

172. Über die Bestimmung von Glycerin und 2,3-Butylenglykol neben Invertzucker

von Gisela Hoepe.

(4. IX. 43.)

Bei der Weinanalyse verursacht die Bestimmung von Glycerin und 2,3-Butylenglykol noch so grosse Schwierigkeiten, dass man sich in der Praxis auf eine Bestimmung der Summe beschränkt, indem man eine nicht sehr scharf charakterisierte Glycerinbestimmung ausführt. Weite Verbreitung hat hierfür die Methode von *Lecco*¹⁾ gefunden:

10 cm³ Wein werden hiernach unter Zusatz von 1 g Calciumhydroxyd und 10 g Quarzsand bis fast zur Trockne verdampft, um den Zucker zu fällen. Der Rückstand wird mit 96-proz. Alkohol 4—5 mal extrahiert, die Lösung eingedampft und aus dem verbliebenen Rückstand das Glycerin mit 5 cm³ Alkohol + 10 cm³ Äther extrahiert. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels im Wägegglas wird der Rückstand als Glycerin gewogen.

Eine vollständige Fällung des Zuckers kann, wie schon *Lecco* erwähnt hat, und wie im folgenden noch bestätigt werden soll, nach dem eben erwähnten Verfahren nicht erreicht werden. Von dem Niederschlag des Calciumhydroxyds wird nach meinen Erfahrungen aber auch noch Glycerin und 2,3-Butylenglykol in merklichen Mengen zurückgehalten. Das stets im Wein vorhandene Gärungsglykol, welches bei der Methode von *Lecco* nicht berücksichtigt wird, begleitet das Glycerin, so dass nach dem beschriebenen Verfahren nur eine rohe Glycerinbestimmung möglich ist.

*Fellenberg*²⁾ führt die Fällung des Invertzuckers in ähnlicher Weise wie *Lecco* mit Calcium- bzw. Bariumion aus, extrahiert den Rückstand mit Alkohol und treibt das Glycerin aus dem Eindampfrückstand durch Destillation mit Wasserdampf bei 115° C aus. Nun wird der Reduktionswert des Destillats gegen Dichromat-Schwefelsäure neben einer entsprechenden Blindprobe bestimmt und aus der Differenz des Dichromatverbrauches der Gehalt an Glycerin berechnet. Nach Erfahrungen im hiesigen Laboratorium³⁾ und zahlreichen eigenen Versuchen wird bei der oben beschriebenen Destillation mit Wasserdampf keine vollständige Entfernung des Glycerins erreicht.

Da es mit Hilfe der Perjodatmethode nach *G. Hoepe* und *W. D. Treadwell*⁴⁾ möglich ist, Gemische von Glycerin, Äthylenglykol und

¹⁾ B. 25, 2074 (1892); Schweiz. Lebensmittelbuch, 4. Aufl., S. 299.

²⁾ Mitt. 22, 231 (1931).

³⁾ Diplomarbeit SS. 1942 des Hrn. cand. chem. *Ingold*.

⁴⁾ Helv. 25, 353 (1942).

1,2-Propylenglykol nebeneinander quantitativ zu bestimmen, schien es im Hinblick auf die Weinanalyse von Interesse, zu prüfen, ob sich die quantitative Bestimmung des Glycerins und 2,3-Butylenglykols neben Invertzucker ausführen lässt, nachdem der letztere zuvor durch ein geeignetes Fällungsmittel entfernt worden ist.

Nach *O. Lippmann*¹⁾ lassen sich Glucose und Fructose mit einem Überschuss an festem Calcium- oder Bariumhydroxyd nahezu quantitativ in 81- bis 86-proz. Alkohol fällen. Dieses Fällungsverfahren wurde zunächst nachgeprüft, um festzustellen, ob es im Prinzip für den oben skizzierten Analysengang in Frage kommt.

Fällung von Glucose und Fructose mit Calciumhydroxyd:

1 cm³ wässrige Glucoselösung, entsprechend 87,2 mg Glucose, wurden mit 3 g festem Calciumhydroxyd in 60 cm³ Alkohol gegeben, die Lösung nach einviertelstündigem Stehen vom Niederschlag abfiltriert und nach dem Abdampfen des Alkohols der Rückstand mit *Fehling'scher* Lösung nach der Methode von *Schoori*²⁾ bestimmt. Hierbei wurden 18,2 mg Glucose, entsprechend 21,2% der vorliegenden Menge, gefunden.

In analoger Weise wurde auch die Fällung von Fructose mit Calciumhydroxyd geprüft.

Angewandte Menge: 89,1 mg Fructose. Der alkoholische Auszug betrug 60 cm³. Nach dem Abdampfen des Alkohols konnten in dem verbliebenen Rückstand mit *Fehling'scher* Lösung noch 20,7 g Fructose, entsprechend 23,3% der angewandten Menge gefunden werden.

Um die elegante Perjodatmethode zur Bestimmung des Glycerins und Butylenglykols neben Invertzucker verwenden zu können, musste nun zunächst eine quantitative Fällungsmethode für den Zucker gefunden werden, da das Verfahren von *Lippmann*, wie aus obigen Resultaten ersichtlich, sich als unzureichend erwiesen hat.

Fällung der Glucose und Fructose mit Bariumhydroxyd:
In Anlehnung an die Arbeitsweise von *Th. v. Fellenberg* wurde die Fällung der Glucose mit Bariumhydroxyd in folgender Weise versucht:

87,2 mg Glucose wurden in 1 cm³ Wasser gelöst, die Lösung mit einem Überschuss an festem Bariumhydroxyd und mit 60 cm³ Alkohol versetzt, $\frac{1}{4}$ Stunde stehen gelassen und hierauf der Niederschlag abfiltriert. Aus dem Filtrat wurde der Alkohol vollständig abgedampft und sodann die Glucose im verbliebenen Rückstand, wie oben mit *Fehling'scher* Lösung, bestimmt. Entgegen der Erwartung wurden hierbei noch 17,7% der angewandten Glucose gefunden, die der Fällung durch das Bariumhydroxyd entgangen waren.

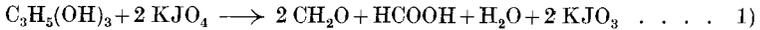
In ganz analoger Weise wurde auch ein Fällungsversuch mit 89,1 mg Fructose ausgeführt, wobei in dem alkoholischen Filtrat noch 21,2% der angewandten Fructose mit *Fehling'scher* Lösung gefunden wurden.

Abgesehen von der unvollständigen Fällung des Invertzuckers zeigte es sich, dass der Erdalkalihydroxyd-Niederschlag auch noch den grösseren Teil des Glycerins zurückhält. Die Bestimmung desselben erfolgte nach der Perjodatmethode. Zu diesem Zweck wurde

¹⁾ Chemie der Zuckerarten, 3. Aufl., Band 1, S. 881 und 551.

²⁾ Vgl. *Kolthoff*, Massanalyse II, S. 468.

der alkoholische Auszug auf dem Wasserbad eingedampft, der Rückstand in 20 cm³ Wasser aufgenommen, in einer Flasche mit Glasstopfen mit einem Überschuss von Kaliumperjodat versetzt und 2 Stunden geschüttelt, wobei die Oxydation nach der Gleichung



erfolgt. Zur Bestimmung des Glycerins wurde die gebildete Ameisensäure in der vom unveränderten Perjodat abfiltrierten Lösung mit 0,1-n. NaOH unter Verwendung von Methylrot als Indikator titriert. In Tabelle 1 sind die erhaltenen Fällungsergebnisse mit Calcium- und Bariumhydroxyd zusammengestellt.

Tabelle 1.

Verhalten von Invertzucker und Glycerin bei der Fällung mit Erdalkalihydroxyd.

Vorgelegt:	Fällung mit:	Gehalt des Filtrats an Ausgangsmaterial:	Sollwert:
87,2 mg Glucose	3 g Ca(OH) ₂	21,2%	0%
89,1 mg Fructose	3 g Ca(OH) ₂	23,2%	0%
38,6 mg Glycerin	3 g Ca(OH) ₂	71,4%	100%
87,2 mg Glucose	3 g Ba(OH) ₂	17,7%	0%
89,1 mg Fructose	3 g Ba(OH) ₂	21,2%	0%
38,6 mg Glycerin	3 g Ba(OH) ₂	23,8%	100%

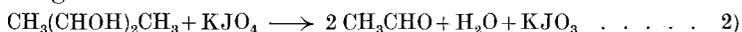
Wegen der Unvollständigkeit dieser Niederschläge wurde die Fällung mit Erdalkalihydroxyden nicht weiter verfolgt, sondern nach anderen Fällungsmethoden für den Invertzucker Umschau gehalten.

Fällung von Glucose und Fructose mit Erdalkalihydroxyd und Kupfersulfat: Wie zu erwarten war, konnten Glucose und Fructose durch Erwärmen mit einem Überschuss von Calciumhydroxyd und Kupfersulfat oxydiert und quantitativ gefällt werden. Gleichzeitig wurden aber auch grosse Mengen des Glycerins von dem gebildeten basischen Kupfersulfat durch Komplexbildung zurückgehalten, so dass diese Methode sich ebenfalls als unzulänglich erwies.

Fällung von Glucose und Fructose mit ätzalkalischem Bleiacetat: Eine verbesserte Fällung des Invertzuckers konnte mit Plumbat(II)-ion erwartet werden. Es wurden daher eine Reihe von Fällungsversuchen mit alkalischer Bleiacetatlösung ausgeführt. Zu dem Zweck wurde die zu fällende Probe in 3—5 cm³ Wasser mit 2 g Bleiacetat und 3 g festem Ätznatron versetzt, erwärmt und dann mit 80 cm³ Alkohol verdünnt. Der erhaltene Niederschlag wurde durch ein Glasfilter abgenutscht und mit wenig Alkohol nachgewaschen. Das Filtrat wurde auf dem Wasserbad vom Alkohol befreit und der Zuckergehalt des Rückstandes mit *Fehling'scher* Lösung bestimmt.

Zur Bestimmung des Glycerins wurde das alkoholische Filtrat durch vorsichtiges Eindampfen vom Alkohol befreit, der Rückstand genau neutralisiert und dann der Destillation mit Wasserdampf unterworfen, wie weiter unten angegeben. Von dem ca. 400 cm³ betragenden Destillat wurde ein aliquoter Teil (100 cm³) mit 1 g Perjodat versetzt und zur Oxydation nach Gleichung 1) 2 Stunden auf der Maschine geschüttelt. In der vom unveränderten Perjodat abfiltrierten Lösung wurde sodann die entstandene Ameisensäure mit 0,1-n. NaOH titriert.

Zur Bestimmung des 2,3-Butylenglykols wurde der Eindampfrückstand des Filtrates in derselben Weise wie bei Glycerin der Destillation mit Wasserdampf unterworfen und nun das Destillat mit einem Überschuss an Kaliumperjodat 2 Stunden auf der Schüttelmaschine geschüttelt, wobei die Oxydation im Sinne der folgenden Gleichung erfolgt:



Zur Bestimmung des Butylenglykols wurde der entstandene Acetaldehyd nach der Sulfitmethode bestimmt, wobei das freigesetzte Alkali mit 0,1-n. HCl, unter Verwendung von Thymolphthalein als Indikator, titriert wurde. Die Ergebnisse der ausgeführten Trennungsversuche sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2.

Verhalten von Invertzucker, Glycerin und Butylenglykol bei der Fällung mit ätzalkalischem Bleiacetat.

Angewandt:	Fällung mit:	Gehalt des Filtrates an Ausgangsmaterial in %:	Sollwert:
87,2 mg Glucose	3 g NaOH + 2 g Bleiacetat + 5 cm ³ H ₂ O + 80 cm ³ Alkohol	0	0
89,1 mg Fructose	3 g NaOH + 2 g Bleiacetat + 5 cm ³ H ₂ O + 80 cm ³ Alkohol	0	0
87 mg Glycerin	3 g NaOH + 2 g Bleiacetat + 5 cm ³ H ₂ O + 80 cm ³ Alkohol	100,4	100
90 mg 2,3-Butylenglykol	3 g NaOH + 2 g Bleiacetat + 5 cm ³ H ₂ O + 80 cm ³ Alkohol	99,0	100

Wie man sieht, kann durch die oben beschriebene Fällung mit ätzalkalischem Bleiacetat die gewünschte Trennung des Glycerins und Butylenglykols vom Invertzucker erreicht werden.

Entfernung des Glycerins und 2,3-Butylenglykols aus dem Eindampfrückstand durch Destillation mit überhitztem Wasserdampf:

Um die sehr leistungsfähige Bestimmung der mehrwertigen Alkohole mit Hilfe der Oxydation mit Perjodat ausführen zu können, ist ihre vorherige Isolierung durch eine Destillation sehr wesentlich, da hierdurch die Trennung von oxydierbaren Bestandteilen erreicht wird, welche bei der Perjodatmethode stören könnten. Es wurde daher die Entfernung des Glycerins und des 2,3-Butylenglykols aus dem Eindampfrückstand durch Destillation mit überhitztem Wasserdampf untersucht. Zu dem Zweck wurden Proben von 20 cm³ 0,1-n. Glycerin in einem Schiffkolben von 200 cm³ mit absteigendem Kühler in einem Ölbad auf der vorgesehenen Temperatur gehalten und überhitzter Wasserdampf eingeleitet, dessen Temperatur unmittelbar vor dem Eingang in den Kolben gemessen wurde. Zur Verfolgung der Destillation wurde das Destillat in getrennten Fraktionen von ca. 100 cm³ aufgefangen, die jeweils in 8—10 Minuten übergangen, und darin mit Hilfe der Perjodatmethode der Glycerin-gehalt bestimmt.

Zur Titerstellung der Glycerinlösung wurden 25 cm³ in eine 200 cm³ fassende Flasche mit eingeschliffenem Stopfen abpipettiert, mit 1,3 g Kaliumperjodat versetzt, mit 50 cm³ Wasser verdünnt und nun 2 Stunden kräftig auf der Maschine geschüttelt, wonach das Glycerin vollständig gemäss Gleichung 1) oxydiert ist. Die entstandene Ameisensäure dient als Mass für das Glycerin. Nach dem Abfiltrieren von dem noch vorhandenen Perjodat wurde die Lösung mit 0,1-n. NaOH unter Verwendung von Methylrot als Indikator titriert.

Verbrauch: 21,0 cm³ 0,1-n. NaOH entsprechend $21,0 \times 9,00 = 189$ mg Glycerin.

Durch refraktometrische Analyse konnte dieses Ergebnis bestätigt werden. In analoger Weise wurden nun auch die bei der Destillation mit Wasserdampf anfallenden Fraktionen analysiert.

Zur Bestimmung eines Gemisches von Glycerin und 2,3-Butylenglykol wurde das früher vorgeschlagene Verfahren angewandt¹⁾. Die Lösung wurde, analog wie bei der Glycerinbestimmung, in einer 200 cm³ fassenden Flasche mit Glasstopfen nach Zusatz eines Überschusses von Kaliumperjodat (das 1,5—2fache der theoretischen Menge) auf der Maschine kräftig geschüttelt, worauf die Oxydation im Sinne der Gleichungen 1) und 2) beendet ist. Nun wurde vom verbliebenen Perjodat abfiltriert und die gebildete Ameisensäure zur Bestimmung des Glycerins mit 0,1-n. NaOH auf Methylrot titriert. In der einen Hälfte der neutralisierten Lösung wurde sodann der gesamte Aldehyd nach der Sulfitmethode bestimmt (Titration der gebildeten Natronlauge beim Zusatz des Sulfits mit 0,1-n. HCl). In der anderen Hälfte der Lösung wurde der Formaldehyd cyanometrisch

¹⁾ Helv. 25, 353 (1942).

bestimmt, wobei der Überschuss des Cyanids mit 0,1-n. AgNO₃ zurückgemessen wurde.

In den Tabellen 3, 4 und 5 sind 3 Beispiele von Destillationen mit Wasserdampf mit Beobachtung des übergehenden Glycerins resp. Butylenglykols angeführt.

Tabelle 3.

Frakt.	Dest.-Dauer	Dest.-Menge	Dampf-temp.	Ölbadtemp.	% Glycerin
1	15 Min.	110 cm ³	280 ^o	145 ^o	44,0
2	10 Min.	100 cm ³	315 ^o	160 ^o	43,2
3	6 Min.	80 cm ³	315 ^o	160 ^o	6,5
4	10 Min.	100 cm ³	315 ^o	150 ^o	5,2
Total:	41 Min.	390 cm ³			98,9
Rückstand:					1,2

Tabelle 4.

Frakt.	Dest.-Dauer	Dest.-Menge	Dampf-temp.	Ölbadtemp.	% Glycerin
1	15 Min.	150 cm ³	320 ^o	140 ^o	92,5
2	15 Min.	150 cm ³	320 ^o	140 ^o	8,3
Total:	30 Min.	300 cm ³			100,8
Rückstand:					0,0

Tabelle 5.

Frakt.	Dest.-Dauer	Dest.-Menge	Dampf-temp.	% Glykol	% Glycerin
1	15 Min.	130 cm ³	320 ^o	90,8	2,3
2	15 Min.	150 cm ³	320 ^o	8,7	87,5
3	15 Min.	150 cm ³	320 ^o	—	9,9
Total:	45 Min.	430 cm ³		99,7	99,5

Die Versuche ergaben, dass die günstigsten Verhältnisse für die Destillation mit Wasserdampf bei einer über 300^o liegenden Dampf-temperatur und einer Ölbadtemperatur von 140^o zu suchen sind. Die Temperatur von 140^o entspricht nach *Gerlach*¹⁾ dem Siedepunkt von 90-proz. Glycerin bei Atmosphärendruck.

Wie man sieht, gelingt es unter den angewandten Versuchsbedingungen der Destillation, das Glycerin und das 2,3-Butylenglykol quantitativ auszutreiben, wobei eine Verdünnung der Lösung auf das 40- bis 50-fache in Kauf genommen werden muss. Durch geeignete

¹⁾ *Benedikt-Ulzer*, Analyse d. Fette, 4. Aufl., S. 469.

Destillation im Vakuum sollte es möglich sein, diese unerwünschte Verdünnung noch beträchtlich zu vermindern.

Um die Brauchbarkeit der vorgeschlagenen Methode an einer Lösung zu prüfen, die den Verhältnissen beim Portwein entspricht, wurde die folgende Mischung aus analysenreinen Substanzen hergestellt und nach der oben beschriebenen Methode auf ihren Gehalt an Glycerin und Butylenglykol untersucht.

Zusammensetzung der Lösung:

Glycerin	Butylenglykol	Fructose	Glucose	Weinsäure	Alkohol
5,2 g	2,0 g	50,0 g	50,0 g	3,0 g	20,0 cm ³

mit Wasser zu 1 Liter aufgefüllt.

20 cm³ dieser Lösung wurden mit 7 g Bleiacetat und 10 g Ätznatron versetzt, gelinde erhitzt und dann 100 cm³ Alkohol zugegeben. Nach gründlicher Durchmischung wurde die Lösung durch ein Glasfilter abgenutscht und der Niederschlag mit wenig Alkohol nachgewaschen. Aus dem Filtrat wurde der Alkohol im Vakuum der Wasserstrahlpumpe abdestilliert, zum Rückstand 10 cm³ Wasser zugefügt und die Lösung der Destillation mit Wasserdampf unterworfen, bis ca. 400 cm³ übergegangen waren. Ein aliquoter Teil des Destillates wurde nun, wie üblich, nach der Perjodatmethode aufgearbeitet. Die erhaltenen Resultate sind in folgender Tabelle 6 zusammengestellt:

Tabelle 6.

Angewandt	Verbrauch 0,1-n. NaOH	Entspricht Glycerin	Best. Menge Acetaldehyd	Entspricht Butylen- glykol
5,2 g Glycerin + 2 g Butylenglykol	5,2 cm ³	95,6%	19,3 mg	98,3%

Arbeitsvorschrift zur quantitativen Bestimmung von Glycerin und 2,3-Butylenglykol im Wein.

1. Trennung der Polyalkohole von den Zuckern: 10 cm³ des zu untersuchenden Weines werden mit 10 g Bleiacetat und 10 g festem Ätznatron versetzt und erhitzt. Darauf werden 100 cm³ Alkohol zugegeben und der entstandene Niederschlag durch ein Glasfilter abfiltriert. Das Filtrat wird im Vakuum auf 5 cm³ eingengt und hierauf mit 10 cm³ dest. Wasser versetzt.

2. Trennung der Polyalkohole von noch im Wein vorhandenen Reststoffen: Die Lösung von 15 cm³ wird während 1 Stunde mit überhitztem Wasserdampf von 320° in einem Ölbad von 140° destilliert.

3. Bestimmung des Glycerins: Das Destillat wird, wenn nötig, mit Natronlauge genau neutralisiert und hierauf während 3 Stunden mit einem Überschuss an reinem Kaliumperjodat auf der Schüttelmaschine geschüttelt. Hierauf wird vom überschüssigen Kaliumperjodat abfiltriert, mit wenig Wasser nachgewaschen und

ein aliquoter Teil mit 0,1-n. NaOH mit Methylrot als Indikator neutralisiert.

1 cm³ 0,1-n. NaOH entspricht 9,2 mg Glycerin.

4. Bestimmung des Gesamtaldehyds: Ein weiterer aliquoter Teil der Lösung (ca. $\frac{1}{4}$) wird mit 50 cm³ Natriumsulfitlösung (125 g Na₂SO₃/Liter) und einigen Tropfen Thymolphthalein versetzt und die entstandene Natronlauge mit 0,1-n. Salzsäure zurücktitriert. In einer Blindprobe wird die Alkalität der Sulfitlösung bestimmt und vom vorangehenden Resultat in Abzug gebracht. Die Ameisensäurehaltige Lösung muss vor der Sulfitbestimmung mit Natronlauge genau auf Thymolphthalein neutralisiert sein.

1 cm³ 0,1-n. HCl entspricht 2,9 mg - CHO.

5. Bestimmung des Formaldehyds: Ein dritter aliquoter Teil der Lösung wird in einer Blindprobe mit 0,5 cm³ 50-proz. Salpetersäure versetzt. Dann werden 30 cm³ 0,1-n. Silbernitrat zugegeben, der aus Silberjodat und -perjodat bestehende Niederschlag abfiltriert, mit wenig salpetersäurehaltigem Wasser gewaschen und der im Filtrat verbliebene Überschuss an Silbernitrat mit 0,1-n. Ammoniumrhodanid mit Eisen(III)-ammoniumalaun als Indikator zurücktitriert.

Für die eigentliche Bestimmung des Formaldehyds wird wiederum ein aliquoter Teil der Lösung mit 30 cm³ 0,1-n. Kaliumcyanid versetzt, dann mit 0,5 cm³ 50-proz. Salpetersäure angesäuert und mit 30 cm³ 0,1-n. Silbernitrat versetzt. Der Niederschlag wird abfiltriert und gewaschen. Das im Filtrat noch vorhandene Silbernitrat wird mit 0,1-n. Ammoniumrhodanid zurücktitriert. Es ist darauf zu achten, dass sowohl die Salpetersäure wie die Cyanidlösung chlorfrei sind. Am besten wird der Titer der Cyanidlösung nach *E. Müller*¹⁾ potentiometrisch bestimmt.

1 cm³ 0,1-n. KCN entspricht 2,9 mg - CHO resp. 3,0 mg CH₂O.

6. Berechnung des Gehaltes an 2,3-Butylenglykol: Zu diesem Zweck wird der erhaltene Formaldehydwert vom Gesamtaldehydwert abgezogen. Die verbleibende Menge -CHO entspricht dem gebildeten Acetaldehyd und kann auf 2,3-Butylenglykol umgerechnet werden.

1 g -CHO = 1,517 g CH₃CHO = 1,550 g 2,3-Butylenglykol.

Zusammenfassung.

Es wird gezeigt, dass sich ätzalkalisches Bleiacetat in alkoholischer Lösung zur quantitativen Fällung von Invertzucker neben Glycerin und 2,3-Butylenglykol eignet, während Calcium- und Bariumhydroxyd unter analogen Versuchsbedingungen den Zucker

¹⁾ Elektrometrische Massanalyse, S. 123 (1932).

unvollständig fällen und gleichzeitig grosse Mengen der Polyalkohole mitreissen.

Es werden die Bedingungen für die quantitative Entfernung des Glycerins und 2,3-Butylenglykols aus dem Filtrat durch Destillation mit Wasserdampf beschrieben.

Es wird gezeigt, dass sich die Perjodatmethode zur Bestimmung des Glycerins und Butylenglykols im Kondensat der Dampfdestillation eignet, wobei die gebildete Ameisensäure als Mass für das Glycerin, der gebildete Acetaldehyd als Mass für das Butylenglykol dient.

Laboratorium für anorganische Chemie
der Eidg. Techn. Hochschule, Zürich.

173. Spektroskopische Bestimmung der Anreicherung eines Chlorisotopen mit minimalen Mengen von Quecksilber(II)-chlorid (Sublimat)

von K. Wieland.

(6. IX. 43.)

Einleitung.

Seitdem *Clusius* und *Dickel*¹⁾ im Jahre 1939 die beiden Chlorisotopen mittels Thermodiffusion in grösseren Mengen praktisch vollständig trennen können, steht nun auch schwereres Chlor (37) und leichtes Chlor (35) für Versuchszwecke zur Verfügung. Bei Versuchen mit künstlich angereicherten Proben besteht häufig das Bedürfnis, die Anreicherung eines Isotopen in sehr kleinen Substanzmengen quantitativ nachzuweisen. Wenn das Mengenverhältnis der beiden Chlorisotopen sehr genau, d. h. auf mindestens $\pm 1\%$ genau bekannt sein muss, so kommen vor allem gravimetrische Methoden in Frage²⁾, bei denen jedoch relativ viel Substanz zur Verfügung stehen muss. So benötigen *Clusius* und *Dickel*, um mittels einer Schwebewage das Mengenverhältnis der beiden Chlorisotopen auf 1% genau zu ermitteln, 6—8 cm³ Chlorschwefelwasserstoff-Gas von Atmosphärendruck, das entspricht rund 12 mg Chlorsubstanz, eine an sich zwar sehr kleine Menge. Wenn jedoch das Mengenverhältnis der Chlorisotopen nur auf 5—10% genau bekannt sein muss, so kommen auch spektrographische Methoden in Betracht, die sehr viel weniger Chlorsubstanz erheischen.

¹⁾ K. *Clusius* und G. *Dickel*, Z. physikal. Ch. [B] **44**, 397 (1939).

²⁾ Die an sich sehr genaue, aber äusserst heikle massenspektrographische Methode dürfte für laufende Analysenuntersuchungen nicht in Betracht kommen.