunktsbestimmung jederzeit ausgeführt werden.

3. Molekulargewichtsbestimmung nach der osmotischen Methode von Barger (143). Sie beruht auf der isothermen Destillation osmotisch verschiedener Lösungen. Obgleich sie genau und einfach ist, benötigt man dazu eine große Zahl von Vergleichslösungen. Ferner tritt osmotisches Gleichgewicht, z. B. bei Verwendung von Pyridin oder Wasser, erst nach einigen Tagen ein, weshalb man in der Praxis die Rast-Methode vorziehen wird.

4. Eine Methode zur Bestimmung des Molekulargewichtes von Flüssigkeiten aus der Dampfdichte wurde von Niederl u. Niederl (3) beschrieben. Das Verfahren wird man jedoch nur in besonderen Fällen heranziehen.

Von einer Beschreibung weiterer Bestimmungsmethoden für physikalische Konstanten, wie z. B. des Siedepunktes, des Drehvermögens, der Molekularrefraktion und der Absorptionsspektren wird hier abgesehen, da die Methoden nur gelegentlich bei Arbeiten zur Konstitutionsermittlung organischer Verbindungen benutzt werden und bereits bei Pregel-Roth ausführlich beschrieben wurden. Über Mikrobestimmung des Schmelzpunktes und des Brechungsindex hat Kofler vor kurzem ausführlich in dieser Zeitschrift und in einem Beiheft (144) berichtet. Die Bestimmung des spezifischen Gewichtes erfuhr durch eine neue Apparatur von Furter (145) eine Vervollständigung, die spezifische Gewichtsbestimmungen auch bei höheren Temperaturen ermöglicht. An Stelle der bisherigen Pyknometerkapillare mit Strichmarke verwendet Furter eine kalibrierte Capillare.

Schrifttum.

- (1) F. Pregel-H. Roth: Die quantitative organische Mikroanalyse, 4. Aufl., Berlin 1935.
- (2) A. Friedrich: Die Praxis der quantitativen organischen Mikroanalyse, Leipzig und Wien 1933.
- (3) J. B. Niederl u. V. Niederl: Micromethods of quantitative organic elementary analysis, New York 1938.
- (4) H. Lieb u. A. Solys, Mikrochemie, Molisch-Festschrift 290 [1936].
- (5) W. Felgenhauer, Z. analyt. Chem. 83, 422 [1931].
- (6) G. Gorbach, Mikrochemie 20 (N. F. 14), 254 [1936].
- (7) E. Müller u. H. Willenberg, J. prakt. Chem. 99, 34 [1919].
- (8) H. Roth, Mikrochemie, Molisch-Festschrift 373 [1936].
- (9) H. Sternberg, Mikrochemie 24, 65 [1938].
- (10) J. B. Niederl u. V. Niederl, ebenda 28, 28 [1939].
- (11) E. W. Huffman, ebenda 24, 218 [1938].
- (12) W. R. Kirner, ebenda 24, 219 [1938].
- (13) H. Reithen, ebenda 23, 258 [1938].
- (14) J. Lindner, ebenda 25, 197 [1938]; ebenda 20 (N. F. 14), 209 [1936].
- (15) J. Lindner: Mikromethodische Bestimmung der Kohlenstoff- und Wasserstoffe mit grundlegenden Behandlung der Fehlerquellen in der Elementaranalyse, Berlin 1935.
- (16) A. Friedrich, Mikrochemie 23, 129 [1937/38].
- (17) W. R. Kirner, Ind. Engng. Chem., Analys. Edit. 10, 342 [1938].
- (18) H. Kirby, Chem. and Ind. 58, 117 [1939].
- (19) H. Lieb u. A. Solys, Mikrochemie 20 (N. F. 14), 59 [1936].
- (20) B. Flaschnertriger, diese Ztschr. 39, 720 [1926].
- (21) A. Friedrich u. H. Sternberg, Mikrochemie, Molisch-Festschrift 118 [1936].
- (22) E. Abrahamczik, Mikrochemie 22 (N. F. 16), 227 [1937].
- (23) K. Bürger, Ber. dtsch. chem. Ges. 72, 40 [1939].
- (24) H. H. Willard u. G. F. Smith, J. Amer. chem. Soc. 44, 2255 [1922].
- (25) C. Tieck, Mikrochemie 28, 64 [1939].
- (26) O. G. Buckeberg, ebenda 21 (N. F. 15), 135 [1936].
- (27) J. Lindner, Ber. dtsch. chem. Ges. 65, 1666 [1932].
- (28) J. B. Niederl u. B. Withman, Mikrochemie 11, 274 [1932].
- (29) K. Lindenfeld, ebenda 18 (N. F. 10), 153 [1937].
- (30) G. Berruz, Ann. Soc. cient. argent. Soc. Santa Fé 9, 9 [1937].
- (31) H. Dieterle, Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. 282, 35 [1924].
- (32) H. Lieb u. H. G. Krautick, Mikrochemie 9, 367 [1931].
- (33) P. Roschewitz u. P. Brottner, ebenda 23, 254 [1937]; Chem. Fabrik 10, 321 [1937].
- (34) Jenner Glaswerk Schott u. Gen., ebenda 21 (N. F. 15), 131 [1936/37].
- (35) H. ter Meulen u. J. Heslinga: Neue Methoden der organisch-chemischen Analyse, Leipzig 1927.
- (36) J. Unterzacher u. K. Bürger, Ber. dtsch. chem. Ges. 71, 429 [1938].
- (37) J. Lindner u. W. Wirth, ebenda 70, 1025 [1937].
- (38) M. Schütze, Z. analyt. Chem. 118, 245 [1939].
- (39) W. Zimmermann, ebenda 118, 256 [1939].
- (40) J. Unterzacher, Ber. dtch. chem. Ges. 73, 391 [1940].
- (41) W. Schramm, Z. anorg. allg. Chem. 181, 231 [1927].
- (42) H. Roth, diese Ztschr. 50, 503 [1937].
- (43) R. T. Milner u. M. S. Sherman, Ind. Engng. Chem., Analys. Edit. 8, 3123 [1936].
- (44) D. F. Hayman u. S. Adler, ebenda 9, 197 [1937].
- (45) A. Friedrich, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 216, 68 [1935].
- (46) H. Roth, Mikrochemie, Molisch-Festschrift 375 [1936].
- (47) F. Arnolt, B. Eisert u. W. Partale, Ber. dtch. chem. Ges. 60, 1364 [1927] und H. Staudinger u. Ch. Mächtling, ebenda 49, 1975 [1916].
- (48) H. G. Gull, Analyst 60, 401 [1935].
- (49) H. Gyse, ebenda 49, 1975 [1916].

- Helv. chim. Acta **22**, 1048 [1939]. — (50) J. i. Milbauer, Z. analyt. Chem. **111**, 397 [1938]. — (51) J. K. Parus, ebenda **114**, 261 [1938]. — (52) W. R. Campbell u. M. J. Hanna, J. biol. Chemistry **119**, 1 [1937]. — (53) G. Dumazert, Bull. Soc. Chim. biol. **20**, 1405 [1938]. — (54) R. B. Bradstreet, Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **10**, 696 [1938]. — (55) A. Solys, Mikrochemie **19** (N. F. 13), 304 [1936]. — (56) H. Lieb u. A. Solys, ebenda, Molisch-Festschrift 298 [1936]. — (57) J. K. Parus u. R. Wagner, Biochem. Z. **125**, 253 [1921]. — (58) P. L. Kirk, Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **8**, 223 [1936]. — (59) J. Unterzucker, Mikrochemie, Molisch-Festschrift 436 [1936]. — (60) H. Roth, diese Ztschr. **51**, 120 [1938]. — (61) A. Mayrhofer u. A. Wasilzyk, Mikrochemie **20** (N. F. 14), 29 [1936]. — (62) H. Diederle, Arch. Pharmaz. Ber. dtsc. pharmaz. Ges. **261** [1931]. — (63) M. K. H. O. Krause, Mikrochemie **11**, 61 [1929]. — (64) H. Baubigny u. H. Chavanne, O. R. hebd. Séances Acad. Sci. **136**, 1197 [1903]. — (65) A. Elek u. D. W. Hill, J. Amer. chem. Soc. **55**, 2550, 3479 [1933]. — (66) A. Lacourt, Mikrochemie **23**, 308 [1938]. — (67) L. Moser, ebenda, Preß-Festschrift 298 [1929]; siehe auch (P.-R. S. 138). — (68) F. Alten u. E. Heile, Mikrochemie **19** (N. F. 13), 118 [1936]. — (69) Th. Leipert u. O. Watlavsek, Z. analyt. Chem. **98**, 113 [1934]. — (70) H. Lieb u. A. Solys, Mikrochemie, Molisch-Festschrift 298 [1936]. — (71) E. Schwarze-Bergkampf, Z. analyt. Chem. **69**, 336 [1926]; siehe auch F. Hecht, Mikrochim. Acta [Wien] **1**, 284 [1937] und E. Arzahenzik u. F. Blümel, ebenda **2**, 185 [1938]. — (72) Th. Leipert, Mikrochemie, Preß-Festschrift 266 [1929]. — (73) F. Viebök u. C. Brecher, Ber. dtsc. chem. Ges. **68**, 9207 [1930]. — (74) C. Weygand u. A. Werner, Mikrochemie **26**, 177 [1939]. — (75) H. Doering, Ber. dtsc. chem. Ges. **70**, 1887 [1937]. — (76) A. Schöberl, diese Ztschr. **50**, 334 [1937]. — (77) W. Grotz u. H. Krekel, ebenda **46**, 106 [1933]. — (78) R. Guttemet, Bull. Soc. chim. France **51**, 1611 [1932]. — (79) C. Weygand u. H. Hennig, Chem. Fabrik **9**, 9 [1936]. — (80) A. Friedrich u. F. Mandl, Mikrochemie **22** (N. F. 16), 14 [1937]. — (81) A. Werner, diese Ztschr. **52**, 130 [1939]. — (82) R. Lucas u. Fr. Graßner, Mikrochemie **6**, 117 [1928]; Berlin-Lunge: Chem.-techn. Untersuchungsmethoden II, 131, 1932, Springer, Berlin. — (83) F. Feigl, R. Strebinger u. H. K. Barrenbach, Mikrochemie **7**, 116 [1929]. — (84) A. E. Taylor u. C. W. Miller, J. biol. Chemistry **18**, 215 [1914]. — (85) K. Lohmann u. L. Jendrasik, Biochem. Z. **178**, 419 [1926]. — (86) R. Kuhn, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **129**, 64 [1923]. — (87) P. Goodloe, Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **9**, 527 [1937]. — (88) O. Wintersteiner u. H. Hamm, Mikrochemie **4**, 153 [1926]. — (89) E. Schulek u. P. Vilek, Z. analyt. Chem. **76**, 81 [1929]. — (90) St. Györy, ebenda **32**, 415 [1893]. — (91) E. Zintl u. K. Betz, ebenda **74**, 341 [1928]. — (92) B. Bleyer u. H. Thies, Vorratspflege u. Lebensmittelorsch. **2**, 281 [1939]. — (93) H. Roth, Mikrochemie **21** (N. F. 15), 227 [1938/1937]. — (94) J. Meyer u. K. Hoehne, ebenda **19** (N. F. 13), 64 [1935/1936]. — (95) S. Umezawa, Bull. chem. Soc. Japan **14**, 153 [1939]. — (96) R. Berg u. E. S. Fahrenkamp, Mikrochim. Acta [Wien] **1**, 64 [1937]. — (97) H. Roth, diese Ztschr. **50**, 593 [1937]. — (98) M. Boettius, J. prakt. Chem. **151**, 279 [1938]. — (99) A. Meitner u. F. Kröcker, Mikrochemie **5**, 131 [1927]. — (100) W. Graßman
- u. W. Hynde, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **188**, 32 [1929]. — (101) M. Furter u. H. Gubser, Helv. chim. Acta **21**, 1725 [1938]. — (102) J. Mika: Die exakten Methoden der Mikromethoden, Fd. Enke, Stuttgart 1939. — (103) H. Roth, Mikrochemie **11**, 140 [1932]; s. a. (P.-R. S. 192). — (104) Th. Zerevitzinoff, Ber. dtsc. chem. Ges. **40**, 2023 [1907]. — (105) A. Solys, Mikrochemie **20** (N. F. 14), 107 [1936]. — (106) F. Stodola, ebenda **21** (N. F. 15), 180 [1936/1937]. — (107) A. Verley u. Fr. Bolting, Ber. dtsc. chem. Ges. **34**, 3354 [1901]. — (108) F. v. Falkenhagen, Z. analyt. Chem. **99**, 241 [1924]. — (109) R. Kuhn, L. Birkofler u. F. W. Quackenbush, Ber. dtsc. chem. Ges. **72**, 407 [1939]. — (110) M. Furter, Helv. chim. Acta **21**, 1144 [1938]. — (111) R. Kuhn u. H. Roth, Ber. dtsc. chem. Ges. **67**, 1458 [1934]. — (112) A. Elek, Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **11**, 174 [1939]. — (113) Fr. Arndt u. Fr. Neumann, Ber. dtsc. chem. Ges. **70**, 1835 [1937]. — (114) W. Küster u. W. Maag, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **127**, 190 [1928]. — (115) M. Furter, Helv. chim. Acta **21**, 872 [1938]. — (116) R. Kuhn u. H. Roth, Ber. dtsc. chem. Ges. **66**, 1274 [1933]. — (117) K. Freudenberg u. E. Weber, diese Ztschr. **38**, 280 [1925]. — (118) F. Pregl u. A. Solys, Mikrochemie **7**, 1 [1929]. — (119) A. Friedrich u. S. Rapoport, Biochem. Z. **251**, 432 [1932]; s. a. A. Elek u. R. A. Hartle, Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **8**, 267 [1936]. — (120) F. Kögl u. J. J. Postousky, Liebigs Ann. Chem. **440**, 34 [1924]. — (121) F. v. Vitzthum, Mikrochim. Acta [Wien] **1**, 326 [1937]. — (122) K. W. Mers u. K. G. Krebs, Ber. dtsc. chem. Ges. **71**, 302 [1938]. — (123) M. Furter, Helv. chim. Acta **21**, 601 [1938]. — (124) R. Kuhn u. H. Roth, Ber. dtsc. chem. Ges. **65**, 1286 [1932]. — (125) D. J. Bell u. K. Harrison, J. chem. Soc. London **1939**, 350. — (126) J. H. C. Smith, J. biol. Chemistry **98**, 35 [1932]. — (127) K. H. Slotta u. E. Blancke, J. prakt. Chem. **143**, 3 [1935]. — (128) C. Weygand u. A. Werner, ebenda **149**, 330 [1937]. — (129) B. Foresti, Ann. Chim. applicata **26**, 207 [1936]. — (130) H. Jackson u. R. N. Jones, J. chem. Soc. London **1936**, 895. — (131) H. Bretschneider u. G. Burger, Chem. Fabrik **10**, 124 [1937]. — (132) J. F. Hyde u. H. W. Scherp, J. Amer. chem. Soc. **52**, 3359 [1930]. — (133) H. Kautsky u. W. Baumsteiner, Ber. dtsc. chem. Ges. **64**, 2446 [1931]. — (134) H. Willstaedt, ebenda **68**, 333 [1935]. — (135) R. Kuhn u. E. F. Möller, diese Ztschr. **52**, 58 [1934]. — (136) H. P. Kaufmann u. L. Hartweg, Ber. dtsc. chem. Ges. **70**, 2554 [1937]. — (137) H. Meyer: Lehrbuch der organisch-chemischen Methodik. 1. Bd.: Analyse und Konstitutionsermittlung organischer Verbindungen, Wien 1938. — (138) A. Riecke, Ber. dtsc. chem. Ges. **59**, 2181 [1926]; Chemiker-Ztg. **52**, 923 [1928]; Mikrochemie **12** (N. F. 6), 129 [1932]. — (139) K. Bürger, Chem. Fabrik **13**, 54 [1940]. — (140) K. Rast, Ber. dtsc. chem. Ges. **55**, 1051, 3727 [1922]. — (141) H. Böhme u. E. Schneider, diese Ztschr. **52**, 58 [1939]. — (142) J. Pirsch, Ber. dtsc. chem. Ges. **65**, 862, 865, 1227, 1839 [1932]; **66**, 949, 506, 815, 1694 [1933]; **67**, 101, 1115, 1303 [1934]; **68**, 67 [1935]; diese Ztschr. **51**, 73 [1938]. — (143) G. Barger, J. chem. Soc. London **85**, 286 [1904]; Ber. dtsc. chem. Ges. **37**, 1754 [1904]. — (144) L. Koeller, Beihalt zur Ztschr. des VDÖh Nr. 36, [1940]; Auszug dieser Ztschr. **53**, 167 [1940]. — (145) M. Furter, Helv. chim. Acta **21**, 1666, 1680 [1938].
- Eingeg. 28. Mai 1940. [A. 61.]

Über die Bildung des Vanillins aus dem Holz, dem Lignin und der Sulfitecelluloseablaage der Fichte¹⁾

Von Dr. WILLY LAUTSCH, ERWIN PLANKENHORN und FRITZ KLINK

Aus dem Institut für die Chemie des Holzes und der Polysaccharide und dem Chemischen Institut der Universität, Heidelberg

Vor etwa 40 Jahren beobachtete V. Grawe²⁾ wohl als Erster, daß durch Erhitzen von Sulfitecelluloseablaage mit Kalk auf 180° geringe Mengen Vanillin gebildet werden. Später fand K. Kürschner³⁾, daß sich die Ausbeute durch Kochen der Ablaage mit Alkali unter Durchleiten von Luft verbessern läßt, wenngleich die von ihm angegebenen Ausbeuten um ein Vielfaches zu hoch sind, was auf die Bestimmung des Vanillins mit Phloroglucinsalzsäure bzw. Orcinschwefelsäure (unspezifische Farbreaktionen) zurückzuführen ist. Im Gegensatz zu den Angaben Kürschners finden M. Höning u. W. Ruzicka⁴⁾, daß die Anwesenheit von Luft bei der alkalischen Kochung für die Vanillinbildung nachteilig ist und berichten über eine wesentliche Verbesserung der Ausbeute durch Erhitzen der mit Natriumhydroxyd versetzten Ablaage im Autoklaven auf 160—170°. Die Bestimmung des Vanillins erfolgte nach dem von I. Hanus⁵⁾ angegebenen Verfahren mit m-Nitro-benzhydrazid. K. Kürschner u. W. Schramek⁶⁾ behaupteten, die von Höning u. Ruzicka gefundene Vanillinausbeute verbessern zu können⁷⁾. In einer systematischen Untersuchung ermittelten G. H. Tomlinson u. H. Hibbert⁸⁾ die optimalen Bedingungen der Vanillinbildung in bezug auf Alkalikonzentration, Temperatur und Dauer der Einwirkung⁹⁾. Dabei wurde u. a. festgestellt, daß verschiedene, durch Aussalzen gewonnene Anteile der Ligninsulfosäure auch unterschiedliche Vanillinausbeuten ergeben. E. Hägglund u. L. C. Bratt¹⁰⁾ sowie E. Hägg-

lund u. O. Alvfeldt¹¹⁾ wiesen dann nach, daß die Vanillinausbeute proportional mit dem Schwefelgehalt der Ligninsulfosäure ansteigt. H. Pauly berichtet über die Gewinnung einiger Prozente Vanillin durch Oxydation mit Eisessig-Chromsäure¹²⁾; das Ergebnis konnte jedoch nicht bestätigt werden¹³⁾.

Wie man sieht, hat sich bis jetzt die Darstellung des Vanillins nur auf die in der Ablaage enthaltene Ligninsulfosäure beschränkt, aus Holz oder isoliertem Lignin konnten bisher nur Spuren erhalten werden¹⁴⁾.

Im folgenden berichten wir über Versuche, welche die Bereitung des Vanillins aus Holz, Lignin und Ligninsulfosäure auf oxydativem Wege zum Ziele hatten.

Es galt zunächst, die widersprechenden Angaben von Kürschner³⁾ und Höning u. Ruzicka⁴⁾ aufzuklären. Wir fanden nun, um das Ergebnis vorwegzunehmen, daß die Bildung von Vanillin durchaus ein Oxydationsvorgang ist; lediglich die Ligninsulfosäure — an welcher freilich alle bisherigen Untersuchungen durchgeführt wurden — macht insofern eine Ausnahme, als durch Einwirkung von Alkali allein bei Temperaturen von 100—170° bereits einige Prozente Vanillin gebildet werden. Mehrere, an technischen Ablaugen (mit etwa 5—6% S-Gehalt des darin enthaltenen Lignin-sulfosauren Calciums) durchgeführte Versuche nach Höning u. Ruzicka oder Tomlinson u. Hibbert, entsprechend den optimalen Bedingungen des Amer. Pat. 2069185, ergaben 3,5—4% Vanillin, bezogen auf den in der Ablaage enthaltenen Ligninanteil.

Die Bestimmung des Ligningehalts der Ablaage erfolgte bei allen Versuchen durch Feststellung des Methoxylgehalts des Abdampfungsrückstandes und Umrechnung von $\frac{1}{10}$ dieses Betrages auf ein Lignin mit 15,5% Methoxyl¹⁵⁾.

Wie wir sehen werden, läßt sich aber darüber hinaus durch Oxydation, bei Anwendung geeigneter Agentien und Reaktionsbedingungen, die Vanillinausbeute auf ein Vielfaches steigern.

Es wurde gefunden, daß die Oxydation von Holz, Lignin und Ligninsulfosäure auf folgende Weise im alkalischen Medium erreicht werden kann:

¹⁾ 39. Mitt. zur Kenntnis des Lignins von K. Freudenberg u. Mitarb. Die Versuche, über die hier berichtet wird, bilden den Abschluß einer im Jahre 1923 auf Anregung von Direktor Dr. Hans Clemm begonnenen und von Direktor Dr. Müller-Clemm weitergeführten engen Zusammenarbeit mit der Zellstofffabrik Waldhof in Mannheim. In Dankbarkeit gedenke ich nicht nur der großen finanziellen Unterstützung unserer Arbeiten durch die Zellstofffabrik, sondern auch der vielfachen Anregungen, deren wir uns, insbes. bei der Anlage technischer Versuchsreihen, von Seiten der Zellstofffabrik erfreuen durften. Vor allem haben wir Direktor Dr. V. Hotzenroth hierfür zu danken. Das gilt auch für die vorliegenden Versuche. Nachdem die Bildung des Vanillins durch die Oxydation des Lignins in alkalischerem Medium mit Hilfe von Oxyden des Silbers, Bleis, Quecksilbers, Kupfers und die Zweckmäßigkeit der gleichzeitigen Übertragung von Sauerstoff in Gegenwart von Manganhydroxyden gefunden war (W. Lautsch), schlug Dr. Hotzenroth die Ausdehnung der Versuche auf die Kobalthydroxyde vor.

K. Freudenberg.

²⁾ Mh. Chem. **25**, 1001 [1904].
³⁾ J. prakt. Chem. **118**, 236 [1928].
⁴⁾ Diese Ztschr. **44**, 845 [1931].
⁵⁾ Z. Unters. Lebensmittel **10**, 566 [1905]. Ausführung Fußnote ¹¹⁾.
⁶⁾ Technol. Chem. Papier-Zellstoff-Fabrik **28**, 65 [1931]; ebenda **28**, 35 [1932]; Chem. Ztschr. **1931** II, 2784, 1932 II, 611.
⁷⁾ Vgl. jedoch G. H. Tomlinson u. H. Hibbert, J. Amer. chem. Soc. **58**, 345 [1936].
⁸⁾ Ebenda **58**, 345, 348 [1936].
⁹⁾ Vgl. auch G. H. Tomlinson u. H. Hibbert, Amer. Pat. 2069185.
¹⁰⁾ Svensk Pappers-Tidn. **39**, 347 [1936].

¹¹⁾ Svensk Pappers-Tidn. **40**, 236 [1937], zit. nach E. Hägglund: Holzchemie, Leipzig 1939.
¹²⁾ Ber. dtsc. chem. Ges. **67**, 1185 [1934], vgl. Pauly u. Fenerstein, Brit. Pat. 319747
¹³⁾ Schörygin u. Smoljaninova, Chem. J. Ser. A, J. allg. Chem. [russ.: Ohimicheskij Slurnal. Sser. A, Shurnal obshchhei Ohimii] **4**, 1428 [1934].
¹⁴⁾ K. Kürschner: Zur Chemie der Ligninkörper, Stuttgart 1925, vgl. aber W. Fuchs: Die Chemie des Lignins, S. 162.
¹⁵⁾ K. Freudenberg u. Th. Ploetz, Ber. dtsc. chem. Ges. **73**, 754 [1940].