

Verbrauchte Säure wird mit einem Heber, der bis auf den Boden des Zylinders C reicht, abgesaugt. Man verdünnt die Hälfte der abgeheberten Flüssigkeit mit rauchender Salzsäure, giesst die Mischung in den Apparat und entlüftet wie oben.

Soll während des Betriebs Marmor nachgefüllt werden, wenn die Säure noch gut ist, so schliesst man den Zylinder B luftdicht ab, was mit Hilfe des Glashahns H 4 und eines Quetschhahns an der Schlauchverbindung nach A leicht zu machen ist. Jetzt kann man den Gummistopfen vom Zylinder A abnehmen und die Marmorstückchen einwerfen, ohne dass die Säure hochsteigt.

Zusammenfassung.

Es wird ein Kohlendioxydentwickler für die Mikrostickstoffbestimmung nach *Dumas* beschrieben, der mit Marmor und Salzsäure beschickt wird. Er ist einfach in Form, Gebrauch und Bedienung, liefert schnell luftfreies Gas und bleibt beliebig lange betriebsbereit. Das Gerät ist auch sonst an Stelle der *Kipp*'schen Apparate verwendbar zur Entwicklung von Wasserstoff, Schwefelwasserstoff usw.

Hoffmann-La Roche Inc., Nutley, N.J., USA
und
Chemisches Institut der Universität Zürich,
Mikroanalytisches Laboratorium.

130. Beitrag zur Mikro-*Dumas*-Bestimmung des Stickstoffs in der Ausführungsform von *Zimmermann*

von G. Bussmann.

(9. III. 49.)

Die Stickstoffbestimmung nach *Dumas*, von *F. Pregl* als Mikrobestimmung ausgearbeitet¹⁾, erfreut sich verbreiteter Beliebtheit. Aber obgleich die Apparatur übersichtlich und ihre Bedienung einfach ist, so bestehen doch Fehlerquellen, die zumal dem Anfänger viel Mühe bereiten können. Am bekanntesten sind die Schwierigkeiten, welche die Verbrennungsgeschwindigkeit verursacht. Diese darf nach *Pregl* nicht grösser sein als 2 Blasen in 3 Sekunden, da das Gleichgewicht: $2 \text{ CO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2 \text{ CO}_2$ nach links verschoben wird, wenn die Gase die heisse Verbrennungsschicht zu rasch durchstreichen²⁾. Unter Umständen können aber auch Undichtigkeiten in der Apparatur Fehler verursachen: Während man die Substanz zersetzt, ist nämlich das Verbrennungsrohr gegen den Kohlendioxydentwickler abgeschlossen

¹⁾ *F. Pregl* und *H. Roth*, Quantitative organische Mikroanalyse, Wien, 5. Aufl., 1947, S. 85–106.

²⁾ *F. Boeck* und *K. Beaucourt*, Mikroch. 6, 69–81 (1928); *F. Halla*, Mikroch. 7, 202–207 (1929); *Pregl-Roth*, l. c., 4. Aufl., 1935, S. 84–86.

sen und gegen das Azotometer hin geöffnet; zugleich ist dieses bis oben mit Lauge vom spez. Gewicht 1,4 gefüllt, während das Niveaugefäss auf der Tischplatte liegt. Hierdurch steht die Apparatur unter einem beträchtlichen Minderdruck, und wo auch nur die geringste Undichtigkeit besteht — z. B. durch lockere Gummiverbindungen oder schlecht gefettete Schiffe, sogar durch Poren in der glühenden Glaswand — da werden messbare Mengen Luft eingesaugt.

Vor einigen Jahren schlug *W. Zimmermann*¹⁾ eine Änderung des *Pregl*-Verfahrens vor, welches die erstgenannte Fehlerquelle in idealer Weise ausschaltet. Er verbrennt die Substanz im beiderseits abgeschlossenen Rohr, lässt die Zunahme des Gasvolumens von einem besonderen, durch Quecksilber abgesperrten Gefäss aufnehmen und treibt den Stickstoff erst nach beendeter Verbrennung ins Azotometer hinüber. Früher war der schwierigste Teil der Bestimmung, bei welchem Unregelmässigkeiten in der Strömungsgeschwindigkeit unterlaufen konnten, das Vorrücken des beweglichen Brenners; heute kann dies von ungeübten Kräften oder vom Automaten besorgt werden²⁾. Auch den Kapillarhahn unten am Azotometer, der im Laufe der Verbrennung eingestellt werden musste, schaltet *Zimmermann* aus. Er reguliert den Gasstrom auf der rechten Seite der Apparatur mit einem Hahn zwischen Verbrennungsrohr und Kohlendioxydentwickler, und zwar vor Beginn der Verbrennung. Der Kapillarhahn wird während der Verbrennung geschlossen, bleibt aber die ganze Austreibungsperiode hindurch voll geöffnet, so dass die Apparatur solange unter dem Minderdruck des Azotometers steht.

Dies erhellt, dass durch Undichtigkeiten bedingte Fehler beim *Zimmermann*-Verfahren nicht vermieden werden. Um jeglichen Unterdruck im System zu umgehen, muss das Einstellen des Gasstroms nicht rechts vom Verbrennungsrohr, sondern am Kapillarhahn, der zum Azotometer führt, vorgenommen werden. Auch hat man so die austretenden Gasblasen unmittelbar vor Augen, was die Einstellung erleichtert. Um das Regulieren während der Verbrennung zu umgehen, verschliesst man das Rohr gegen das Azotometer durch Hochstellen des Niveaugefässes; dem Kapillarhahn hat man schon zuvor die gewünschte Stellung gegeben.

So ausgeführt, erreicht die *Mikro-Dumas*-Bestimmung ein Höchstmass von Sicherheit.

Arbeitsweise.

Man füllt das Verbrennungsrohr und verdrängt die Luft, wie von *Zimmermann* beschrieben. Die Mikroblasen werden sogleich auf die später erwünschte Geschwindigkeit eingestellt, und zwar mit dem zum Azotometer führenden Kapillarhahn, dessen Kücken

¹⁾ *W. Zimmermann*, *Mikroch.* **31**, 42—57 (1943).

²⁾ Ein weiterer Vorteil: Die Zersetzung der Substanz ist innert einer stets gleich langen Zeitspanne beendet; man kann daher bei sehr kleinen Stickstoffgehalten sehr grosse Einwaagen verbrennen, ohne die Dauer des Verbrennungsvorgangs zu verlängern.

mit der bekannten Kerbe¹⁾ versehen ist. Dann befestigt man das Niveaugefäss des Azotometers in der Höhe des oberen Azotometerhahns, wobei man zugleich den Schaum ablässt. Nun beginnt man mit dem Anheizen der Brenner, lässt jedoch den Hahn rechts vom Verbrennungsrohr noch offen, damit der Überdruck, der durch das Anheizen entsteht, in den Kohlendioxydentwickler entweichen kann. Dies erleichtert nachher das Austreiben und Verluste an Stickstoff sind nicht zu befürchten, denn die Substanz liegt an noch ungeheizter Stelle. Sind die Brenner heiss, so merkt man sich die Stellung der Quecksilberoberfläche am vorderen Druckausgleichgefäss, indem man an einem aufgeklebten Papierstreifen (Millimeterpapier) eine Marke anbringt. Dann schliesst man den Hahn zwischen Verbrennungsrohr und Kohlendioxydentwickler und verbrennt die Substanz, wie *Zimmermann* angibt.

Sobald die Substanz sich zersetzt, sinkt die Quecksilberoberfläche im vorderen Druckausgleichgefäss. Will man Überdruck vermeiden, so kann man das bewegliche Druckausgleichgefäss soweit senken, dass die Quecksilberoberfläche im beweglichen Gefäss nur wenig höher steht als in dem andern. Ist der bewegliche Brenner am Langbrenner angelangt, so befindet sich die glühende Zone über der Substanz; bei schwer verbrennlichen Stoffen glüht man nun vor Beginn des Austreibens noch einige Zeit aus, wenn nötig bis zu 20–30 Minuten lang, ohne Schaden für die Analyse.

Vor Beginn des Austreibens löscht man den beweglichen Brenner aus, hebt das bewegliche Druckausgleichgefäss bis auf die ursprüngliche Höhe und legt das Niveaugefäss des Azotometers auf die Tischplatte. Die Blasen treten in rascher Folge ins Azotometer aus, während der Quecksilberspiegel im vorderen Druckausgleichgefäss langsam auf seine Anfangshöhe ansteigt. Ist die Marke erreicht, so wird der Hahn zum Kohlendioxydentwickler geöffnet und das Austreiben des Stickstoffs beendet, wie bei *Zimmermann* beschrieben.

Bemerkungen.

Im folgenden sei noch auf ein paar Einzelheiten hingewiesen, die zum guten Gelingen der Stickstoffbestimmungen beitragen.

Temperatur des Langbrenners: Es muss sehr darauf geachtet werden, dass der Langbrenner richtig eingestellt ist. Zu starkes Heizen der Verbrennungsschicht kann noch immer Kohlenoxydbildung veranlassen, da der Stickstoff nach beendeter Verbrennung bei geheiztem Langbrenner ins Azotometer übergetrieben wird. Wir benutzen die elektrischen Öfen von Dr. *Hösl*²⁾, die vom Hersteller auf die erforderliche Temperatur eingestellt werden. Die elektrischen Brenner haben unter anderm auch den Vorteil, dass sie das Rohr von allen Seiten gleichmässig und kräftig durchheizen. Im mikrochemischen Kurs für die Studenten sind Gasbrenner nach *Pregl* in Betrieb, die mit Hilfe einiger Probebestimmungen auf die richtige Temperatur gebracht werden müssen.

Kohlendioxyd: Das Kohlendioxyd muss sehr rein sein, weil das vollständige Austreiben des Stickstoffs hier mehr Kohlendioxyd erfordert als bei dem klassischen *Pregl*-Verfahren. *Zimmermann* benutzt Trockeneis als Kohlendioxydquelle³⁾. Ein guter mit Marmor und Salzsäure betriebener Entwickler, der sich auch beim *Zimmermann*-Verfahren bewährt, ist der im vorstehenden Referat beschriebene Apparat⁴⁾.

Kupferoxyd: Um zu verhindern, dass Luft, die an der rauhen Oberfläche des Kupferoxyds haftet, in die Analyse eingeschleppt wird, glühen wir das Kupferoxyd nach dem Regenerieren⁵⁾ 10 Minuten lang im Kohlendioxydstrom aus, lassen es unter Kohlendioxyd abkühlen und verwahren es dann in verschlossenen Flaschen. Dieses Verfahren verdanke ich einer mündlichen Mitteilung von Herrn Dr. *Furter*.

1) *Pregl-Roth*, 1. c., 5. Aufl. 1947, S. 95.

2) Dr. *Hans Hösl*, Bischofszell, Kt. Thurgau.

3) *W. Zimmermann*, 1. c.

4) *M. F. Furter* und *G. Bussmann*, *Helv.* **32**, 993 (1949).

5) *Pregl-Roth*, 1. c., 5. Auflage, S. 93.

Schliffverbindungen: An Stelle des sog. Schnabels, der gerne zu Undichtigkeiten Anlass gibt, sind unsere Verbrennungsrohre mit einem Schliffkonus¹⁾ versehen, wie dies schon mehrfach im Schrifttum empfohlen wurde²⁾. Die Schliffhülse ist am Kapillarahnhahn, der zum Azotometer führt, angeschmolzen. Die Schliffverbindung wird mit Vakuumfett gedichtet und durch Stahlfedern zusammengehalten.

Einfülltrichter: Zum Einführen der mit Kupferoxyd gemischten Substanz hat sich ein zylindrischer Trichter mit langem Ansatzrohr bewährt. Der Durchmesser des zylindrischen Trichters beträgt 14 mm, das 4 mm weite Rohr ist 24 cm lang. Durch diesen Einfülltrichter kann man auch stark haftende Stoffe einführen, ohne dass etwas oben im Verbrennungsrohr hängen bleibt.

Zusammenfassung.

Es wird dargelegt, wie bei der Mikro-Dumas-Bestimmung des Stickstoffs in der Ausführungsform von *Zimmermann* ein durch allfällige Undichtigkeit der Apparatur bedingter Fehler vermieden werden kann: Die Einstellung des Kohlendioxidstroms muss links vom Verbrennungsrohr und nicht wie bei *Zimmermann* rechts davon vorgenommen werden. Ferner werden Einzelheiten besprochen, die zum guten Gelingen der Stickstoffbestimmung beitragen.

Zürich, Chemisches Institut der Universität,
Mikroanalytisches Laboratorium.

131. Über einige Umsetzungen von α -Keto- β -brom- γ -lactonen

von F. Fleck³⁾, A. Rossi³⁾ und H. Schinz.

(15. III. 49.)

A. Eigenschaften des α -Keto- β -brom- β -methyl- γ -lactons.

Das in einer früheren Abhandlung⁴⁾ kurz beschriebene α -Keto- β -brom- β -methyl- γ -lacton (III), welches man durch Anlagerung von Brom an α -Keto- β -methyl- γ -lacton bzw. seine Enolform (I)⁵⁾ oder

¹⁾ Normalschliff 7/10; solche Verbrennungsrohre sowie der Kapillarahnhahn mit passender Schliffhülse können unter der Bezeichnung „nach Dr. Furter“ bei der Firma *Karl Kirchner*, Bern, bezogen werden. — Normalschliffrohre aus Quarzglas sind erhältlich bei Glasbläser *Stefan Jannach*, Zürich-Oerlikon.

²⁾ Z. B.: *F. Govaert*, *Mikroch.* **9**, 338 (1931); *R. T. Milver* und *S. Sherman*, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.* **8**, 331 (1936).

³⁾ Vgl. die demnächst im Druck erscheinenden Dissertationen von *F. Fleck* und *A. Rossi*.

⁴⁾ *H. Schinz* und *M. Hinder*, *Helv.* **30**, 1354, 1363 (1947).

⁵⁾ In der Literatur finden sich folgende Angaben über Bromierungen enolisierter α -Keto- γ -lactone: *L. Wolff*, *A.* **317**, **4**, 17 (1901), bromierte α -Keto- γ -methyl- γ -carboxy- γ -lacton in Chloroform; *C. H. Nield*, *Am. Soc.* **67**, 1145 (1945), α -Keto- β -acetyl- γ -lacton in Wasser; *H. Gault*, *C. r.* **222**, 86, 294 (1946), α -Keto- β -carboxäthyl- γ -phenyl- γ -lacton und α -Keto- β -carboxäthyl- γ -trichlormethyl- γ -lacton in Wasser und in wässrigem Alkohol.