

**187. Josef Lindner und Wolfgang Wirth: Maßanalytische Bestimmung des Sauerstoffes in organischen Verbindungen.**

Aus d. Pharmazeut.-chem. Laborat. d. Universität Innsbruck.]

(Eingegangen am 8. April 1937.)

**Vorbemerkungen.**

Den Gegenstand der folgenden Mitteilung bildet ein Verfahren zur maßanalytischen Bestimmung des Sauerstoffes in der organischen Elementaranalyse. Die zu analysierenden Verbindungen können außer Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff noch Schwefel, Stickstoff und Halogen, ferner gewisse Metalle enthalten. Halogenhaltige Stoffe liefern unmittelbar die Summe der Äquivalentgehalte an Sauerstoff und Halogen; die Sauerstoffbestimmung setzt daher die Feststellung des Halogengehaltes voraus. Sauerstoff-freie Halogenverbindungen ergeben unmittelbar den Halogengehalt. Die Methode ließe sich auch auf viele anorganische Sauerstoff-Verbindungen übertragen.

Der Substanzbedarf wurde bei der Ausarbeitung in der vorliegenden Form mit rund 4 mg zugrunde gelegt.

Die Schwierigkeiten, die sich einer Sauerstoffbestimmung in der Analyse allgemein entgegenstellen, haben mit sich gebracht, daß man auf die unmittelbare Bestimmung des wichtigen Elementarbestandteiles überhaupt verzichtet und daß sich dafür der Notausweg der Differenzbestimmung eingebürgert hat. Trotz des Urteils von Autoren wie M. Dennstedt<sup>1)</sup> und Hans Meyer<sup>2)</sup>, daß die Entwicklung der organischen Chemie durch diesen Mangel an keiner Stelle gehemmt worden sei, weist die Kunst des Analytikers in diesem Punkte doch unstreitig eine schwere Lücke auf. Irrtümer, die dadurch unterliegen, werden übrigens von Hans Meyer<sup>3)</sup> selbst angeführt. Auf grundsätzliche Nachteile der mittelbaren Bestimmung, die zwar nicht augenscheinlich hervortreten, hat der erstere von uns schon in seiner X. Mitteilung<sup>4)</sup> über Fehlerquellen in der Elementaranalyse hingewiesen.

Bezüglich älterer Versuche zur Ausarbeitung einer Bestimmungsmethode sei hier kurz auf die vorerwähnten Werke von M. Dennstedt und Hans Meyer verwiesen. Ein möglicher Weg, der schon früh beschritten wurde, liegt darin, den zur vollständigen Verbrennung erforderlichen und den in den Verbrennungsprodukten vorhandenen Sauerstoff festzustellen, woraus sich die Menge des ursprünglichen Sauerstoffgehaltes ergibt. Versuche solcher Art sind neuerlich von G. Glockler und L. D. Roberts<sup>5)</sup> sowie von W. R. Kirner<sup>6)</sup> unternommen worden. Einfacher und unmittelbarer ist der Vorschlag H. ter Meulens<sup>7)</sup>, die Substanz durch Hitze zu zersetzen und den Sauerstoff nach katalytischer Hydrierung hauptsächlich in Form von Wasser, zum Teil in Form von restlicher Kohlensäure zu wägen. Diese Methode versuchte Helmut Hennig<sup>8)</sup>, vorläufig beschränkt auf Verbindungen von Kohlenstoff mit Wasserstoff und Sauerstoff, unter Beibehaltung wägbarer Absorptionsapparate auf Substanzmengen von einigen

<sup>1)</sup> M. Dennstedt, Die Entwicklung der organischen Elementaranalyse, Stuttgart 1899, S. 91.

<sup>2)</sup> Hans Meyer, Analyse und Konstitutionsermittlung organischer Verbindungen, 5. Aufl., S. 202. Berlin 1931. <sup>3)</sup> a. a. O., S. 83.

<sup>4)</sup> J. Lindner, B. **67**, 1652 [1934].

<sup>5)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. **50**, 828 [1928].

<sup>6)</sup> Ind. engin. Chem., Analyt. Edit. **6**, 358 [1934].

<sup>7)</sup> Rec. Trav. chim. Pays-Bas **41**, 509 [1922]; **43**, 899 [1924]; **53**, 118 [1934]; H. ter Meulen, H. J. Ravenswaay und J. R. G. de Veer, Chem. Weekbl. **27**, 18 [1930]; H. ter Meulen u. J. Heslinga, Neue Methoden der organischen Analyse, Leipzig 1927.

<sup>8)</sup> Chem. Fabrik **9**, 239 [1936].

Milligrammen anzuwenden. Als die Arbeit von H. Hennig erschien, war unser Plan zur Ausarbeitung einer Sauerstoffbestimmung bereits in allen wesentlichen Zügen festgelegt und in Angriff genommen.

Der Grundgedanke unseres Verfahrens liegt in der Vereinigung der Hydriermethode mit der maßanalytischen Bestimmung des Wassers nach der Phosphinmethode. Ter Meulen, dem wir die Anwendung der Hydrierung für analytische Zwecke und die Ausarbeitung hierzu geeigneter Versuchsbedingungen verdanken, ist indes, mit Substanzmengen von 0.1—0.2 g arbeitend, gezwungen, einen Teil des Sauerstoffs in Form von Kohlensäure zu wägen und außerdem das Übertreten von Ammoniak und Halogenwasserstoff in die Absorptionsapparate zu berücksichtigen. In beiden Punkten war, um bei bedeutend geringeren Substanzmengen zu einer genauen Bestimmung zu gelangen, eine Vervollkommnung zu erstreben. Vollständige Hydrierung des Sauerstoffes und Vermeidung von Störungen vorausgesetzt, mußte mit der Phosphinmethode im Gegensatz zur Verwendung von Absorptionsröhrchen die sonst geforderte Genauigkeit von ungefähr 0.2% in einem Milligramm-Verfahren<sup>9)</sup> erreichbar sein.

Die maßanalytische Bestimmung des Wassers, ausgearbeitet für den Zweck der Wasserstoffbestimmung in der Elementaranalyse, und die allgemeinen Vorbedingungen für eine genaue Wasserbestimmung sind in mehreren Abhandlungen<sup>10)</sup>, zum Schluß in einer zusammenfassenden Monographie<sup>11)</sup> eingehend besprochen worden. Die gesammelten Erfahrungen haben bei der Ausarbeitung der Sauerstoffbestimmung als Richtschnur gedient und ohne wesentliche Umwege zum Ziele geführt. Apparatur und Arbeitsgang weisen demnach viele Einzelheiten auf, die in der Monographie beschrieben und begründet wurden. Die folgende Wiedergabe soll das Wesen der Methode unmittelbar hervortreten lassen, während in den zur Einrichtung und Anwendung des Verfahrens erforderlichen Einzelheiten auf die einschlägigen Stellen der Monographie kurz mit „Mngr. S.“ verwiesen wird. Die zahlreichen Hinweise stehen in sachlicher Übereinstimmung mit den mannigfachen Fehlerquellen, die die Wasserbestimmung ihrem Wesen nach einschließt und die bei einem befriedigenden Verfahren unumgänglich berücksichtigt werden müssen.

#### Wesen der Methode.

Die Substanz, rund 4 mg, wird im Wasserstoffstrom verflüchtigt, zum Zwecke des Abbaues über eine glühende Nickelspirale, zur Bindung von Halogen gegebenenfalls über glühendes Calciumoxyd, zur Hydrierung über fein verteiltes Nickel, zur Abtrennung von Ammoniak und zur Bindung von Kohlendioxyd und Wasser über Calciumoxyd, unter Erhitzen des letzteren hierauf zur vollständigen Hydrierung nochmals über Nickel geleitet. Der wasserhaltige Gasstrom tritt dann durch Naphthyl-oxychlor-phosphin und gibt den hier gebildeten Chlorwasserstoff in einer Vorlage an Wasser ab.

<sup>9)</sup> vergl. Fr. Emich, Mikrochemisches Praktikum, 2. Aufl., München 1931, S. 44.

<sup>10)</sup> J. Lindner, B. **55**, 2025 [1922]; Ztschr. analyt. Chem. **66**, 305 [1924/1925] und **86**, 141 [1931].

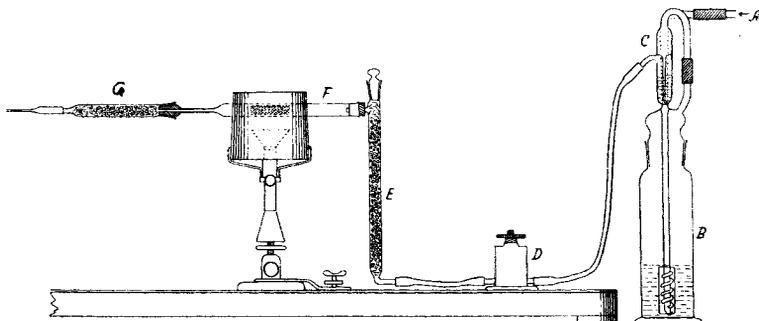
<sup>11)</sup> J. Lindner, Mikromaßanalytische Bestimmung des Kohlenstoffes und Wasserstoffes mit grundlegender Behandlung der Fehlerquellen in der Elementaranalyse, Berlin 1935.

## Einrichtung zur Hydrierung.

Der Wasserstoff wird einem Kippschen Apparat A entnommen und strömt nach Abbild. 1—3 durch eine Waschflasche B mit alkalischem Permanganat → einen Blasenähler C → ein Regulierventil D → ein Trockenröhrchen E mit Natronkalk und Calciumchlorid → ein Hartglasröhrchen F mit Kupferdrahtnetz → ein Trockenröhrchen G mit Magnesiumperchlorat und Phosphorpentoxyd → durch das „Hydrierungsrohr“ H → den Phosphin-Hahn J → das V-Röhrchen K mit Wasser.

Im Hydrierungsrohr H folgen aufeinander a) das Schiffchen mit Substanz → b) Nickelspirale und gegebenenfalls Kalk → c) Nickelkatalysator → d) Kalk → e) Nickelkatalysator.

Als Quelle für Wasserstoff hat sich der einfache Kippsche Apparat, beschickt mit reinem Zink und reiner 20-proz. Schwefelsäure mit einem Zusatz von Kupfersulfat-Lösung, vollständig bewährt. Die Waschflasche B, in der Höhe der Einleitungsröhre dem Kippschen Apparat angepaßt, besitzt im Bereich der Flüssigkeit einen Schraubengang. Die alkalische Permanganat-Lösung wird von Zeit zu Zeit erneuert. Der Blasenähler C, an der Waschflasche befestigt, gefüllt mit konzentrierter Kalilauge, wird in bekannter Weise auf Blasenzahl und Stromstärke geeicht (Mngr. S. 79). Das Feinregulierventil D, an der Unterlage mit einer Schraubenzwinde befestigt, ist in der Chemiker-Zeitung<sup>12)</sup> beschrieben worden. Wesentlich daran ist, daß sich eine gewünschte Stromstärke bei gegebenem Druck mühelos durch entsprechende Einstellung der Drehscheibe herstellen läßt.



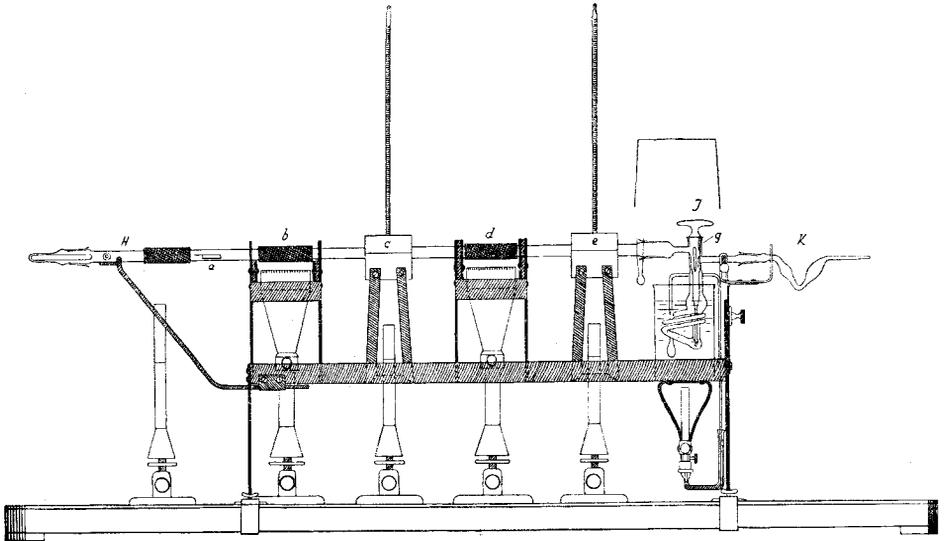
Abbild. 1. (1 : 8)

Die Röhren E, F, G haben 12—13 mm äußeren Durchmesser, Länge und Form gehen aus der Abbildung hervor. Zur Herstellung der Verbindungen können bis zum Röhrchen E Kautschukschläuche, zur Verbindung von E und F ein fester Kautschukstopfen verwendet werden. Der Schliffstopfen bei E und der Schliff zwischen F und G (beide Normalschliffe No. 0, 20 mm lang, Durchmesser 10 bzw. 8 mm) werden mit Glaskitt abgedichtet, bei letzterem kann vorsichtshalber noch eine Drahtklammer angebracht werden (wie S. 1032). Der Natronkalk wird ohne Anfeuchten eingefüllt, das Calciumchlorid nötigenfalls getrocknet, für die Zwischenlagen und für den Abschluß wird Glaswolle verwendet. Magnesiumperchlorat<sup>13)</sup>, angeblich

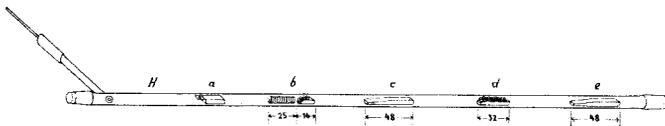
<sup>12)</sup> J. Lindner, Chem.-Ztg. 55, 308 [1931].

<sup>13)</sup> C. Weygand u. H. Hennig, Chem. Fabrik 9, 8 [1936].

$\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , wurde von der Firma E. Merck in freundlicher Weise zur Verfügung gestellt. Es erwies sich für die Phosphinmethode als nicht hinreichend wirksam, aber als sehr geeignetes Mittel zur Vorschaltung und Entlastung von Phosphorpentoxyd. Bariumoxyd als vollkommen trocknendes Mittel mußte wegen der langsameren Wirkung (Mngr. S. 72) mit Rücksicht auf die zeitweise Beschleunigung der Stromstärke beiseite gestellt werden. Die Glaswolle zum Auftragen des Pentoxyds wird vor der Verwendung mit Salzsäure ausgewaschen und getrocknet (Mngr. S. 74). Im Röhrchen F



Abbild. 2. (1:8)



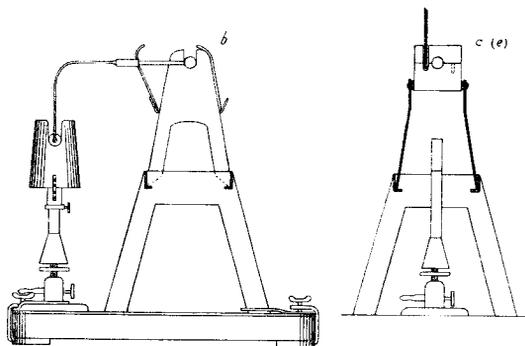
Abbild. 3.

aus Supremaxglas, also vor der endgültigen Trocknung des Wasserstoffstromes, wird eine 5 cm lange Rolle aus Kupferdrahtnetz zu mäßigem Glühen erhitzt. Dank der stets blanken Metallfläche genügt die kleine Vorrichtung, um Spuren von Sauerstoff in Wasser überzuführen.

Zur Verbindung des Trockenröhrchens G mit dem Hydrierungsrohr H (s. Abbild. 1, 3 und 4) dient eine Capillare aus Neusilber von 1 mm Weite und 2 mm Stärke. Auf die Enden sind Metallhülsen aufgelötet, die über die Glasröhren geschoben und mit Glaskitt festgekittet werden (Mngr. S. 61 und 284). Die Enden der Glasröhren sind diesem Zwecke angepaßt, etwa 5.5 mm stark und nur 1—1.5 mm weit. Die Capillare wird vor dem Anbringen so gebogen, daß sie keine Spannungen verursacht. Eine Schlauchverbindung wäre an dieser Stelle ganz unzulässig (Mngr. S. 40).

Das Hydrierungsrohr H ist 65—68 cm lang, zylindrisch, 7—7.5 mm weit (innerer Durchmesser) und soll auch an den Öffnungen nicht verengt sein. Es wird aus Supremaxglas hergestellt. Quarzglas bietet einige Vorteile, doch besteht kein triftiger Grund für diese Wahl (Mngr. S. 81). Die Stromzufuhr erfolgt durch ein starkwandiges, seitliches Ansatzrohr von 9 cm Länge und Weite nach obiger Angabe (vergl. Abbild. 3).

Der Rohrverschluß am rückwärtigen Ende ist aus Abbild. 2 (links) ersichtlich und genau wie beim Verbrennungsrohr (Mngr. S. 288—290) eingerichtet: Normalschliff No.  $\frac{1}{2}$ , verkürzt auf 25 mm, Durchmesser 10 bzw. 12.5 mm, mit kreisförmiger Rinne am schwächeren Ende des Schliffkonus, hierzu eine Verschlußkappe mit eingekittetem Glasstab und zur Sicherung ein Haken aus Messingdraht, der das Verschlußstück umfaßt und über das seitliche Ansatzrohr greift. Der Schliffkonus am stromwärtigen Ende ist (zum Unterschied von der Verbrennungsröhre) von gleicher Größe (No.  $\frac{1}{2}$ ), doch erübrigt sich die Anbringung einer Rinne.



Abbild. 4. (1 : 8)

Das Hydrierungsrohr nimmt nach Anordnung von Abbild. 3 bei a das Schiffchen mit Substanz auf. Bei b befindet sich die 25 mm lange, dicht gewundene Spirale aus Nickeldraht. Letzterer wurde für den Zweck in einer Stärke von 0.5 mm von E. Merck bezogen. Hart daran stößt im Falle halogenhaltiger Substanzen oder auch in anderen Fällen das 15 mm lange Schiffchen aus Nickelblech mit rund 0.12 g körnigem Calciumoxyd. Spirale und Schiffchen werden mit einem gemeinsamen Brenner nach Abbild. 2 zum Glühen erhitzt.

Bei c und e sind 45 mm lange Schiffchen mit je 0.1 g fein verteiltem, aktiviertem Nickel (s. u.) untergebracht, zur Erwärmung dienen Aluminiumblöcke (c und e nach Abbild. 2). Zwischen den Katalysatoren befindet sich bei d ein 30 mm langes Nickelschiffchen mit  $\frac{1}{4}$  g körnigem Calciumoxyd und eine Heizvorrichtung wie bei b. Die Schiffchen wurden in der aus Abbild. 3 hervorgehenden Form im Laboratorium aus Nickelblech hergestellt.

Sinn und Zweck der Rohreinrichtung sind: Die bei a verflüchtigte oder z. Tl. auch schon zersetzte Substanz wird an der glühenden Nickelspirale bei b abgebaut, nach ter Meulen zu Wasser, Kohlenoxyd, Kohlendioxyd und einfachen Kohlenwasserstoffen. Die Spirale bindet, ebenfalls

nach ter Meulen<sup>14)</sup>, zugleich vorhandenen Schwefel, der im Verfahren nicht weiter berücksichtigt zu werden braucht. Eine Spirale von 25 mm Länge erwies sich hierfür als ausreichend.

Die Kohlenstoff-Sauerstoff-Verbindungen sollen bei c (e) am Nickelkatalysator bei 360° zu Methan und Wasser reduziert werden. Die Verflüchtigung der Substanz muß daher unter Zufuhr von überschüssigem Wasserstoff erfolgen. Bei stickstoffhaltigen Substanzen tritt zugleich Ammoniak, bei halogenhaltigen Halogenwasserstoff auf.

Der Kalk (Calciumoxyd) bei d bezweckte fürs erste eine Abtrennung des Ammoniaks durch Bindung des Wassers bei mäßiger und nachfolgendes Austreiben bei erhöhter Temperatur. Halogenwasserstoff sollte nach der Gleichung  $2\text{HgH} + \text{CaO} = \text{CaHg}_2 + \text{H}_2\text{O}$  festgehalten werden, im Ergebnis also einen Überschuß von einem Äquivalent Sauerstoff liefern. Der Kalk sollte aber auch noch die vollständige Überführung des Sauerstoffes in Wasser vermitteln. Nach den bisherigen, hauptsächlich von ter Meulen selbst gesammelten Erfahrungen gehen im allgemeinen Reste von Kohlendioxyd unberührt über den Katalysator hinweg, während Kohlenoxyd anscheinend zuverlässig der Reduktion verfällt. Wird aber das Kohlendioxyd vom Kalk in Form von Carbonat aufgenommen und nachträglich im Wasserstoffstrom ausgetrieben, so sind damit die günstigsten Voraussetzungen für die völlige Hydrierung bei nochmaliger Berührung mit dem Katalysator bei e gegeben. Der Nickelkatalysator war demnach in zwei Schiffchen, hinter und vor dem Kalk unterzubringen.

Beim späteren Übergang von einfachem Nickel zu thoroxyd-haltigen, „aktiviertem“ Katalysator war nach ter Meulen mit einem teilweisen Austausch von Sauerstoff gegen Halogen durch das Thoroxyd schon bei c zu rechnen. Durch Unterbringung von Kalk auch bei b, der zugleich mit der Spirale stets zum Glühen erhitzt wird, konnte eine Bindung des Halogens schon an dieser Stelle und damit eine Schonung des Katalysators bewirkt werden, zugleich bietet dies aber auch den Vorteil, daß eine Bindung von Ammoniak durch entstandenes Calciumchlorid bei d vermieden wird. Die von Anfang noch ins Auge gefaßte Bestimmung des aufgenommenen Halogens im Calciumpräparat scheitert nach den bisherigen Erfahrungen an der merklichen Flüchtigkeit der Halogenide bei Glühhitze. Aus letzterem Grunde empfiehlt es sich auch, das Calciumoxyd bei b nach der Analyse von mehreren halogenhaltigen oder von halogenreichen Verbindungen zu erneuern. Kommen halogenhaltige Verbindungen nicht zur Analyse, so erübrigt sich die Unterbringung des Kalkes bei b.

Für die Beschickung des Hydrierungsrohres verwendeter gebrannter Kalk muß vollkommen rein, zumal frei von Alkalien sein, die sowohl durch die stärkere Bindung von Wasser als auch von Kohlensäure stören. Auch Calciumoxyd „pro analysi“ von E. Merck mußte für den Zweck noch gereinigt werden. Besonders wirksam, aber umständlich ist die Überführung des Calciums in gesättigte Bicarbonat-Lösung und Fällung des Carbonats durch Austreiben der locker gebundenen Kohlensäure. Einfacher und ebenfalls zureichend erwies sich: Lösen des reinen Oxydes in Essigsäure, Zusatz von Ammoniak, Filtrieren, Fällen mit Ammoniumcarbonat, Filtrieren, Trocknen, Glühen im Platintiegel. Die Reagenzien wurden auf Reinheit

<sup>14)</sup> Rec. Trav. chim. Pay-Bas 53, 118 [1934].

und völlige Flüchtigkeit geprüft, das Wasser zweifach destilliert. Der so gereinigte Kalk wird mit wenig Wasser gelöscht und zu einer krümeligen Masse angerührt, darauf wieder im Platintiegel geglüht und so in geeigneter körniger Form erhalten. Erfahrungsgemäß ist hierbei, am besten unter Verwendung eines Glühofens, auf sehr hohe Temperatur (über die Erweichungstemperatur von Supremaxglas) zu erhitzen. Nach dem Einbringen des Kalkes in das Hydrierungsrohr ist selbstverständlich neuerliches Ausglühen im Wasserstoffstrom erforderlich.

Die Bindung von Wasser und Kohlensäure durch den ausgeglühten Kalk bei d und der Halogenwasserstoffe bei b gelingt zuverlässig und gestattet die Verwendung der verhältnismäßig kleinen Mengen von 0.12 g bei b, 0.25 g bei d. Dagegen gestaltet sich die Fortleitung des Ammoniaks aus dem Hydrierungsrohr schwieriger als der Erwartung entsprach. Besitzt der Kalk Zimmertemperatur, so läßt sich das Ammoniak auch in stundenlangem Versuch nicht entsprechend quantitativ fortführen, eine Wirkung, die zum Teil möglicherweise auf gebildetes Calciumhydroxyd zurückzuführen ist. Oberhalb 200° scheint eine geringe Abspaltung von Wasser aus dem Hydroxyd einzusetzen. Nach empirischer Ermittlung ist der Kalk beim Auffangen des Wassers und Fortleiten des Ammoniaks auf 150—160° zu erwärmen und nach Verflüchtigung der Substanz noch längere Zeit ein rascher Wasserstoffstrom durch das Rohr zu leiten, bevor der Kalk zur Entbindung des Wassers erhitzt werden darf. Einen gewissen Beitrag zum hohen Zeitbedarf dürften die raschen Diffusionsvorgänge in Wasserstoff leisten.

Für die Herstellung des Katalysators haben wir Nickelnitrat,  $(\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ , „reinst, cobaltfrei“ von der Firma E. Merck verwendet, durch Glühen in Oxyd übergeführt und im Wasserstoffstrom reduziert. Später gingen wir, wieder nach ter Meulen<sup>15)</sup>, zum bedeutend wirksameren aktivierten Präparat über, zunächst für die Verwendung bei e, dann unter Vorschaltung des Kalkes bei b auch zur Verwendung bei c.

Dieser Katalysator soll neben Nickel 10% Thoroxyd enthalten. Zur Herstellung wird nach ter Meulen Nickeloxyd mit der Lösung von Thorinitrat in berechneter Menge gemischt, zur Trockne eingedampft und fein gepulvert. Die Masse wird dann, auf ein längeres Schiffchen verteilt, im Wasserstoffstrom auf 350° erhitzt, bis kein Ammoniak mehr auftritt. Man läßt das Pulver im Wasserstoff abkühlen und schüttet es rasch in ein mit Kohlendioxyd gefülltes Glasgefäß, wo es nach einigen Tagen seine anfängliche pyrophore Eigenschaft verliert. Vor Durchführung der Analyse muß der Katalysator, je 0.1 g in jedem der beiden Nickelschiffchen, im Analysenapparat noch im Wasserstoffstrom reduziert werden, bis das auftretende Wasser auf das erforderliche geringe Maß gesunken ist.

#### Einrichtung zur Wasserbestimmung.

Der Phosphin-Hahn J, Abbild. 2, mit Naphthyl-oxychlor-phosphin dient zur Umsetzung des gebildeten Wassers in Chlorwasserstoff. Bezüglich Einrichtung und Handhabung dieses Apparates und bezüglich Ausführung der Wasserbestimmung muß in Gesamtheit auf die einschlägigen Stellen der Monographie, S. 250ff., S. 260ff., S. 295ff., sowie auf die sonstigen

<sup>15)</sup> Rec. Trav. chim. Pay-Bas 53, 120 [1934]. Ter Meulen schreibt hier für die Reduktion des nitrathaltigen Nickeloxys vollständige Trocknung des Wasserstoffs vor.

Angaben über Fehlerquellen und ihre Vermeidung verwiesen werden. Die einzige Anpassung des Phosphin-Hahnes an die Sauerstoffbestimmung liegt in der Anbringung eines größeren Normalschliffes am linken Ansatzrohr, in Übereinstimmung mit dem stromwärtigen Schliffkonus des Hydrierungsrohres (s. o.), und in der Vorkehrung zum Ableiten des Ammoniaks aus dem Analysenapparat. Diese besteht in der Anbringung einer Rinne g im Schliffe des Hahnkükens, der Bohrung des Kükens gegenüber, die bei der Stellung nach Abbild. 2 blind im Schliffe endet, weil das rechtsseitige Ableitungsrohr entsprechend tief angesetzt ist, die aber bei einer Drehung um  $180^\circ$  vom linksseitigen Zuleitungsrohr einen Kanal nach oben bildet.

Um eine Lockerung des Schliffes zwischen Hydrierungsrohr und Phosphin-Hahn zu verhüten, wird nach Abbild. 2 eine federnde Drahtklammer angebracht, die mit den gabelförmigen Enden über die beiden Schliffteile greift.

Der Phosphin-Hahn taucht in ein Becherglas mit Paraffinöl, zu dessen gleichmäßiger Erwärmung ein besonderer Brenner und Thermoregulator eingerichtet ist, in vollständiger Übereinstimmung mit der Monographie S. 299 und 310.

Zum Phosphin-Hahn ist noch ein Kartondach erforderlich (Mngr. S. 266 und 299, in Abbild. 2 abgehoben gezeichnet), das den oberen Teil des Hahnes samt Verbindungsschliff mit dem Hydrierungsrohr überdeckt und eine Erwärmung dieser Teile auf etwa  $60^\circ$  bewirkt.

Zum Auffangen des entstandenen Chlorwasserstoffes kann das V-Röhrchen K (nach Mngr. S. 264 und 300) oder auch ein abgeändertes, unmittelbar zur Titration geeignetes Auffanggefäß<sup>16)</sup> dienen.

### Gestelle und Heizvorrichtungen.

Das Eisengestell nach Abbild. 2 ist mit dem in der Monographie für den Verbrennungsapparat angegebenen übereinstimmend aufgebaut und weist nur die für die neue Apparatur erforderliche Anpassung auf. Am Untergestell (Mngr. S. 305) sind die Längsschienen mit nach innen gebogenen Rändern auf 50 cm verlängert. Der Drahtarm links, der den rückwärtigen Teil des Rohres stützt, ist nicht starr am Stirnteil befestigt, sondern läßt sich in der Längsrichtung verschieben. Die Vorrichtung rechts zum Festhalten des Phosphin-Hahnes ist unverändert beibehalten, ebenso die Heizplatte zur Aufstellung des Ölbad (Mngr. S. 310).

Zum Auflegen des Rohres und zum Erhitzen dienen zwei kleine Obergestelle, b und d, und zwei Aluminiumblöcke, c und e in Abbild. 2. Die Obergestelle haben eine Länge von 7 cm (lichter Abstand der Stirnteile), die Form der Stirnteile und Anbringung am Untergestell geht aus Abbild. 4b hervor. Beim zweiten Obergestell, Abbild. 2d, zum Erhitzen des Kalkes sind die Stirnteile durch einen senkrechten Schnitt in zwei gleiche Hälften geteilt, so daß sich die Teile des Gestelles nach vorne und hinten aus dem Untergestell herausheben lassen. Eine Asbestauflage auf den Stirnteilen, mit dünnem Blech überzogen (s. Abbild. 2), soll die Wärmeableitung vermindern. Die Längsteile beider Obergestelle sind rinnenförmig und dienen zum Einstellen von zwei Dächern, wie in Abbild. 4b angedeutet ist. Letztere, 7,5 cm lang, 8 cm breit, mit den oberen Rändern zusammengebogen, sind

<sup>16)</sup> J. Lindner, Mikrochemie **20**, 209 [1936].

aus einem äußeren Eisenblech und einem inneren dünnen Cekasblech mit Asbestzwischenlage hergestellt. Links und rechts von den Obergestellen werden zur Verminderung der Wärmeübertragung Reiter aus Asbestpappe auf das Rohr gesetzt.

Die Aluminiumblöcke, 5 cm lang und breit, 4.5 cm hoch, sind nach Abbild. 2 und Abbild. 4c (e) eingerichtet, waagrecht durchschnitten, mit Bohrungen für das Rohr und für Thermometer und mit Füßchen zum Einstellen in das Untergestell, ferner noch mit Führungsstiften in den Schnittflächen versehen.

Als Vorrichtung zum Erwärmen ist weiter noch ein Kästchen aus Kupferblech erforderlich, wie in der Monographie S. 320 beschrieben. Soll die Stelle d des Rohres beim Ableiten des Ammoniaks auf 150—160° erwärmt werden, so wird das kleine Obergestell herausgehoben und das Kupferkästchen mit Thermometer angebracht.

Als Heizvorrichtungen dienen außer der Vorrichtung für das Ölbad (s. o.) Teclubrenner, und zwar zum Hartglasröhrchen mit Kupferdrahtnetz ein Brenner mit 12—13 mm starkem Rohr, nach oben etwas verkürzt, mit einem Schlitz-Aufsatz und einer schornsteinähnlichen Vorrichtung versehen, die das Röhrchen trägt, wie Abbild. 1 und 4b zeigt. Der Blechkörper ist schwach konisch, im Querschnitt oval, in der Richtung des Röhrchens 8 cm weit. Die Vorrichtung wird mit einem Asbestdach nach Mngr. S. 310 versehen. Drei gleiche Brenner ohne Aufsätze dienen zum Verflüchtigen der Substanz und zum Erwärmen der Aluminiumblöcke. Der erste ist durch Verlängerung des Rohres auf 21 cm, die beiden anderen auf 20 cm erhöht. Die Stellen b und d des Hydrierungsrohres mit Nickelspirale und Kalk werden mit größeren Teclubrennern, Rohrstärke etwa 15 mm, erhitzt. Beide sind, wie Abbild. 2 zeigt, mit 5.5 cm langen „Langbrenner“-Aufsätzen versehen (vergl. Mngr. S. 309).

Die stark zu erhaltenden Stellen der Röhren, das Hartglasröhrchen mit Kupferdrahtnetz, die Stellen b und d der Hydrierungsröhre, werden wie üblich durch Hüllen aus Drahtnetz oder Cekasblech geschützt. Dergleichen dient eine Drahtnetzrolle in üblicher Art zur Verflüchtigung der Substanz.

Zur gesicherten Aufstellung der Apparatur werden vorteilhaft eine Unterlage, bestehend aus einem Brett mit Asbestschieferbelag, und Befestigungsvorrichtungen verwendet, wie die Abbildungen zeigen und in der Monographie S. 314 und 321 beschrieben ist.

### Titrier-Vorrichtungen.

Zur Ausführung der Sauerstoffbestimmungen ist außer sonstigen üblichen Helfen der organischen Mikroanalyse noch eine Titriervorrichtung mit  $\frac{1}{10}$ -n. Lauge und mit einer Feinbürette von 10 oder 5 ccm erforderlich (vergl. Mngr. S. 332). Zweckmäßig wird man Barytlauge verwenden, die zugleich für den Nachweis vollständiger Hydrierung dient, indem man eine kleine Menge in einer passenden Vorlage an das V-Röhrchen anschaltet, um auftretendes Kohlendioxyd festzustellen. Für diesen Zweck eignet sich die einfache Mikro-Barytvorlage (vergl. Mngr. S. 300). Um die in der Apparatur bei Blindversuchen auftretenden kleinen Mengen von Chlorwasserstoff mühelos verfolgen zu können, dürfte es sich noch empfehlen, in einer

einfachen, improvisierten Titriervorrichtung mit einer 10- oder 5-ccm-Bürette  $\frac{1}{100}$ -n. Natronlauge bereitzuhalten, die ohne besondere Titerstellung durch Verdünnung von  $\frac{1}{10}$ -n. Lauge hergestellt werden kann.

#### Vorbereitung der Apparatur.

Die Zusammenstellung hat sinngemäß mit der Aufstellung und Befestigung des Gestelles, des Brenners für das Kupferdrahtnetz und des Ventils auf der Unterlage und mit der Prüfung der Übereinstimmung zwischen Glasteilen und Gestellen zu beginnen. Die Herstellung des Thermoregulators, Verschlußstückes für das Rohr, der Asbestschirme (Reiter) usw. geht aus den angeführten Stellen der Monographie im Einzelnen hervor. Beim Einfüllen der Trockenmittel, insbesondere des Phosphorpentoxydes, ist Aufnahme von Feuchtigkeit auf der stromwärtigen Seite peinlich zu verhüten (Mngr. S. 70).

Bei allen Arbeiten ist selbstverständlich auf die Vermeidung einer Entzündung von Wasserstoff-Luft-Gemischen zu achten.

Ist die Verbindung des Gasentwicklungsapparates mit Waschflasche, Blasenähler, Ventil, erstem Trockenröhren (E) und Hartglasröhrchen hergestellt, so wird zunächst das Kupfernetz blank reduziert, darauf nach Vertreibung des gebildeten Wassers das zweite Trockenröhrchen G aufgekittet und die Verbindung mit dem Hydrierungsrohr hergestellt. In das Rohr werden die Spirale und die Nickelschiffchen mit Calciumoxyd und Katalysator geschoben, wobei insbesondere der Kalk vollständig in den Bereich des hoch zu erheizenden Rohrteiles gelangen muß. Es darf keine Spur davon in einem weniger erhitzten Teil des Rohres vorhanden sein. Nach Verdrängung der Luft aus dem Rohr werden im Wasserstoffstrom Nickelspirale und Kalk zum hellen Glühen erhitzt, die Katalysatoren auf 350—360° erwärmt und nach kurzem Verlauf, falls sich keine Feuchtigkeit im stromwärtigen Teil des Rohres mehr zeigt, der Phosphin-Hahn angeschlossen, so daß der trockne Wasserstoff durch den auf etwa 110° erwärmten Apparat tritt. Nach etwa  $\frac{1}{2}$  Stde. wird das Phosphin eingefüllt (vergl. Mngr. S. 298 und 323). Der Versuch läuft unter Aufrechterhaltung der angegebenen Temperaturen weiter, wobei anfangs vorübergehend, später dauernd ein V-Röhrchen mit Wasser angeschaltet und die Menge des auftretenden Chlorwasserstoffes mit  $\frac{1}{100}$ -n. Lauge ermittelt wird. Hierbei werden vorübergehend auch die sonst kalten Stellen des Rohres mit dem beweglichen Brenner in der Stromrichtung erwärmt, ferner wird hierbei nun auch die Eichung des Blasenählers und des Ventils vorgenommen. Für letzteren Zweck wird einfach festgestellt, welche Einstellung der Drehscheibe eine Stromstärke von 200, 800 oder 1000 bis 1200 ccm in der Stunde ergibt, wenn im Kippischen Apparat normaler Druck herrscht, d. h. die Säure mit dem Zink eben in Berührung tritt.

Das Auftreten von Chlorwasserstoff wird weiter bei einer Stromstärke von 200 ccm/h verfolgt. Die anfänglichen höheren Werte sind zum Teil auf die neu zusammengestellte Apparatur im ganzen, zum Teil auf das frisch eingefüllte Phosphin und den Kalk zurückzuführen, während der langsame Verlauf des späteren Abfalles auf die allmählich vollständig werdende Reduktion des Nickels zurückzuführen ist. Der Verbrauch an  $\frac{1}{10}$ -n. Lauge soll auf etwa 0.010 ccm, mindestens auf 0.015 ccm in der Stunde fallen, entsprechend 0.008, bzw. 0.012 mg Sauerstoff, was erfahrungsgemäß mehrere

Stunden in Anspruch nimmt. Die Forderung bildet eine selbstverständliche Voraussetzung für die Möglichkeit einer genauen Sauerstoff-Bestimmung, wobei die Phosphinmethode den Vorteil bietet, den richtigen Zustand des Apparates eindeutig festzustellen.

Eine ähnliche Vorbereitung erfordert der Hydrierungsapparat, wenn in das Rohr frischer Kalk oder Katalysator gebracht oder wenn das Rohr zur Entfernung von kohligem Rückständen im Sauerstoffstrom ausgeglüht wurde. Erfahrungsgemäß erfordert ein frischer Katalysator stets lange Zeit und es empfiehlt sich daher, diesen stets in beiden Schiffchen gleichzeitig zu erneuern. Während des Stillstandes bleibt der Apparat stets mit dem Gasentwicklungs-Apparat unter Druck verbunden, es ist aber jeder Analyse doch notwendigerweise eine Prüfung des Blindwertes vorzuschicken. Nickelspirale und Kalk müssen dabei auf volle Glut, die Katalysatoren auf 350—360°, das Ölbad auf rund 110° erwärmt, die Stromstärke auf etwa 200 ccm in der Stunde eingestellt werden. Bezüglich Öffnung des Phosphin-Hahnes und sonstige Handhabung sind stets die Angaben in der Monographie zu beachten.

Zu überlegen ist bei jeder Vorbereitung des Apparates natürlich, ob eine Erneuerung der Phosphinfüllung (Mngr. S. 298), eine Erneuerung des Kalkes an Stelle b des Hydrierungsrohres nach S. 1030, eines Trockenmittels oder der Katalysatoren erforderlich sein könnte. Letztere ist jedenfalls vorzunehmen, wenn bei vorangegangenen Analysen Anzeichen für mangelhafte Wirkung auftraten. Aktivierter Katalysator scheint für wenigstens 10 Analysen verwendbar zu sein.

#### Ausführung der Analyse.

a) Stickstoff-freie Substanzen: Hat die Bestimmung des Blindwertes der Chlorwasserstoffbildung den erforderlichen niedrigen Wert ergeben, so wird unter unveränderter Erwärmung der Nickelspirale, der Katalysatoren und des Phosphins der Kalk bei Stelle d bis zur Betastbarkeit des Rohres abkühlen gelassen, der Phosphin-Hahn geschlossen, das Ventil auf 5 bis 6-fache Stromstärke eingestellt, darauf die Verschlusskappe am Hydrierungsrohr abgenommen und das Schiffchen mit Substanz aus dem bereitgestellten Exsiccator rasch in die Öffnung gestellt. Mit Hilfe eines reinen Drahtes wird es, je nach Flüchtigkeit der Substanz, auf 5—3 cm Abstand von der Nickelspirale vorgeschoben, das Verschlussstück sofort, aber zunächst locker wieder angesetzt. Man läßt noch etwa  $\frac{1}{2}$  Min. Wasserstoff durch den Schliff entweichen, bevor man vollständig schließt und den Drahtaken anbringt. Das Ventil wird wieder auf die Stromstärke von 200 ccm zurückgeschraubt, der Phosphin-Hahn geöffnet (darauf allenfalls ein V-Röhrchen mit Wasser angesetzt, s. u.).

Die folgende Verflüchtigung der Substanz muß langsam und mit Sorgfalt erfolgen. Man halte sich vor Augen, daß der zur Spirale gelangende Dampf zu jedem Zeitpunkt überschüssigen Wasserstoff beigemischt enthalten muß. Der Vorgang ist im übrigen ganz gleich wie bei einer langsam geleiteten Verbrennungsanalyse und dürfte bei sachgemäßer Vorsicht mit Einschluss des Nachglühens des freien Teiles der Röhre, von der seitlichen Ansatzstelle bis zum Nickeldraht, bis zu 30 Min. beanspruchen. Je nach der Art der Substanz tritt schon bei der Verflüchtigung eine mehr oder weniger weitgehende Zersetzung und Bildung von mehr oder weniger

reichlichen kohligen Rückständen ein. Letztere stören eine folgende Analyse nicht, sie müssen aber bei größerer Anreicherung doch durch Ausglühen des Rohres im Sauerstoffstrom entfernt werden.

Ist die Substanz verflüchtigt, so soll der gesamte Sauerstoff voraussetzungsgemäß hauptsächlich in Form von Wasser, zum Teil als Kohlensäure an den Kalk bei d gebunden sein. Es folgt nunmehr erst die eigentliche Bestimmung des Sauerstoffes im Wege der Wasserbestimmung. Man setzt ein V-Röhrchen mit reinem Wasser an den Phosphin-Hahn an (allenfalls an dieses noch eine Mikro-Barytvorlage mit  $\frac{1}{2}$  ccm Barytlauge, s. u.), und erhitzt den Kalk wieder auf volle Glut. Die Katalysatoren bleiben auf gleicher Temperatur, das Glühen der Nickelspirale kann abgeschwächt werden. Man glüht den Kalk 1 Stde., dreht das Küken des Phosphin-Hahnes nach einer halben und nach einer ganzen Stunde ein paarmal so, daß das Phosphin in das enge Einleitungsröhrchen eindringt (Mngr. S. 262), schwächt das Erhitzen des Rohres nach einer Stunde ab und läßt das V-Röhrchen noch 40 Min. in Verbindung mit dem Phosphin-Hahn. Der aufgefangene Chlorwasserstoff wird darauf durch Titration bestimmt (Mngr. S. 362).

Ist der genaue Blindwert durch die Bestimmung vor der Analyse oder auf Grund öfterer Analysen nicht hinreichend feststehend, so wird nach Beendigung des Versuches nochmals ein V-Röhrchen angeschaltet und unter Erhitzen des Kalkes eine halbe Stunde Chlorwasserstoff aufgefangen. Nach dem nunmehr ermittelten Wert wird die Korrektur bemessen, wobei man von der bei der Titration verbrauchten Lauge  $\frac{2}{3}$  jener Menge abzieht, die in gleicher Zeit (100 Min.) an sich aufgetreten wäre. Der empirische Einschlag dieser Maßnahme beläuft sich auf etwa 0.1%. Genauere Kenntnis des Apparates dürfte auch bei der Sauerstoff-Bestimmung die besondere Ermittlung von Korrekturwerten entbehrlich machen, doch erfordert der ungünstige Berechnungsfaktor grundsätzlich einen peinlicheren Vorgang als bei der Wasserstoffbestimmung.

Auf 1 ccm  $n_{10}$ -Lauge entfallen 0.800 mg Sauerstoff.

Die Analyse kann als gescheitert gelten, wenn sich rechts von der Nickelspirale oder sogar rechts vom Katalysator c ein Beschlag von organischer Substanz ansetzen sollte. Dieser Fall dürfte nur bei grober Überhastung der Verflüchtigung zu gewärtigen sein.

Die Anbringung eines V-Röhrchens mit Wasser während der Verflüchtigung der Substanz kann zur Sicherheit und Kontrolle erfolgen. Der aufgenommene Chlorwasserstoff darf über das Maß des Blindwertes nicht hinausgehen. Trat eine größere Menge auf, so muß Sauerstoff in anderer Form als in der des Wassers oder Kohlendioxyds über den ersten Katalysator (und Kalk) hinweggegangen und am zweiten Katalysator hydriert worden sein. Dies spräche dafür, daß der erste Katalysator (bei c) nicht mehr die nötige Wirksamkeit besitzt.

Die Barytvorlage mit Barytlauge wird im Verlaufe der eigentlichen Wasserbestimmung ebenfalls zur Kontrolle angebracht und kann nach einer halben Stunde wieder abgenommen werden (bezüglich Handhabung vergl. Mngr. S. 305). Es darf keine Spur von Bariumcarbonat auftreten, wobei besonders auf die Bildung eines Beschlages in der Spitze der Einleitungsrohre zu achten ist. Gelangt Kohlensäure in die Vorlage, so zeigt dies an, daß der zweite Katalysator (e) zu versagen beginnt. Die quantitative Bestimmung

des so entwichenen Sauerstoffes im Wege einer Mikro-Kohlensäure-Bestimmung (Mngr. S. 247) wäre möglich, entspräche aber nicht dem Plane des vorliegenden Bestimmungsverfahrens.

b) Stickstoffhaltige Substanzen: Bei ihnen treten jene Änderungen in der Durchführung der Analyse ein, die durch das Auftreten von Ammoniak bedingt werden.

Während der Verflüchtigung der Substanz darf der Kalk bei d nicht vollständig abgekühlt werden. Es wird nach Entfernung des Obergestelles das Kupferkästchen mit Thermometer am Rohr angebracht und mit dem Teclubrenner nach Abnahme des Aufsatzes auf 150—160° erwärmt. Der ammoniakhaltige Wasserstoffstrom muß aus dem Apparat abgeleitet werden. Das Kükens des Phosphin-Hahnes wird daher nach dem Einschieben der Substanz in das Rohr und nach Rückstellung des Ventils auf die geringere Stromstärke so gestellt, daß das Gas durch die Schliffrinne nach oben entweicht. Die Drehung muß dabei in der Art vorgenommen werden, daß die Bohrung des Kükens mit der Rinne im äußeren Schliffstück (Mngr. S. 261 und 296) nicht in Verbindung kommt, damit der Überdruck in der Höhlung des Kükens bestehen bleibt und das Phosphin nicht aufsteigt. Zu diesem Zwecke muß besonders auch das Kartondach aufgesetzt bleiben, um eine Abkühlung des oberen Teiles zu verhindern.

Die Fortleitung des Ammoniaks ist nach der Verflüchtigung der Substanz noch nicht vollständig. Der Kalk muß weiter auf 150—160°, beide Katalysatoren auf 350—360° erwärmt werden, die Stromstärke wird auf etwa 800 ccm in der Stunde gesteigert. Das abnehmende Auftreten von Ammoniak kann man unter vorübergehender Entfernung des Kartondaches mit Stückchen von feuchtem Lackmuspapier an der Austrittsstelle des Gasstromes nachweisen. Die Ableitung nimmt etwa 30—40 Min. in Anspruch. An Stelle des Kupferkästchens wird darauf wieder das Obergestell mit Dächern angebracht, ferner auch der Brenneraufsatz. Die Stromstärke wird auf 200 ccm vermindert und das Hahnkükens wieder so gedreht, daß der Strom durch das Phosphin tritt.

Das Glühen des Kalkes, Auffangen des Chlorwasserstoffes (allenfalls unter halbstündiger Anschaltung der Mikro-Barytvorlage) usw. wird wieder gleich wie bei stickstofffreien Substanzen vorgenommen. Die Korrektur an der aufgewendeten Menge von Titrierflüssigkeit muß mit Rücksicht auf die ungefähr einstündige Erwärmung des geschlossenen Phosphin-Hahnes etwas höher gehalten und mit  $\frac{2}{3}$  des auf die Versuchsdauer, rund  $2\frac{1}{2}$  Stdn., berechneten Blindwertes angenommen werden.

c) Halogenhaltige Substanzen: Halogenhaltige Substanzen erfordern die Unterbringung des kleinen Schiffchens mit 0.12 g Kalk an der Stelle b des Hydrierungsrohres, das bei halogenfreien Verbindungen keine Störung verursacht, aber nicht erforderlich ist. Der Vorgang der Analyse erfährt dadurch keine Änderung, doch schließt das Ergebnis der Bestimmung den Äquivalentgehalt des Halogens ein. Bei der Erprobung der Methode konnte an Stelle von Halogenbestimmungen natürlich der theoretische Halogengehalt eingesetzt und in Abzug gebracht werden. Die Sicherheit, mit der das Äquivalent an Halogen in Form von Chlorwasserstoff auftritt, ergibt sich eindeutig aus der Analyse sauerstoff-freier Halogenverbindungen. In solchen Verbindungen ist die unmittelbare Halogenbestimmung mit

Hilfe der Hydriermethode möglich. Ob sie mit Rücksicht auf die ungünstig hohen Berechnungsfaktoren praktische Bedeutung besitzt, kann noch nicht beurteilt werden, das richtige Äquivalent an Chlorwasserstoff scheint aber mit großer Genauigkeit aufzutreten.

#### Ergebnisse.

Nach dem beschriebenen Verfahren sind bei der Ausarbeitung und Erprobung insgesamt gegen 100 Analysen ausgeführt worden. Als Beleg für die Sicherheit, die mit der Methode schließlich erreicht wurde, seien vollzählig die letzten 20 Bestimmungen aufgezählt, mit Aussonderung einer einzelnen Substanz, die sich nachträglich zuverlässig als unrein erwies. Die Blindwerte für den auftretenden Chlorwasserstoff schwankten durchweg um 0.012 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Lauge in der Stunde und die Korrekturen wurden mit 0.012 für stickstofffreie, mit 0.020 für stickstoffhaltige Substanzen angenommen, mit einem Ausnahmefall, in dem ein höherer Blindwert eine höhere Korrektur erforderte. Die Aufzählung erfolgt kurz so, daß die Art und Menge der Substanz, der gefundene Sauerstoffgehalt in Prozenten und die Abweichung angegeben werden. Bei den ersten 7 Analysen war das Schiffchen bei c mit 0.5 g nicht aktiviertem Katalysator beschickt.

1) 4.864 mg Anthranilsäure, 23.32, -0.03. — 2) 4.766 mg Mandelsäure, 31.42, -0.15. — 3) 4.743 mg Dioxy-diphenyl-sulfon 24.29, -1.30; darauf im ersten Schiffchen Katalysator erneuert. — 4) 4.362 mg Dioxy-diphenyl-sulfon 25.69, +0.10. — 5) 4.846 mg Sulfonal 28.16, +0.12. — 6) 4.464 mg *p*-Nitranilin 22.19, -0.99. — 7) 4.427 mg Anissäure, 30.71, -0.86. — Nach Angabe auf S. 1031 wird bei den folgenden Analysen auch im Schiffchen bei c aktivierter Katalysator verwendet. — 8) 4.376 mg *p*-Nitranilin, 23.15, -0.03. — 9) 4.303 mg Anissäure, 31.68, +0.11. — 10) 4.722 mg Acetanilid, 11.83, -0.01. — 11) 4.753 mg Anthrachinon, 15.20, -0.18. — 12) 4.159 mg Salicylsäure, 34.53, -0.24. — 13) 4.381 mg Rohrzucker, 51.10, -0.33. — 14) 4.137 mg Salicylsäure, 34.56, -0.21. — 15) 4.013 mg Rohrzucker, 51.32, -0.11. — 16) 4.386 mg Lactophenin, 22.69, -0.26. — 17) 4.350 mg Volemit, 52.87, +0.07. — 18) 4.407 mg Monobrom-Salol, 16.10, -0.28. — 19) 4.624 mg Trichlor-dinitro-benzol, 23.32, -0.26. — 20) 4.745 mg Monobrom-Salol, 16.30, -0.08.

Es seien hierzu noch zwei einzelne Halogenbestimmungen angeführt. Die Analyse von Naphthylamin-chlorhydrat ergab 19.67% Cl (-0.08%), die Analyse von Tribromanilin 72.97% Br (+0.27%).

Sämtliche aufgezählten Analysen wurden, wie auch die vorangehenden während der Ausarbeitung, von W. Wirth ausgeführt. Einige Versuche von J. Lindner ergaben: 1) 4.023 mg Triacetaldehyd-acetal des Volemits, 38.40, -0.20. — 2) 4.531 mg Benzoesäure, 26.00, -0.22. — 3) 4.115 mg *p*-Nitranilin, 23.27, +0.09. — 4) 4.328 mg *p*-Nitranilin, 23.20, +0.02.

Die Durchführbarkeit der Sauerstoffbestimmung auf dem angegebenen Wege dürfte damit hinreichend erwiesen sein. Es ist bei der Beurteilung der Analysen zu beachten, daß bei der Berechnung der Bruttoformel Abweichungen von 0.2% im Kohlenstoff von gleicher Bedeutung sind wie Abweichungen von 0.27% im Sauerstoff (vergl. Mngr. S. 6). Der Arbeitsaufwand für eine Analyse wäre an sich gering, eine bedeutende Belastung bildet aber noch die erforderliche Einhaltung der richtigen Temperaturen, insbesondere auch bei der Vorbereitung des Apparates.

Die Versuche auf dem Gebiete werden fortgesetzt.