

Universitäts- und Landesbibliothek Tirol

Organisch-chemische Experimentierkunst

Weygand, Conrad

Leipzig, 1938

Dritter Teil. Chemische und physikalische Kennzeichnung

DRITTER TEIL

CHEMISCHE UND PHYSIKALISCHE KENNZEICHNUNG

A. CHEMISCHE ANALYSE

I. Qualitative Elementaranalyse

Die qualitative Untersuchung organischer Verbindungen auf die Elementarbestandteile beschränkt sich bei reinen Stoffen auf wenige Elemente. Sie zerfällt, wenn es sich um komplizierte natürliche oder künstliche Gemische handelt, in 2 Teile, die Ermittlung der eigentlich organisch gebundenen Elemente und die Untersuchung der Asche. Wir besprechen nur den 1. Teil und den Veraschungsvorgang, die Aschenanalyse selbst geschieht rein nach den Methoden der anorganischen Chemie.

1. Kohlenstoff und Wasserstoff

Die überwiegende Mehrzahl aller organischen Verbindungen ist entweder brennbar oder sie verkohlt beim Erhitzen, meist mit charakteristischem Geruch, empyreumatische Dämpfe. Aus der Art der Verbrennung mit blauer, leuchtender oder rußender Flamme, aus dem Auftreten von stark sauren Dämpfen, sogar aus dem besonderen Geruch der Verbrennungsprodukte vermag man unter Umständen bereits Schlüsse auf die chemische Natur zu ziehen.

Es ist selbstverständlich, daß man unbekannte Substanzen zunächst nur in minimalen Mengen unter Anlegung der Schutzbrille erhitzt, um sich und andere vor Unglücksfällen zu schützen.

Die bequemste Unterlage ist dabei ein Platintiegeldeckel, in Ermangelung dessen ein Stück Platinblech oder der Platinspatel, da man auf der Platinunterlage Unverbrennliches am leichtesten bemerkt. Der Platintiegel selbst kann beim Verschwelen halogen-, schwefel- und phosphorhaltiger Substanzen empfindlich geschädigt werden, was zwar auch für den Tiegeldeckel zutrifft, aber in Kauf genommen werden kann, weil es bei diesem auf Gewichtskonstanz beim Glühen nicht ankommen pflegt.

Wenn das Vorhandensein von Kohlenstoff auf diese Weise nicht einwandfrei festgestellt werden kann, und wenn ein besonderer Wasserstoffnachweis erwünscht ist, mischt man einige Milligramm der Probe mit feinkörnigem, carbonatfreiem gut ausgeglühtem, trockenem Kupferoxyd und bringt die Mischung (etwa 1 : 20) auf den Boden eines schmalen, schwer schmelzbaren Proberöhrchens. Bei Flüssigkeiten läßt man einen Tropfen vom Kupferoxyd aufsaugen. Dann gibt man über die Mischung noch etwa die doppelte Menge Kupferoxyd, versieht das Röhrchen

mit einem Gasableitungsrohr und läßt dieses in Barytwasser eintauchen. Erhitzt man nun mit der Bunsenflamme das Kupferoxyd von vorn her, bis die ganze Schicht durchgeglüht ist, so findet man, falls Wasserstoff anwesend war, einen feuchten Beschlag an den kälteren Teilen des Röhrchens; eine salzsäurelösliche Fällung von Bariumcarbonat in der Vorlage zeigt Kohlenstoff an.

F. Emich (Mikrochem. Prakt., München 1931, S. 102) beschreibt ein sehr elegantes Verfahren zum Nachweis des Kohlenstoffes mit einer Erfassungsgrenze von einigen Millionstel Milligrammen.

2. Stickstoff

Nach *Lassaigne* [Liebigs Ann. Chem. **48**, 367 (1843)] bringt man einige Milligramm Substanz auf den Boden eines schwer schmelzbaren, schmalen Röhrchens, gibt ein erbsengroßes, sauberes Stück Kalium (besser als Natrium) hinzu und erhitzt von oben her bis zur beginnenden Verdampfung des Kaliums. Das noch heiße Röhrchen läßt man (Schutzbrille, Abzugscheibe) durch Eintauchen in eine Schale mit etwa 20 ccm Wasser zerspringen, rührt nach dem Verschwinden des Kaliums gut um, wobei man Kohlenbrocken zerdrückt, und prüft in einigen Kubikzentimetern Filtrat auf Kaliumcyanid:

Zu der Lösung, die stark alkalisch sein muß, fügt man je 2 Tropfen verdünnte (etwa doppeltnormal) Ferrosulfat- und Ferrichloridlösung, läßt eine volle Minute lang kochen und säuert mit Salzsäure an. Je nach den Umständen tritt eine grünliche oder bläuliche Färbung auf, beim Stehen scheidet sich Berlinerblau in Flocken ab, falls die Substanz reichlich Stickstoff enthielt. Bleibt die Lösung reingelb, so ist kein Kaliumcyanid vorhanden, was aber keineswegs beweist, daß die Substanz selbst stickstofffrei war.

Bei sehr flüchtigen Substanzen zieht man das Röhrchen zur Spitze aus, schmilzt ab, bringt die Probe in den verjüngten Teil und erhitzt wieder von oben her, so daß die Dämpfe durch das geschmolzene Metall hindurchdringen müssen.

Häufig wird viel zu viel Ferro- und Ferrisalzlösung angewendet; wenn dabei die Basizität geschwächt wird, kann kein Ferrocyanid entstehen. Das Ferrichlorid ist im Grunde überflüssig, da sich beim Kochen mit Kalilauge immer eine ausreichende Menge von Ferrihydroxyd durch Oxydation bildet.

Die Probe von *Lassaigne* ist, wenn sie positiv ausfällt, stets absolut beweisend. Sie versagt häufig, wenn gleichzeitig Stickstoff und Schwefel vorhanden sind, weil sich dann statt Cyanid Kaliumrhodanid bildet, das als solches mit Salpetersäure und Ferrichlorid nachgewiesen werden kann. *O. Jakobsen* [Ber. dtsch. chem. Ges. **12**, 2317 (1879)] empfiehlt daher, der Substanzprobe das 4–5-fache Volumen Eisenpulver zuzumischen und im übrigen, nach dem Verschmelzen mit Kalium, wie oben zu verfahren. *E. Täuber* [Ber. dtsch. chem. Ges. **32**, 3150 (1899)] bemerkt aber, daß bei Gegenwart von Eisen schon mit dem Luftstickstoff Kaliumcyanid gebildet wird und findet, daß man nur in einer Wasserstoffatmosphäre vor diesem Fehler sicher ist. *C. Graebe* [Ber. dtsch. chem. Ges. **17**, 1178 (1884)] hatte schon früher angegeben, daß man mit einem mindestens zehnfachen Kaliumüberschuß bei 2 Minuten langem Glühen auskommt, und *Täuber* (a. a. O., S. 3154) findet diese Angaben bestätigt. *E. A. Kehr* [Ber. dtsch. chem. Ges. **35**, 2523 (1902)] empfiehlt das für leichtflüchtige Stoffe angegebene Verfahren (siehe oben) auch für gewisse Heterocyklen.

Nicht nachweisbar ist mit der Methode von *Lassaigne* der Stickstoff in Diazoverbindungen, man kann in solchen Fällen entweder zu Spezialreaktionen greifen oder aber eine quantitative Stickstoffbestimmung durchführen.

Der Nachweis von *Lassaigne* ist vielfach modifiziert worden. *R. Baker* und *Ch. Bärkenbus* [Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **29**, 135 (1937)] erneuern den Vorschlag von *V. Castellana* [Gazz. chim. ital. **34**, II, 359 (1904)], an Stelle von Kalium das Gemisch von Magnesium und Pottasche zu verwenden und geben folgende Ausführungsvorschrift: Man verreibt 2 Teile

trockenes Kaliumcarbonat innig mit 1 Teil Magnesiumpulver und hebt das lange brauchbar bleibende Präparat vor Feuchtigkeit geschützt auf. Zwei Tropfen der zu untersuchenden Flüssigkeit oder die entsprechende Menge fester Substanz bringt man, ohne die Wände zu benetzen, auf den Boden eines gewöhnlichen, 75 mm hohen Reagensglases, neigt dieses unter 30° gegen die Horizontale und läßt 0,2 g des K_2CO_3 -Mg-Gemisches so hineingleiten, daß die Masse 1 cm von der Substanz aus gerechnet, bis zu etwa 3 cm an die Mündung reicht, die Strecke beträgt also etwa 3 cm. Dann bringt man 2 Tropfen Äther auf die Mischung, um später die Luft zu verdrängen, damit kein Magnesiumnitrid gebildet werden kann, und verschließt das Rohr mit Glaswolle.

Nun erhitzt man in der Flamme von der Mündung her, bis die Masse ins Glühen gerät und destilliert anschließend sofort vom Boden her die Substanz über die Glühzone. Schließlich erhitzt man das ganze Rohr auf dunkle Rotglut, läßt danach vorsichtig in ein 20 cm Wasser enthaltendes, größeres Reagensglas fallen, schüttelt, um das Reaktionsgefäß zu zerbrechen und verfährt mit der erhaltenen Lösung wie oben beschrieben.

Um Stickstoff in minimalen Substanzmengen nachzuweisen, verfährt man nach *F. Emich* (a. a. O., S. 106).

3. Schwefel

Ein besonderer Nachweis erübrigt sich, wenn vorher nach *Lassaigne* auf Stickstoff geprüft wurde. Beim Ansäuern eines Teiles der erhaltenen alkalischen Lösung tritt bei reichlichen Schwefelmengen der Schwefelwasserstoffgeruch auf, im übrigen kann man mit dem Silberblech auf Hepar oder mit Nitroprussidnatriumlösung auf rotviolette Färbung untersuchen. Über die Komplikation bei gleichzeitiger Anwesenheit von Stickstoff und Schwefel s. oben.

Nach *Vohl* [Zeitschr. anal. Chem. 2, 442 (1863)] kann man zwischen sulfidischem Schwefel einerseits, Sulfat-, Sulfinsäure- oder Sulfonsäureschwefel andererseits mit folgendem Reagens unterscheiden: In die siedende Mischung von 1 Teil Wasser und 2 Teilen Glycerin trägt man frisch gefälltes Calciumhydroxyd bis zur Sättigung ein, fügt dann ebenfalls frisch gefälltes Bleihydroxyd oder Bleiglätte hinzu, kocht noch einige Minuten lang, läßt erkalten, gießt vom Bodensatz ab und hebt vor Kohlensäure geschützt auf. Substanzen, die zweiwertigen Schwefel in organischer Bindung enthalten, geben beim Kochen mit dem Reagens von *Vohl* dunkles Schwefelblei, Sulfonsäuren usw. dagegen nicht.

F. Emich (a. a. O., S. 107) empfiehlt folgenden Nachweis: Auf einem Platinblech werden einige γ angefeuchtete Substanz mit der 4–10-fachen Menge Soda-Chloratmischung (6 Teile Soda, 1 Teil Kaliumchlorat) gut vermengt. Dann erhitzt man mit einem Weingeistflämmchen (nicht Leuchtgasflamme!), bis keine Einwirkung mehr sichtbar ist. Man löst in Wasser und prüft mit Bariumchlorid auf Sulfat.

4. Halogene

Wenn die Probe auf Stickstoff nach *Lassaigne* und die Schwefelprobe negativ ausgefallen waren, so prüft man in einem Teil der alkalischen Lösung nach dem Ansäuern mit Salpetersäure auf Halogen. War die Stickstoffprobe positiv, so enthält die Lösung Cyanion und der Halogennachweis wäre umständlich. War nur Schwefel, aber kein Stickstoff vorhanden, so muß man den Schwefelwasserstoff aus der angesäuerten Lösung wegkochen bzw. vom gebildeten Schwefel wie üblich abfiltrieren.

Bei Gegenwart von Stickstoff glüht man eine neue Substanzprobe mit halogenfreiem Kalk (prüfen), löscht mit Wasser ab, löst in Salpetersäure und untersucht nach den Methoden der anorganischen Chemie. Da hierbei auch Calciumsulfid entstehen kann, wenn Schwefel vorhanden war, ist stets auf Schwefelwasserstoff zu prüfen und dieser vorher zu entfernen.

Leichtflüchtige Verbindungen werden mit Kalk gemischt auf den Boden eines schmalen Proberöhrchens gebracht, mit Kalk überschichtet und von oben her durchgeglüht.

Sehr empfindlich, fast überempfindlich, ist die bekannte Methode von *Beilstein* [Ber. dtsch. chem. Ges. **5**, 620 (1872)]. Man bringt in die Öse eines Platindrahtes etwas pulveriges Kupferoxyd, glüht in der Bunsenflamme gut aus, taucht in die Probe oder streut einige Körnchen darauf und bringt die Öse zunächst in den inneren, reduzierenden Kegel der Bunsenflamme, dann in den Flammensaum nahe am Ursprung. Zunächst verbrennt der Kohlenstoff, die Flamme wird leuchtend, dann tritt eine je nach der Halogenmenge verschieden lang anhaltende Blaugrünfärbung ein.

Die Probe wird vielfach mit einem Kupferdraht ausgeführt, was nicht empfohlen werden kann, da der Draht leicht abschmilzt, ehe er vollkommen durchgeglüht ist. An Stelle des kostbaren und schwierig zu reinigenden Platindrahtes nimmt man aber vorteilhaft ein Magnesiastäbchen.

Die *Beilstein*-Probe ist, wie gesagt, fast übermäßig empfindlich, es erfordert Übung, abzuschätzen, ob die Flammenfärbung etwa nur von spurenhafte Beimengungen herrührt; sogar Substanzen, die längere Zeit an salzsäurehaltiger Luft gestanden haben, können positive Reaktion zeigen. Außerdem können Täuschungen auftreten, wenn stickstoffhaltige Substanzen, namentlich Heterocyclen, wie vermutet wird, bei der thermischen Zersetzung Cyanid bilden, das ebenso wie Kupferhalogenid die Flamme grünblau färbt.

5. Phosphor und Arsen

Man schmilzt in einer Porzellanschale etwas Kalisalpeter und trägt ein Gemisch der Probe mit Soda und Kalisalpeter (1 : 1) portionsweise ein. Die erkaltete Masse wird in Wasser gelöst, mit Salzsäure angesäuert und nach den Methoden der anorganischen Chemie mit Schwefelwasserstoff auf Arsen geprüft, im Filtrat fällt man die Phosphorsäure mit Ammonmolybdat.

6. Veraschung

Da eine Anzahl von organischen Metallverbindungen unzersetzt flüchtig ist, kann man nicht darauf rechnen, im Rückstand einer auf dem Platinblech ausgeführten Veraschung sämtliche nichtorganischen Bestandteile zu finden. Am sichersten wäre es, die Substanz durch Erhitzen mit roter, rauchender Salpetersäure wie bei der Halogen- und Schwefelbestimmung nach *Carius* (S. 636) im Bombenrohr zu zerstören. Bei natürlichem, organischem Material kommt man indessen durch Erhitzen am Rückflußkühler mit Kaliumchlorat und konzentrierter Salzsäure, mit Eisessigchromsäure oder mit Schwefelchromsäure meistens zum Ziel.

II. Die Identifizierung von organischen Substanzen und ihr Nachweis in Gemischen

a) Identifizierung

Besteht die Vermutung, daß es sich bei einer zu untersuchenden Probe um eine einheitliche Substanz handelt, so wird jedenfalls die Elementarzusammensetzung ermittelt.

Vorher untersucht man das Verhalten einer minimalen Probe beim Erhitzen, um gegen Explosionen gesichert zu sein. Natürlich überzeugt man sich anfangs schon von der Reib- und Schlagunempfindlichkeit.

Aus dem dabei Beobachteten lassen sich bereits manche Schlüsse ziehen. Wasserstoffreiche aliphatische Substanzen verbrennen mit mehr oder weniger leuchtender Flamme, aromatische im allgemeinen mit rußender. Der beim Verschwelen auftretende Geruch sagt nur dem Geübten etwas Sicheres, immerhin wird der Caramelgeruch der Zucker, der süßlich-schwere der typischen Aromaten leicht erkannt. Für den Geübten sind natürlich auch Geruch und Geschmack der Ausgangssubstanz wichtige Kennzeichen, doch ist deren systematische Erfassung noch nicht gelungen.

Weiterhin prüft man, ob und bei welcher Temperatur die Substanz flüchtig ist, ob sie destilliert oder sublimiert. Über die Siedepunktsbestimmung mit kleinen Mengen vgl. S. 674. Die orientierende Schmelzpunktsbestimmung läßt sich dabei leicht mit der Siedepunktsbestimmung verbinden.

Kennt man die Elementarzusammensetzung, insbesondere auch die Natur der unverbrennlichen Anteile, das Verhalten beim Erhitzen an der Luft, Schmelzpunkt, Siedepunkt, oder weiß man, daß die Substanz unter Zersetzung schmilzt bzw. siedet, oder daß sie sublimiert, schließlich ob sie praktisch unschmelzbar ist, so geht man zur Behandlung mit Lösungsmitteln über. Diejenigen beiden Flüssigkeiten, deren Lösevermögen für organische Substanzen am weitesten auseinander liegt, sind Äther und Wasser.

Die Prüfung auf Löslichkeit führt man am besten in einem Schüttelreagensglas aus (vgl. S. 65, Abb. 75), um gleich im Anschluß daran Ausschüttelversuche vornehmen zu können. Substanzen, die sich in Wasser und Äther etwa gleich gut lösen, sind selten.

Liegen wässrige Lösungen vor, so prüft man mit Lackmus und behandelt dann sowohl im ursprünglichen Milieu wie nach dem Ansäuern oder Alkalisieren mit Äther. Ebenso verfährt man, wenn die Probe mit Wasser in Lösung geht. Ist sie dagegen in Äther löslich, so schüttelt man nacheinander mit Salzsäure und mit Natronlauge aus. Beim Zusammenbringen der Substanz mit Wasser achtet man auf etwa einsetzende Reaktionen und auftretende Wärmetönungen, dann prüft man im wässrigen Anteil auf Halogene.

Ist man über die Löslichkeitseigenschaften unterrichtet, ebenso über die saure, alkalische oder indifferente Natur der Substanz, so wird man, falls es sich um nur Kohlenstoff, Wasserstoff und etwa Sauerstoff enthaltende Stoffe handelt, bereits zu ziemlich sicheren Vermutungen über die Konstitution kommen können. Einen Sauerstoffgehalt von Flüssigkeiten erkennt man oft recht gut, wenn man eine Spur Jod in der Flüssigkeit oder bei tiefschmelzenden Stoffen in der Schmelze auflöst, sauerstoffhaltige Substanzen geben braune, sauerstofffreie, violette Lösungen. Man kann auch eine konzentrierte Lösung in Schwefelkohlenstoff oder Chloroform benutzen. Je nachdem, ob außerdem Halogene, Stickstoff, Schwefel oder Asche vorhanden waren, wird man weiterhin bedenken:

1. Weder in Äther noch in Wasser lösliche Substanzen können entweder schwerlösliche Salze sein oder ein sehr hohes Molekulargewicht haben. Es kann sich um Polysaccharide, um Eiweißstoffe, um künstliche Hochpolymere oder ähnliche Produkte handeln.

2. War Asche gefunden worden, so versucht man, mit Schwefelsäure oder schonender mit Phosphorsäure zu zerlegen. Eine Phosphorsäurelösung erhitzt

man bis zum Sieden, um auf flüchtige Carbonsäuren zu prüfen, wobei man sich natürlich vor Verwechselung mit Halogenwasserstoff hüten muß. Handelt es sich vermutlich um Salze organischer Basen mit anorganischen Säuren, so erwärmt man alkalisch zum Sieden und prüft im Destillat mit Lackmus.

3. War Stickstoff vorhanden, so kann dieser als Aminogruppe, als Nitroso- oder Nitrogruppe vorliegen, es kann sich um Hydrazine, um Oxime, Semicarbazone, um Säureamide, Nitrile, um Cyanate oder Isocyanate, um Harnstoffe um oder Heterocyclus handeln. Auf primäre Aminogruppen prüft man mit Alkali und Chloroform, ob Isonitrilgeruch auftritt. Primäre aromatische Aminogruppen werden diazotiert und mit R-Salz gekuppelt. Nitroverbindungen werden reduziert und dann als primäre Aminogruppen nachgewiesen.

4. Halogenhaltige Verbindungen können das Halogen als anorganischen Bestandteil enthalten, dann ist es leicht abzutrennen. Es kann mit Wasser zur Hydrolyse kommen, wie bei tertiären aliphatischen Halogeniden und Carbonsäurechloriden. Weiterhin kann Halogen mit wässrigem Alkali abspaltbar sein, es kann in wässrig-alkoholischer Lösung mit Silbernitrat reagieren oder schließlich gegen alle diese Angriffe beständig sein.

5. War Schwefel gefunden worden, so können kongosaure Sulfosäuren oder deren neutrale Salze vorliegen, aus denen die freien Sulfosäuren nicht ohne weiteres abzuscheiden sind. Schwefelwasserstoffderivate, wie Mercaptane, Thiophenole oder auch Rhodanide verraten sich durch den Geruch.

Nunmehr wird man bereits Klarheit darüber gewonnen haben, in welche der großen Gruppen die Substanz gehört:

Kohlenwasserstoffe, sauerstofffrei, neutral, wasserunlöslich.

Alkohole, sauerstoffhaltig, neutral, wechselnd löslich.

Carbonylverbindungen, sauerstoffhaltig, neutral, selten wasserlöslich.

Ester, sauerstoffhaltig, neutral, meist wasserunlöslich.

Carbonsäuren, sauerstoffhaltig, sauer, Löslichkeit wechselnd.

Phenole, schwach sauer, Eisenchloridreaktion.

Äther, sauerstoffhaltig, neutral, nicht wasserlöslich. Abweichend: Dioxan.

Um zwischen Alkoholen, Aldehyden, Ketonen, Estern und Äthern zu unterscheiden, prüft man auf Aldehyde mit fuchsinschweflicher Säure, auf Ketone mit dem *Legalschen* Ketonreagens: 0,5%iger Nitroprussidnatriumlösung, wobei nach dem Alkalischemachen intensive Farben auftreten. Äther erkennt man an der Indifferenz gegen Natrium, auf Ester prüft man durch Verseifung mit alkoholischem Kali und Freimachen der sauren Komponente.

Zwischen gesättigtem und ungesättigtem Charakter unterscheidet man mit sodaalkalischer Permanganatlösung oder auch mit Tetranitromethan, das mit ungesättigten Stoffen farbige Addukte liefert.

Danach ist die Zahl der nur C, H und O enthaltenden, noch in Frage kommenden Substanzen bereits so weit eingeschränkt, daß man bei Kenntnis von Siede- und Schmelzpunkt an die Ausführung von Spezialreaktionen denken kann.

Bei stickstoffhaltigen Substanzen wird man außer den oben schon angegebenen Grundreaktionen speziellere ausführen, um gegebenenfalls zwischen primären, sekundären und tertiären Aminen zu unterscheiden, wozu sich Benzol- oder Naphthalinsulfochlorid eignet; tertiäre Amine bleiben beim Schütteln mit Naphthalinsulfochlorid und überschüssigem Alkali unverändert, sekundäre geben alkaliunlösliche, neutrale Sulfonamide, primäre liefern alkalilösliche Amide. Nitrile werden beim Kochen mit starken Alkalien verseift und spalten Ammoniak

ab, Säureamide verhalten sich ähnlich. Harnstoffe sind meist schwer ätherlöslich und nicht basisch. Basische Substanzen, die außer der Salzbildung den Stickstoff nicht durch spezifische Reaktionen erkennen lassen, sind meist Heterocyklen.

Ist Halogen vorhanden, so wird man es, wenn das leicht gelingt, zu entfernen suchen und die halogenfreie Substanz auf saure, neutrale oder basische Reaktion prüfen. Mit den gewöhnlichen Mitteln schwer abspaltbares Halogen läßt sich vielfach glatt mit Magnesium in Reaktion bringen, nach dem Zerlegen der entstandenen Grignardverbindung mit Wasser erhält man die Stammverbindung.

Bei Anwesenheit von Schwefel ist die Zahl der Möglichkeiten schon von vornherein eingeschränkt. Ob die Rhodan- oder die Isothiocyangu Gruppe vorliegen kann, weiß man aus der Elementaranalyse (Stickstoffgehalt). Die Sulfogruppe bei aromatischen Verbindungen wird durch Alkalischmelze eliminiert. Sulfide sind schwer aufspaltbar, Disulfide lassen sich zu Mercaptanen reduzieren, der seltene heterocyclische Schwefel verrät sich durch seine allgemeine Indifferenz.

Treten Halogen und Stickstoff nebeneinander auf, und ist das Halogen nicht als Halogenwasserstoffsäure vorhanden, so muß die Substanz zwei reaktionsfähige Zentren enthalten. Je mehr Einzelelemente gleichzeitig im gleichen Molekül vorhanden sind, um so leichter pflegt die Identifizierung sich im allgemeinen zu gestalten.

Wer auf diese Art Identifizierungen vornehmen will, muß selbstverständlich eine genügende Stoffkenntnis mitbringen. Ohne diese nützt auch das am besten ausgearbeitete Identifizierungsschema nichts. Wegen der verschiedenen Spezial- und Gruppenreaktionen muß im übrigen auf die einschlägigen Handbücher verwiesen werden, vor allem auf *H. Meyer* (Analyse und Konstitutionsermittlung organischer Verbindungen; Berlin 1931), derselbe (Nachweis und Bestimmung organischer Verbindungen; Berlin 1933), *L. Rosenthaler* (Der Nachweis organischer Verbindungen; Stuttgart 1914), *R. Kempf* und *F. Kutterer* (Schmelzpunktstabellen zur organischen Molekular-Analyse; Braunschweig 1928).

Der Umfang dieser Spezialwerke zeigt allein, daß hier nur in größten Zügen ein Vorschlag für die erste Orientierung gegeben werden konnte.

Ist man zu einer bestimmten Vermutung über die Natur der vorliegenden Substanz gekommen, so muß man unterscheiden, ob ein Vergleichspräparat vorhanden ist, ob es bequem hergestellt werden kann oder ob das nicht der Fall ist.

Kann man Vergleiche anstellen, so kommt bei festen Substanzen in erster Linie die Mischprobe in Frage. Nachdem man sich am besten vorher überzeugt hat, daß bei Test und Probe die Schmelztemperatur gleich und der Schmelzvorgang ähnlich ist, mischt man gleiche Mengen im Achatmörser innig und bestimmt den Schmelzpunkt des Gemisches. Kann man dabei eine erhebliche Depression feststellen, so ist erwiesen, daß die beiden Substanzen verschieden sind, während das Ausbleiben der Depression noch nicht mit voller Sicherheit die Gleichheit beweist.

Ist die Substanz flüssig, so sollte man auf jeden Fall versuchen, sie durch Abkühlung zum Erstarren zu bringen, tiefe Schmelzpunkte sind nicht gerade häufig und geben wertvolle Hinweise. Der Vergleich der Siedepunkte, bzw. die Prüfung des Siedepunktes von Gemischen aus Probe und Test ist merkwürdigerweise wenig üblich, obwohl sie sich nach einer der auf S. 673 besprochenen Methoden leicht und bequem durchführen läßt und durchaus empfohlen werden kann.

Die Mischprobe versagt, wie oben schon erwähnt, gelegentlich, da es immerhin eine Anzahl von Substanzen gibt, die im Gemisch keine Depressionen geben, obwohl sie strukturverschieden sind. Wenn ein Polarisationsmikroskop zur Verfügung steht, insbesondere ein Heizmikroskop (vgl. S. 670), so kann man die Identifizierung in sehr bequemer und sicherer Weise damit durchführen, auf S. 591 ist dazu noch einiges Nähere gesagt.

b) Trennung

Für die Trennung von Gemischen organischer Substanzen haben *Staudinger* und *Frost* (Anleitung zur organischen qualitativen Analyse; Berlin 1929) ein Verfahren ausgearbeitet. Der Grundgedanke besteht darin, Flüchtigkeit und Löslichkeit der Stoffe zur Trennung auszunutzen. Wir geben das Wesentliche in großen Zügen wieder, unter Verzicht auf verwickelte Fälle.

Zunächst wird alles bei Atmosphärendruck unterhalb von 140° Siedende als leichtflüchtig (LF) bezeichnet, alles darüber Siedende als schwerflüchtig (SF). Die Bedeutung der 140°-Grenze liegt unter anderem darin, daß auf diese Weise stets das Lösungsmittel vom gelösten Stoff entfernt wird, weiter gibt es keine unterhalb von 140° siedende organische Substanz, die nicht entweder in Äther oder in Wasser löslich wäre, wodurch sich die folgenden Operationen vereinfachen. Außerdem finden sich in der ersten Gruppe des Schemas nur wenig saure und noch weniger basische Bestandteile. Nach der Löslichkeit bzw. Unlöslichkeit in Äther oder Wasser werden folgende Gruppen unterschieden:

I. Typisch homöopolare, ätherlösliche, wasserunlösliche Verbindungen: Kohlenwasserstoffe, Äther, Ester, Halogenide, ferner solche Hydroxyl-, Carbonyl-, Amino- usw. Verbindungen, bei denen die reaktiven Gruppen der Gesamtmasse nach hinter dem Moleküllumpf zurücktreten.

II. Verbindungen von Übergangscharakter, in Äther wie in Wasser löslich: Niedere Alkohole, Aldehyde, Ketone, Carbonsäuren, Nitrile u. a. m., bei denen eine polare Gruppe Bestandteil eines relativ kleinen Moleküls ist.

III. Typisch polare Verbindungen, in Wasser löslich, in Äther unlöslich: Polyalkohole, Oxyssäuren, Zucker, Polyamine u. a. m., daneben Alkalisalze und Hydrohalogenide vieler Basen.

IV. In Wasser und Äther unlösliche Verbindungen: Salze der Erdalkalien und der Schwermetalle, hochpolymere Naturstoffe, höhermolekulare Polyverbindungen, Derivate von Säureamiden, Sulfate und Phosphate organischer Basen.

V. Mit Wasser zersetzliche Verbindungen: Ameisensäureester, Säurechloride und Anhydride, tertiäre Halogenide, Isocyanate; nicht darunter zu verstehen hydrolysierbare Salze. Diese mit Wasser zersetzlichen Substanzen gehören meist an sich in die Gruppe I.

Durch Kombination der Löslichkeits- und Flüchtigkeitseigenschaften ergeben sich im ganzen 8 Untergruppen, nämlich die

leichtflüchtigen der Gruppen I, II und V, und die schwerflüchtigen der Gruppen I, II, III, IV und V.

Damit sich bei der anfänglichen Trennung in leicht- und schwerflüchtige nicht nachträgliche Umsetzungen vollziehen können, erhitzt man das Analysengemisch auf dem Wasserbade zunächst bei gewöhnlichem Druck, anschließend im Wasserstrahlvakuum bis gegen 60°. Mit der Temperaturgrenze wird man nicht gar zu ängstlich sein, günstig ist es, daß die Gegend von 140° bzw. 60° bei 15 mm eine Gegend seltener Siedepunkte darstellt. Jedenfalls wird man

sich darüber klar werden, ob nicht etwa eine fraktionierte Destillation vor allen anderen Trennungsoperationen die beste Maßregel sein wird.

Nach der Trennung von Leicht- und Schwerflüchtigem ermittelt man in beiden Teilen ohne Rücksicht darauf, ob sie einheitlich oder noch komplex sind, die Elementarzusammensetzung. Natürlich kann es im schwerflüchtigen Anteil zu einer nachträglichen Kristallausscheidung kommen, die man isoliert. Sie wird in den meisten Fällen aber nur partiell sein. Auf alle Fälle bestimmt man das Gewicht.

Zur Prüfung auf Löslichkeit schüttelt man kleine Mengen im Schüttelreagensglas einerseits mit Äther, andererseits mit Wasser. Nach dem Augenschein kann man nicht immer sicher urteilen, man bringt eine Marke an, überschichtet oder unterschichtet mit Wasser oder Äther und beobachtet, ob die Trennungsfläche sich von der Marke nach oben oder nach unten verschiebt. Kann man durch wiederholtes Ausschütteln eine Trennung erreichen, so zieht man die ätherischen Anteile ab, trocknet mit Natriumsulfat und destilliert für sich. Zur Herabsetzung der Löslichkeit in Wasser setzt man Salze zu. Bemerkt man beim Behandeln mit Wasser eine Wärmetönung, so werden meist zersetzliche Stoffe zugegen sein. Hat man auf diese Weise mit Wasser zerlegt, so prüft man anschließend durch Ausschütteln mit Äther.

Man erhält also eine Fraktion: LF I, leichtflüchtig, ätherlöslich. Sie kann keine Carbonsäuren enthalten, denn diese sind mit Wasser auszuschütteln. Von schwach sauren Substanzen kommen nur Mercaptane in Frage, die am Geruch erkannt werden. Basen können nicht vorhanden sein, da sie sämtlich wasserlöslich sind, Phenole sieden zu hoch, es bleiben also nur neutrale Bestandteile übrig, nämlich:

Aliphatische Ester, Acetale, Paraldehyd, Ketone mit mindestens vier C-Atomen, Äther, Alkohole C_4 und C_5 , Kohlenwasserstoffe, aliphatische Nitroverbindungen, Nitrite, Nitrate, Pyrrol, Halogenide, Schwefelkohlenstoff, Thiophen, Sulfide, Senföle.

Die Trennung wird unter Beachtung des oben zur Identifizierung Gesagten nicht mehr schwierig sein.

Die Fraktion LF II, in Äther und Wasser löslich, leichtflüchtig, wird jetzt im allgemeinen als wässrige Lösung vorliegen. Sie kann enthalten: Niedere Carbonsäuren, aliphatische Amine, Pyridin, niedere Aldehyde, Ketone, Alkohole und Nitrile. Reagiert die Fraktion sauer, so macht man alkalisch und destilliert die neutralen Bestandteile ab, anderenfalls macht man phosphorsauer und verfährt ebenso. Da bei der ersten Destillation je nachdem Amine oder Carbonsäuren mit den neutralen Bestandteilen übergegangen sein können, wiederholt man das Destillieren nochmals mit Säure oder Base. Die meisten hier auftretenden Neutralstoffe sind mit Wasserdampf flüchtig. Da man weiß, ob bei Atmosphärendruck über 100° Siedendes vorhanden ist, kann man auch noch mit Äther ausschütteln. Auch diese Fraktion wird unter Berücksichtigung der hier gerade sehr charakteristischen Geruchseigenschaften nicht mehr schwer zu bearbeiten sein.

Der schwerflüchtige Rest kann natürlich außerordentlich komplex sein. Die Prüfung auf Löslichkeit, bzw. auf Unlöslichkeit erfolgt sinngemäß wie oben. Im günstigsten Falle, wenn das Gemisch nur Bestandteile einer Gruppe enthält, wird man unterscheiden, ob Asche gefunden wurde, ob also Salze von Carbonsäuren oder Phenolate vorliegen können, oder ob man Salze organischer Basen vermutet. Das wird in den Gruppen SF I und SF II kaum vorkommen.

Die schwerflüchtigen, nur ätherlöslichen Stoffe der Gruppe SF I werden in der Hauptsache Kohlenwasserstoffe, Alkohole, Halogenide, Äther, Ester, Aldehyde und Ketone, Carbonsäuren, Phenole, Nitroverbindungen und Basen sein. Man wird die Ätherlösung erschöpfend mit Salzsäure und Natronlauge extrahieren, die Extrakte basisch oder sauer machen, wieder mit Äther ausziehen und damit schon eine sehr weitgehende Trennung erreicht haben.

Die schwerflüchtigen, in Äther sowohl wie in Wasser löslichen Bestandteile der Gruppe SF II können sein: Fettsäuren, Polyhydroxylverbindungen, Enole, Oxime, Säureamide, Aminosäuren, Aminophenole. Die Trennung wird man wieder durch Ausschütteln der vorliegenden ätherischen Lösung mit Säuren und Alkalien vorzunehmen suchen. Dabei wird es jetzt zweckmäßig sein, das Ausschütteln fraktioniert zu versuchen, etwa nacheinander mit Bicarbonat, mit Carbonat und mit Natronlauge zu behandeln, oder umgekehrt alkalische wässrige Lösungen durch Übersäuern, Abstumpfen mit Bicarbonat kohlensauer zu machen und dann mit Äther zu extrahieren. Hier wird man sehr vorteilhaft einen geeigneten Extraktionsapparat verwenden.

Die Gruppe SF III, schwerflüchtig, nur wasserlöslich, enthält neben rein organischen, aber mit polaren Gruppen versehenen Stoffen einen wesentlichen Teil der Salze. Die Angehörigen dieser Gruppe sind meist fest. In Form von Salzen können hier Stoffe vorkommen, die ihrem organischen Charakter nach zu LFI oder LFII gehören. Man wird also bei der weiteren Behandlung zunächst diese abtrennen können. Es ist aber nicht empfehlenswert, dabei allzu schematisch vorzugehen, weil die Gruppe leicht veränderliche und empfindliche Substanzen, wie Zucker, Oxyamine, Polyamine, enthalten kann. Der Trennungsgang würde etwa wie folgt aussehen: Man löst in Wasser, säuert an, versucht auszuäthern, macht danach vorsichtig alkalisch und äthert wieder aus.

Die Ätherauszüge werden sorgfältig neutralisiert und im Vakuum schonend eingedampft. Neutrale Bestandteile werden hier nicht vorliegen können. Die wässrige Lösung wird ebenfalls genau neutralisiert und im Vakuum verdampft. Je nach den Vermutungen und dem Ausfall der Elementaranalyse wird man nach Lösungsmitteln zur Trennung suchen, vielfach kommt man mit Alkohol von verschiedener Konzentration zum Ziel.

Die Gruppe SF IV enthält wiederum Salze, daneben aber auch solche Substanzen wie Cellulose, Stärke, Lignin, Kautschuk, Kohle, Harnsäure, Gallussäure, Oxyanthrachinone, Aminoanthrachinone und anderes mehr. Um die Salze zu zerlegen, kocht man mit verdünnter Natronlauge, wobei man organische Säuren als Natriumsalze, organische Basen in freier Form bekommt.

Der ganze Trennungsgang ist selbstverständlich nicht darauf zugeschnitten, daß damit Gemische mit einem Dutzend Einzelbestandteilen untersucht werden können. *Staudinger* gibt die maximale Komponentenzahl für seinen ausführlichen Gang mit 5 an. Ebenso ist es klar, daß ein Experimentator mit großer Stoffkenntnis das Schema weitgehend modifizieren kann.

e) Das Polarisationsmikroskop im organisch-chemischen Laboratorium

Die Nützlichkeit des Polarisationsmikroskopes ist anscheinend vielen organischen Chemikern noch immer nicht deutlich genug, die keine Gelegenheit hatten, das Instrument während ihrer Studienzeit genauer kennenzulernen. An dieser Stelle kann keine optisch-kristallographische Erläuterung der quantitativen Methoden gegeben werden. Wir verweisen auf die Anleitung zu

optischen Untersuchungen mit dem Polarisationsmikroskop von *Rinne-Berek* (Leipzig 1934) und auf die Mikroskopischen Methoden in der Mikrochemie von *L. Kofler*, *A. Kofler* und *A. Mayrhofer* (Wien und Leipzig 1936).

Aber schon die rein qualitative Beobachtung von Substanzen mit dem Polarisationsmikroskop leistet so zahlreiche Dienste, daß hier einige kurze Hinweise nicht fehlen dürfen.

Das Polarisationsmikroskop enthält die gleiche Optik wie jedes gewöhnliche Mikroskop, außerdem aber eine Einrichtung, um linear polarisiertes Licht herzustellen, und eine zweite, ihrem Wesen nach völlig gleiche, mit deren Hilfe das aus dem Objekt austretende, nunmehr im allgemeinen nicht mehr rein linear polarisierte, sondern gemischte Licht analysiert wird. Man nennt diese Einrichtungen Polarisator und Analysator; sie bestanden früher aus Kalkspatprismen besonderer optischer Konstruktion und können heute für chemische Bedürfnisse ohne weiteres durch die von *Leitz-Wetzlar* und *Zeiss-Jena* in den Handel gebrachten, billigeren Polarisationsfolien ersetzt werden, die sich nachträglich sehr bequem an jedes vorhandene gewöhnliche Mikroskop adaptieren lassen.

Der Polarisator wird zwischen Lichtquelle und Beleuchtungsapparat des Mikroskopes eingeschaltet; der Analysator ist entweder im Tubus zwischen Objektiv und Okular (Tubusanalysator) oder zwischen Okular und Auge (Aufsatzanalysator) angebracht. Seitdem die oben erwähnten, nur millimeterstarken Folien zur Verfügung stehen, hat die letztere Anordnung an Nachteilen verloren, sie ist allerdings für mikrophotographische Zwecke weniger praktisch, ermöglicht aber eine gegen früher wesentlich bessere Beobachtung, wenn vorhandene Instrumente nachträglich mit der Polarisierungseinrichtung versehen werden sollen. Die optisch beste Lösung ist der anastigmatische Tubusanalysator (*Leitz*), namentlich wenn er um 90° in seiner Achse gedreht werden kann.

Polarisator und Analysator haben beide bestimmte, ausgezeichnete Schwingungsrichtungen (vgl. dazu Abb. 257, S. 736); sind diese parallel zueinander, so erscheint das leere Gesichtsfeld maximal hell, bzw. nur durch die Eigenfarbe der Prismen oder Folien homogen getrübt. Stehen die Schwingungsrichtungen senkrecht aufeinander, so ist das leere Gesichtsfeld dunkel, und zwar bei Kalkspatprismen grau bis schwarz, je nach der Güte der sonstigen Optik. Bei Polarisationsfolien ist das leere Gesichtsfeld graublau oder purpurfarben, das hat jedoch keine praktische Bedeutung. Nach dem ersten Konstrukteur der Polarisationsprismen nennt man sie *Nicolsche* Prismen oder kurz *Nicols*, man spricht daher von parallelen (||) oder gekreuzten *Nicols* (+), um die beiden Extremstellungen zu bezeichnen, oder auch von Hellstellung und Dunkelstellung. Ändert man die Lage der Schwingungsrichtungen zueinander, so gelangt man von Hellstellung im Raume von 0 bis 2π über zunehmende Verdunkelung nach $\pi/2$ zur ersten vollen Dunkelstellung, bei π zur zweiten Hellstellung und von dort über die zweite Dunkelstellung bei $3/2\pi$ zur ersten Hellstellung zurück.

Bringt man zwischen gekreuzte *Nicols* ein optisch isotropes, durchsichtiges Material, wie spannungsfreies Glas oder einen kubischen Kristall (NaCl), so tritt keine sichtbare optische Veränderung auf, das gleiche gilt ebenso für alle anderen Stellungen.

Bringt man dagegen zwischen gekreuzte *Nicols* ein optisch anisotropes Material, also z. B. einen doppeltbrechenden Kristall oder auch eine gewachsene

Cellulosefaser, so tritt an dieser Stelle eine Aufhellung des Gesichtsfeldes ein, mit anderen Worten, man sieht das Objekt hell auf dunklem Feld in charakteristischen, meist bunten Farben aufleuchten. Die optische Erscheinung ist von der Lage des doppeltbrechenden Objekts zu den Nicols abhängig: dreht man den Mikroskopisch um 360° , so beobachtet man einen Wechsel der Farbtöne und der Helligkeit des Objekts. Wenn das Objekt optisch einheitlich, also etwa ein einzelner Kristall ist, so erscheint er dunkel immer dann, wenn seine eigene Anisotropieachse senkrecht zur Schwingungsrichtung eines der beiden Nicols liegt; es gibt also im Raume von 2π vier Dunkelstellungen. Je nachdem, ob in der Dunkelstellung eine Kristallkante parallel bzw. normal zur Schwingungsrichtung des Analysators liegt oder ob sie mit ihr einen Winkel bildet, spricht man von gerader oder schiefer Auslöschung. Man erkennt dies daran, daß im ersten Falle (gerade Auslöschung) eine Kante parallel zu den Ästen des Fadenkreuzes liegt, während im zweiten Falle (schiefe Auslöschung) die Parallelstellung mit der Dunkelstellung nicht zusammenfällt. Der Winkel, um den die Dunkelstellung von der Analysatorebene abweicht, heißt Auslöschungsschiefe. Bringt man in den bei eigentlichen Polarisationsmikroskopen dafür vorgesehenen Tubusschlitz ein optisch in bestimmter Weise orientiertes Gipsblättchen von richtiger Dicke, so erscheint das Gesichtsfeld bei gekreuzten Nicols hell, und zwar im sog. Rot 1. Ordnung. Dies erleichtert das Beobachten besonders dann, wenn sehr schwach doppeltbrechende Objekte vorliegen, das sind solche, deren maximale Aufhellung klein ist, so daß man die Strukturen schlecht erkennen kann.

Bereits mit Hilfe dieser allereinfachsten Vorrichtungen lassen sich an unzähligen organischen Substanzen die wertvollsten Feststellungen machen, von denen einige im folgenden kurz besprochen sein mögen.

1. Reinheitsprüfung

Ein einziger Blick auf eine unter dem Mikroskop liegende, minimale Substanzprobe gibt in vielen Fällen ein Bild von ihrer Einheitlichkeit. Dies ist wichtig, nicht nur wenn man grobe Gemische vermutet, deren Bestandteile sich oft geradezu auszählen lassen, sondern auch dann, wenn einheitliche Substanzen auf fremde Beimengungen, wie Filterfasern, Staub u. a. m., geprüft werden sollen.

Filterfasern erscheinen zwischen gekreuzten Nicols hell, und zwar regenbogenfarbig bunt, Staub ist undurchsichtig und wird im hellen Feld erkannt.

Bei der Schmelzpunktsbestimmung unter dem Mikroskop (vgl. S. 669) hat man einen unschätzbaren Vorteil vor der Capillare: verstäubt man nämlich die Substanz in dünner Schicht über das Gesichtsfeld, so beobachtet man oft nicht nur den summarischen Schmelzvorgang, sondern man findet an zufällig isolierten Partikeln der Gemengteile annähernd die Einzelschmelzpunkte der Komponenten und ist dann in der Lage, zweckmäßige Maßnahmen zu ihrer Entfernung zu treffen. Man prüft z. B. das Verhalten von Hauptbestandteil und Verunreinigung gegen Lösungsmittel unter dem Mikroskop und erhält so eine viel unmittelbare Anschauung von der vermutlichen Wirkung einer beabsichtigten Reinigungsoperation.

2. Kennzeichnung

Im Abschnitt Identifizierung (S. 585) wurde bereits auf die Möglichkeit hingewiesen, organische Substanzen mit der Mischprobe zu vergleichen,

Vielfach bequemer gelingt der Vergleich mit den kristallographischen Hilfsmitteln. Wer jemals die beim Erstarren einer Anzahl von beliebigen organischen Substanzen auftretenden Erscheinungen mit dem Polarisationsmikroskop verfolgt hat, wird sich darüber klar werden, daß schlechterdings keine einzige Eigenschaft so unvorstellbar viele und mannigfaltige, zunächst rein qualitative Merkmale bietet wie der Erstarrungsvorgang. Während aus Lösungen erhaltene, einzelne, Kristallindividuen der verschiedensten Substanzen sich zum Verwechseln ähnlich sind, sobald man sich auf einfache qualitative Merkmale beschränkt, und während nach der Ansicht von auf diesem Gebiet erfahrenen Spezialisten, wie z. B. A. Kofler (Mikroskopische Methoden in der Mikrochemie; Wien und Leipzig 1936, S. 60ff.), auch die Morphologie der durch Sublimation erhältlichen Kristallindividuen nicht im erwünschten Maße spezifisch zu sein pflegt, liegen die Verhältnisse bei erstarrenden Schmelzen glücklicherweise gänzlich anders. Vielleicht ist es gerade nur die anfangs verwirrende Fülle der Erscheinungen, die den Chemiker verhindert, sich dieser Erkennungsmittel zu bedienen, obwohl sie seit langer Zeit von verschiedener Seite empfohlen wurden. Daß die verhältnismäßig tiefen Schmelztemperaturen der meisten Kohlenstoffverbindungen der Methode entgegenkommen, ist ohne weiteres einleuchtend.

Wir unterscheiden bei der Beobachtung des Erstarrens einer Schmelze etwa folgende Merkmale:

a) Eigenschaften der Schmelze. Die Schmelze kann leichtflüssig oder zäh sein, was man beim Verschieben des Deckglases mit dem Glasfaden bemerkt. Sie kann bei Unterkühlung ohne äußere Einwirkung schnell zum Kristallisieren kommen oder im Extremfalle praktisch unbegrenzt unterkühlt bleiben, bzw. glasig fest werden.

b) Erscheinungen bei wäherender Kristallisation.

1. Die Kristallisation erfolgt von vielen oder von wenigen Zentren aus, Keimzahl. Die Keimzahl ist früher als eine spezifische Stoffkonstante angesehen worden, was sicher nicht im vermuteten Umfange zutrifft. Als charakteristisches Merkmal verliert sie jedoch kaum an Wert.

2. Die Kristallisation erfolgt mit hoher oder geringer Geschwindigkeit; Kristallisationsgeschwindigkeiten variieren innerhalb so weiter Grenzen, daß sie in den extremen Fällen fast unmeßbar schnell oder fast unmerklich langsam sein können. Die lineare Kristallisationsgeschwindigkeit ist außerdem ein ungemain empfindliches Reinheitskriterium, da alle denkbaren Beimengungen nur verzögernd wirken können.

3. Die Kristallisation erfolgt kristallmorphologisch und kristalloptisch in unerhört mannigfaltiger Weise, in Abhängigkeit von Temperatur, Reinheitsgrad und physikalischem Zustand der Schmelze, die als Tropfen oder als Ölfilm zwischen Objektträger und Deckglas vorliegen kann. Die Morphologie des Erstarrungsvorganges wird unten noch etwas näher beschrieben.

4. Die Schmelze bildet nur Kristallkeime einer einzigen Art oder aber es erscheinen von verschiedenen Keimen aus verschiedene polymorphe Modifikationen.

c) Erscheinungen am durchkristallisierten Objekt.

Die Bildung von Spaltrissen an bei höherer Temperatur erstarrten Objekten ist eine an sich triviale Erscheinung, wenig beachtet wird meist, daß dabei

wiederm die spezifischsten und charakteristischsten Besonderheiten vorkommen. Daß beim Abkühlen unter dem Mikroskop, aber auch beim längeren Lagern zahlreiche Substanzen nachträgliche Umwandlungen erfahren, die man nicht sicherer als im polarisierten Licht erkennt, ist ein weiteres Kennzeichen.

d) Erscheinungen beim Wiedererwärmen des Objektes.

1. Viele glasig fest gewordenen Stoffe erstarren während des Anwärmens, weil sich zwar Kristallisationskeime gebildet haben, die Kristallisationsgeschwindigkeit aber bei tiefen Temperaturen praktisch gleich Null war.

2. Zahlreiche erstarrte und auf Zimmertemperatur abgekühlte Objekte erfahren beim Wiedererwärmen bis zum Schmelzpunkt noch Umwandlungen. Der Grund dafür ist genau der gleiche wie oben: Es waren zwar Umwandlungszentren gebildet, die Umwandlungsgeschwindigkeit wird jedoch erst bei höheren Temperaturen, nicht erst noch dicht unterhalb des Schmelzpunktes merklich.

3. Zahlreiche Substanzen zeigen nach dem Erstarren, obwohl keine Zersetzung auftritt, tiefere Schmelzpunkte als vorher: Polymorphismus.

Über einige weitere Einzelheiten vgl. z. B. Ztschr. angew. Chem. **49**, 243 (1936).

III. Quantitative Elementaranalyse

Die quantitative Elementaranalyse bestimmt den Gehalt an Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Halogen, Schwefel und Phosphor einerseits, an unverbrennlichen metallischen Bestandteilen andererseits.

Das Prinzip der einzelnen Methoden hat sich seit langer Zeit nur wenig geändert. Es ist von den Verfahren zu verlangen, daß sie möglichst ganz allgemein anwendbar sind, also mit jeder irgendwie gearteten organischen Substanz gleichmäßig gute Resultate liefern, wenn sie im Laboratorium mit seinen ständig wechselnden Bedürfnissen brauchbar sein sollen. Dort, wo immer sich wiederholende Serienanalysen auszuführen sind, kann man selbstverständlich zu Modifikationen greifen, die gegenüber den Universalmethoden in diesem oder jenem Punkte einfacher und bequemer sind; im Untersuchungs- und Forschungslaboratorium ist aber entweder keine Zeit, eine Spezialmethode auszuarbeiten oder, wenn das doch geschieht, so erweist sich vielleicht, daß das aufgetretene Bedürfnis nur vorübergehender Natur war.

Beim gegenwärtigen Stand der Entwicklung müßte eine neue Methode nicht nur anders als eine schon bekannte und bewährte sein, sondern auch ganz erhebliche Vorteile bieten, ehe man sich entschließt, sie statt der erprobten einzuführen. Das ist nicht etwa so zu verstehen, daß Vf. dem gesunden Fortschritt irgendwie entgegen wäre, die Variationen und Neukonstruktionen haben aber in den Jahren, seitdem die organische Mikroelementaranalyse sich durchgesetzt hatte, einen Umfang angenommen, der dem Fernerstehenden den Anschein erwecken könnte, es sei nicht mehr modern, nach den bereits — man denke — volle zwanzig Jahre alten Verfahren zu arbeiten. Vf. hat sich an anderer Stelle mit dieser Situation auseinanderzusetzen versucht, hier wird man keine Synopsis der nun schon Dutzende von vorgeschlagenen Einzelmethoden zu finden erwarten.

Abgesehen von diesem mehr allgemeinen Bedürfnis nach einer gewissen Stabilität haben wir uns aber auch aus rein sachlichen Gründen nicht entschließen können, bestimmte Neuerungen aufzunehmen, und darüber soll noch einiges gesagt werden.

So verlockend es ist, die Verbrennung organischer Substanzen katalytisch zu besorgen, so viele Bedenken stehen dem, wenn man die Dinge nüchtern betrachtet, entgegen, wenigstens soweit es sich um Nickel- oder Edelmetallkatalysatoren handelt (vgl. dazu auch J. Lindner, Mikro-maßanalytische Bestimmung des Kohlenstoffes und Wasserstoffes mit grundlegender Behandlung der Fehlerquellen in der Elementaranalyse; Berlin 1935, S. 122 ff.). Es hat sich gezeigt, daß man immer wieder auf Katalysatorengeifte stößt, welche durch die Substanzen selbst eingeschleppt werden. Sicherer ist es auf alle Fälle, Oxydationen mit den nie versagenden chemischen Mitteln vorzunehmen. So haben wir die an sich so elegante Methode, bei der Halogen- und Schwefelbestimmung mit Platinkontakten zu verbrennen, schließlich ganz verlassen zugunsten der Oxydation mit Salpetersäure im verschlossenen Rohr, die, was die reine

Arbeitszeit anlangt, sogar noch erheblich günstiger dasteht. Wir beurteilen die Leistung einer Analysenmethode überhaupt nicht danach, ob das Resultat zwei oder 24 Stunden nach dem Eingange der Analysensubstanz fertig vorliegt, sondern danach, wieviel Arbeitsaufwand im ganzen erforderlich ist. Ein anderer Gesichtspunkt ist der, wie es mit den nötigen vorbereitenden Arbeiten steht. Gewiß kann es eine Methode empfehlen, wenn sie sich sozusagen über Nacht improvisieren läßt. Auf lange Sicht ist es jedoch vorteilhafter, auch etwa umständlichere Vorbereitungen in Kauf zu nehmen, wenn man dann unter Umständen für ein Jahr oder länger sicher ist, jederzeit das nötige Material an der Hand zu haben. Damit sind natürlich nur die wenigen, immer wiederkehrenden elementaranalytischen Verfahren der organischen Chemie gemeint.

Organische Elementaranalysen können selbstredend nicht von ungeschulten Arbeitskräften ausgeführt werden. Unter dauernder Kontrolle eines ausgebildeten Chemikers kann aber ein begabter Laborant die nötige Fertigkeit erreichen, wie sich an vielen Stellen gezeigt hat. Auch auf dieses einmal vorhandene Bedürfnis muß bei der Beurteilung einer Methode in vernünftigen Grenzen Rücksicht genommen werden.

Im voraus soll ferner betont werden, daß gerade bei den modernen Methoden der organischen Elementaranalyse eine wirksame und zuverlässige Kontrolle nicht in dem Maße wie früher aus der Übereinstimmung mehrerer Bestimmungen mit der gleichen Substanz hergeleitet werden darf. Die Kontrolle erfolgt grundsätzlich durch Testanalysen mit bekannten Substanzen von tunlich ähnlichem Bau.

Über die bei quantitativen organisch-chemischen Arbeiten einzusetzenden Mengen kann heute kein Zweifel mehr sein. Die sogenannte „Makroanalyse“ ist historisch geworden und wird hier nicht mehr berücksichtigt. Die Technik hat in Spezialfällen andere Bedürfnisse, das wissenschaftliche Laboratorium arbeitet mit Proben von einigen Zentigrammen nach dem Zentigrammverfahren, oder mit Milligrammen, also mikroanalytisch. Zentigrammverfahren und Mikroanalyse sind sich nicht wesensfremd. Sowohl im Laboratorium der Technischen Hochschule zu München als auch im hiesigen sind unabhängig voneinander die Methoden der Mikroanalyse von *Pregl* in so ähnlicher Weise den Zentigrammengen angepaßt worden, daß man vermuten möchte, hier endgültige Formen für den Laboratoriumsgebrauch vor sich zu haben, die verbessert aber nicht mehr wesentlich umgestaltet werden können.

Diese Lage erleichtert die Darstellung, wir behandeln die beiden Ausführungsformen der Methodik bei den einzelnen Bestimmungen gemeinsam, was auch dadurch gegeben erscheint, daß hier die Mikroanalyse die Grundlage bildet.

Der mächtige Antrieb, den *Fritz Pregl* auf die seinerzeit fast erstarrte organisch-analytische Kunst ausgeübt hat, wirkt heute noch fort. Die Zahl der zum Teil bemerkenswerten, zum Teil interessanten Vorschläge zur Verbesserung der Originalmethoden ist sehr groß, es ist viel wichtiges Neues hinzugekommen, und die Besprechung der Materie in ihrer ganzen Ausdehnung müßte den Rahmen dieses Buches sprengen. Wir schildern daher im folgenden hauptsächlich diejenigen Arbeitsmethoden, welche im hiesigen Laboratorium in Unterricht und Forschung erprobt sind, ohne daß diese Auswahl eine Kritik an anderen, ebenso brauchbaren bedeuten soll.

1. Waagen und Wägen

Die moderne analytische Waage für das organische Laboratorium muß die Festlegung der fünften Dezimalstelle, also der hundertstel Milligramme, auf ± 2 Einheiten gestatten. Die Schwierigkeit liegt weder im Anschaffungspreis

noch in der Aufstellung, sondern allein in der sachgemäßen Behandlung, die jeder organische Chemiker beherrschen sollte.

Für die gewöhnliche und die Mikro-Elementaranalyse kommen nur Hebelwaagen in Frage; die Konstruktion ist bei beiden Typen identisch, auch die Behandlung unterscheidet sich nur in so wenigen Punkten, daß beide zusammen besprochen werden können.

Vf. ist auch heute noch nicht von seiner verschiedentlich ausgesprochenen Überzeugung abgekommen, daß Instrumente für feine Wägungen um so besser arbeiten, je einfacher ihre Konstruktion ist, und daß verwickelte Bauelemente niemals die äußerste Sorgfalt bei der Herstellung zu ersetzen vermögen. Im übrigen spielen kleine Variationen der Ausführung, durch welche sich die Modelle der bewährten Werkstätten voneinander unterscheiden, keine Rolle.

Wegen der allgemeinen Theorie des Wägens mit der Hebelwaage, wegen der unter Umständen anzubringenden Korrekturen zur Reduktion auf den luftleeren Raum, der Nachrechnung von Gewichtssätzen usw. kann auf analytische Spezialwerke verwiesen werden. Die Korrekturen für Vakuumgewichte sind in *Küster-Thiel* (Erläuterungen zu Tabelle 12 und 12a) zu finden.

Über die Ablesung der Waage ist folgendes zu sagen: Das Verfahren, mit dem Reiter auf dem Balkenlineal durch Probieren diejenige Stelle herauszusuchen, auf der die Zunge am gleichmäßigsten nach rechts und links ausschlägt, ist vielleicht unausrottbar, es verdient aber nicht, als eine analytische Hantierung bezeichnet zu werden. Bei modernen Analysenwaagen muß man sich übrigens auf alle Fälle der Schwingungsmethode bedienen, wenn die fünfte Stelle gebraucht wird.

Die Schwingungsmethode wird bei älteren guten Modellen folgendermaßen ausgeführt: Man ermittelt bei unbelasteter Waage, am besten immer links beginnend, die Umkehrpunkte des Zeigers vor der Skala, wobei die Zehntelteilstriche geschätzt werden, wie man es von der Bürette gewohnt ist. Man nimmt je nach der Dämpfung der Waage links 2 oder 3, rechts 1 oder 2 Ablesungen vor, zieht aus den linken und rechten getrennt das Mittel und bezeichnet die Differenz als Ausschlag. Durch Halbieren des Ausschlagwertes erhält man den Nullpunkt, d. h. die Stelle, vor der der Zeiger — theoretisch — zur Ruhe kommen müßte. Es ist aber viel bequemer, immer mit dem Ausschlag selbst zu rechnen. Um die Rechnung ein für allemal zu vereinfachen, setzt man von der Mitte aus jeden Skalenteil = 10 Einheiten. Bei modernen, kurzarmigen Analysenwaagen genügen ausnahmslos drei Ablesungen. Sie mögen links 57 und 55 Einheiten betragen haben (Umkehrpunkt also zwischen dem 6. und 5. Strich), rechts 42. Der Ausschlag beträgt also 14 links oder - 14. Es wäre beiläufig kaum praktisch, eine solche geringe Abweichung vom Skalenmittelpunkt mit der Nullpunktsregulierung ausgleichen zu wollen. Waagen, die zur Freude ihrer unkritischen Besitzer in nicht temperaturkonstanten Räumen „den Nullpunkt konstant halten“, pflegen sich nicht durch besondere Empfindlichkeit auszuzeichnen und verdienen den Ehrentitel „analytisch“ nicht.

Nun setzt man den Reiter auf diejenige Stelle des Balkens, die einer Mehrbelastung von 1 mg entspricht als um $\frac{1}{10}$ des Abstandes zum Aufhängepunkt der rechten Schale vom Balkenmittelpunkt entfernt, und beobachtet von neuem den jetzt veränderten Ausschlag. Dieser betrug bei einer seit Jahren im Gebrauch befindlichen Waage des hiesigen Institutes 102 links oder - 102. Eine Belastungsänderung um 1 mg ändert also den Ausschlag um 88 Einheiten, oder eine Änderung um eine Einheit im Ausschlag entspricht einem Gewicht von 0,011 mg. Diese Empfindlichkeitsbestimmung führt man für verschiedene Belastungen, etwa mit 5, 10 und 20 g auf beiden Schalen, durch und befestigt eine Zusammenstellung der gefundenen Werte am Waagekasten. Die Empfindlichkeitsabnahme bei steigender Belastung ist nur bei älteren, langarmigen Waagen groß; die Analysenmethodik bringt es übrigens mit sich, daß im Maße, wie die zu wägenden Gefäße schwerer werden, fast immer auch die notwendige Wägenauigkeit herabsinkt. Die Rechnung im Einzelfall ergibt sich zwar von selbst, doch findet man weiter unten noch einige Beispiele.

Neuere Modelle — wir nennen die sog. analytische Schnellwaage von *Kuhlmann* — sind meist so gebaut, daß die Empfindlichkeit über den zulässigen Be-

lastungsspielraum merklich konstant ist, ihre Änderung jedenfalls vernachlässigt werden kann. Wird nun, wie bei dem genannten Modell, die Empfindlichkeit so einreguliert, daß einer Belastungsänderung von 1 mg nicht wie oben 88 Einheiten, sondern gerade 100 entsprechen, so ist man der nachträglichen Ausrechnung überhoben und liest mit dem Ausschlag direkt das Übergewicht in hundertstel Milligrammen ab. Weiterhin hat sich, wie übrigens zu erwarten war, herausgestellt, daß die Waagschwingungen bei einer gewissen, minimalen Amplitude am besten definiert sind. Die solchen kleinen Amplituden entsprechenden Skalen können zwar mit unbewaffnetem Auge nicht mehr abgelesen werden, bedürfen also einer Lupen- oder Hohlspiegelvergrößerung, man hat aber, abgesehen von der erheblichen Empfindlichkeitssteigerung, dabei den Vorteil, daß die Dämpfung sich ihrerseits erheblich verringert. Infolgedessen liest man ohne jeden merklichen Fehler bei solchen Instrumenten nur noch einen linken und einen rechten Umkehrpunkt ab und findet als Differenz ohne Zwischenrechnung sofort den Ausschlag. Eine weitere, ungemein empfehlenswerte Änderung besteht darin, bei analytischen Waagen einen Reiter vom zehnfachen Gewicht des üblichen zu verwenden. Damit werden, wie ohne weiteres einleuchtet, die Zentigrammgewichte entbehrlich, allerdings muß, wenn man Hundertstelmilligramme bestimmen will, der Reitersitz mit einer sehr großen Genauigkeit definiert sein. Das führt einmal dazu, nicht, wie bei älteren Modellen üblich und wegen der damaligen Balkenlänge tunlich, nur die Hälfte des Balkens, sondern die ganze Entfernung zwischen den beiden Schalen-Aufhängungspunkten als Laufstrecke zu verwenden, und zweitens dazu, diese Strecke von etwa 13 cm mit 100 sehr exakten Kerben zu versehen. Bei einem Kerbenabstand von 1,3 mm ist der Reitersitz dann gut auf 1% zu definieren, was mit der Genauigkeit der Ausschlagsfestlegung zusammenfällt. Solche Waagen erhalten natürlich einen Reiter vom halben Gewicht des früher üblichen, 5 bzw. 50 mg, und sind „unbelastet“, wenn der Reiter in der äußersten linken, der 0-Kerbe hängt.

Erhält nun die Skala solche Abmessungen wie oben geschildert, so vollzieht sich die Wägung folgendermaßen:

1. Ausschlagsbestimmung, wobei man die ersten 2 bis 3 Umkehrpunkte vernachlässigt: 14 links.
2. Aufsetzen des Wägegutes (links), der ganzen und der Dezigramme (rechts): 5,4 g.
3. Aufsuchen der richtigen Kerbe mit dem Reiter: 5,468 g.
4. Ausschlagsbestimmung: 22 rechts.

Da die rechte, die Gewichte tragende Schale nunmehr noch leichter ist als die linke, muß das mit Gewichtstücken und Reiter ermittelte Gewicht von 5,468 g um die zwischen 14 links und 22 rechts liegende Strecke in Skaleneinheiten = Hundertstelmilligrammen, also um 36 Einheiten vermehrt werden. Die Wägung ergab:

5,46836 g.

Hätte die Ausschlagsbestimmung dagegen 22 links ergeben, so würde die rechte Schale die schwerere gewesen sein, das Gewicht hätte um 8 Einheiten vermindert werden müssen und das Resultat würde lauten:

5,46792 g.

Das Aufsuchen der richtigen Kerbe soll planmäßig geschehen, nicht nur um der Eleganz des Arbeitens willen, sondern ebenso sehr, um die Dauer der Wägung möglichst abzukürzen, was immer zweckmäßig ist und beim Arbeiten

mit der Mikrowaage zur Notwendigkeit wird; schließlich, um die Waage zu schonen, deren kostbare Schneiden eine durch den Gebrauch selbst begrenzte Lebensdauer haben. Der häufigste dabei zu beobachtende Fehler liegt darin, daß man viel zu früh die richtige Stellung erraten zu können meint und daß daher anfangs viel zu kleine Korrekturen gegeben werden. Hebt man zunächst einfach den Reiter aus der 0-Kerbe, ohne ihn wieder einzusetzen, so spart man schon zwei Handgriffe. Je nachdem wird man ihn nun (ohne sich darum zu kümmern, ob die betreffende Kerbe wirklich genau erreicht wird) erstmalig wieder bei 25 oder bei 75 einsetzen. War 25 am Platze, so folgt etwa 13, dann 19 und nun ist man, nach insgesamt nur viermaligem Auslösen häufig schon so weit, aus der Art des Schwingens mit großer Wahrscheinlichkeit die richtige Stellung vermuten und statt, wie schematisch folgen würde, etwa 16 jetzt 14 oder 15 wählen zu können. Aus dem nicht ohne Absicht etwas breit Vorgetragenen folgt, daß man bei Häufung sämtlicher ungünstigen Zufälle spätestens beim fünften Einsetzen die günstigste Stellung erreicht haben muß.

Vf. kann es nicht unterlassen, danach erneut die Frage zu stellen, ob der durch die Verwendung einer Dämpfungseinrichtung [vgl. jedoch *M. Furter*, *Mikrochemie* **18**, 1 (1935)] nun noch mögliche minimale Zeitgewinn beim Wägen nicht etwa durch die mit einer solchen Einrichtung unweigerlich verknüpfte größere Anfälligkeit des schwingenden Systems gegen Störungen zu teuer bezahlt wird — gar nicht davon zu reden, daß das Abmontieren und Wiederjustieren der Dämpfungstöpsel immer eine mühsame Arbeit ist. Das läßt sich aber einmal nicht umgehen, wenn eine feine Waage gründlich gesäubert werden soll, wie bei der Schilderung der Waagenpflege bald klar werden wird.

Die Wägemethodik bei der mikrochemische Waage (Abb. 164) unterscheidet sich von der eben besprochenen prinzipiell nur in einem einzigen Punkte: Statt des 50 mg-Reiters wird ein 5 mg-Reiter verwendet, am Ausschlag vor der Skala werden also nicht mehr die vierte und fünfte, sondern die fünfte und sechste Dezimalstelle abgelesen, d. h., die Skaleneinheit ist das Tausendstelmilligramm, das Mikrogramm, μg , oder nach der mikroanalytischen Tradition das γ . Die entsprechende Empfindlichkeitssteigerung wird durch eine Verkleinerung der Abmessungen (Länge des Waagebalkens ~ 7 cm), die damit verbundene Herabsetzung der schwingenden Masse und durch die noch stärkere Vergrößerung der Skala erreicht.

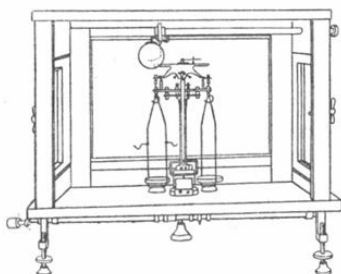


Abb. 164. Mikrochemische Waage von Kuhlmann

Es wären also nunmehr wieder die Zentigrammstücke des Gewichtssatzes aufzusetzen — in der mikroanalytischen Praxis wird aber so gut wie nicht mehr mit Gewichtsstücken, sondern hauptsächlich mit Taragefäßen und -stücken gearbeitet, denn die vorkommenden Gewichtsänderungen betragen selten mehr als 20 mg, sie bleiben meistens im Bereich der vom Reiter erfaßten 10-mg-Spanne. Wir beschließen diese Betrachtungen mit dem Beispiel einer mikrochemischen Wägung:

Der Ausschlag der unbelasteten Waage (5-mg-Reiter in der 0-Kerbe) betrug — 5. Das Platinschiffchen ist mit der Tara und einer Reiterstellung von 2,7 kompensiert, der Ausschlag beträgt jetzt + 43. Man zählt (in Gedanken) die Kerben des Waagebalkens jetzt nicht von 1 bis 100, sondern von 1,0 bis 10,0, weil das Resultat nicht mehr in Gramm, sondern in Milligrammen angegeben wird und damit das Komma an die richtige Stelle kommt. — Das Gewicht des Platinschiffchens beträgt also Tara + 2,748 mg.

Würde man den Reiter statt bei 2,7 bei 2,8 abgesetzt haben, so betrüge der Ausschlag — 57, was an sich zum gleichen Resultat führt und in diesem speziellen Falle völlig unbedenklich wäre. Eine nähere Überlegung führt aber zu der Einsicht, daß man bestrebt sein muß,

das kleinere von zwei im Skalenbereiche möglichen Über- bzw. Untergewichten zu benutzen, also unter Umständen den Reiter noch in die Nachbarkerbe einzuhängen, auch wenn schon eine Ablesung möglich wäre. Das liegt daran, daß die Empfindlichkeit der mikrochemischen Waage doch nicht mehr so exakt definiert und unveränderlich ist wie die um zehnmals geringere der feinen Analysenwaage. Man läßt daher bei der Empfindlichkeitsregulierung, die sich manchmal nötig macht, und bei ihrer Nachprüfung eine Toleranz von $\pm 3 \gamma = \pm 3$ Skaleneinheiten auf 100 zu; rechnet man aber niemals mit größeren Über- oder Untergewichten als 50 γ , so reduziert sich der denkbare Fehler auf $\pm 1,5 \gamma$, er fällt auf diese Weise mit den sonstigen Unsicherheiten zusammen in die gleiche Ordnung.

Die reproduzierbare Genauigkeit einer mikrochemischen Wägung kann unter den üblichen, gleich zu besprechenden Vorsichtsmaßnahmen daher je nach dem Geschick des Experimentators zu 2–3 γ angesetzt werden, völlig entsprechend der normalen Einwaage von 3–5 mg.

Die folgende kleine Tabelle gibt einen Überblick über die vorkommenden Kombinationen bei der Ausschlags- und Übergewichtsermittlung; besser als mit abstrakten Rechenregeln macht man sich die Verhältnisse dadurch anschaulich, daß man im Gedankenexperiment die Amplitude des Zeigers so weit vergrößert, bis ein Umkehrpunkt auf ± 0 fällt. Zum Beispiel sei der linke Umkehrpunkt – 87, der rechte – 43, beide liegen links von der Mitte; vergrößert man die Amplitude in Gedanken, bis der rechte Umkehrpunkt auf 0 fällt, so sieht man sofort ein, daß der (natürlich unerlaubte) Ausschlag – 130 oder 130 links ist.

Ermittlung des Ausschlages			Ermittlung des Übergewichtes		Übergewicht
linker	rechter	Ausschlag	Ausschlag der Waage		
Umkehrpunkt			unbelastet	belastet	
— 5	+ 15	+ 10	+ 20	+ 55	+ 35
+ 5	+ 15	+ 20	— 20	+ 55	+ 75
— 15	— 5	— 20	+ 20	— 55	— 75
			— 20	— 55	— 35
			+ 55	+ 20	— 35
			— 55	+ 20	+ 75
			+ 55	— 20	— 75
			— 55	— 20	+ 35

2. Die Aufstellung, Behandlung und Pflege der Waagen

Das Wägezimmer soll nach Norden liegen, weder chemischen Einflüssen noch grober mechanischer Erschütterung ausgesetzt sein und möglichst direkt mit dem Verbrennungsraum in Verbindung stehen. Ist der Verbrennungsraum groß, und kein Wägezimmer in unmittelbarer Nachbarschaft zu schaffen, so stellt man oft besser die Waagen mit in diesem auf. Als Unterlage eignen sich, wenn die Dielen nicht schwanken, ebensogut schwere, stabile hölzerne Tische wie die üblichen Wandkonsolen. Wir hängen seit Jahren über jeder Waage ein besonderes Pendel mit Tiefstrahlreflektor und matterter 60-Watt-Lampe in 60 cm Höhe über dem Deckel des Waagekastens auf und haben keinerlei störende Wärmestrahlung bemerken können. Das Licht wird bei der *Kuhlmann*-Waage von einem nach Abb. 165 gefalteten Stück starken satinierten Kunstdruckpapiers auf die Skala geworfen. Allerdings sinkt im hiesigen Laboratorium die Wägezimmertemperatur niemals unter 22° C, auch nicht in kalten Winternächten, da eine elektrisch gesteuerte Widerstandsheizung vorhanden ist, die Tag und Nacht in Bereitschaft steht. Wo der Betrieb eine solche Maßnahme nicht rationell erscheinen läßt, mag man doch erwägen, daß



Abb. 165. Verbesserung der Skalenbeleuchtung.
× satiniertes weißes Kartonpapier

damit ein temperaturkonstanter Raum auch für andere Präzisionsarbeiten zur Verfügung steht: feine analytische Wägungen und physikalisch-chemische Messungen stören sich gegenseitig niemals.

Die vergleichsweise hohe Raumtemperatur des Wägezimmers ist einerseits aus der Überlegung heraus gewählt, daß die Körperwärme des Experimentators um so weniger stören kann, je höher das Temperaturniveau an sich liegt, andererseits pflegt der benachbarte allgemeine Verbrennungsraum sich während der Arbeit erheblich zu erwärmen, und es ist nicht gut, wenn das Wägezimmer wesentlich kälter bleibt. Eine zwingende Notwendigkeit ist die Zusatzheizung nicht, jedenfalls sollte man aber für gute Doppelfenster sorgen und das Wägezimmer nicht gerade im obersten Stockwerk unterbringen. Vor feine analytische Waagen gehören nicht Schemel, sondern bequeme, stabile Stühle.

Für das Auspacken und Zusammensetzen der Waagen sind die vom Hersteller gegebenen Anweisungen zu befolgen. Aus diesen Vorschriften ergeben sich auch bestimmte besondere Handgriffe bei der Reinigung, die einen der wesentlichsten Teile der Waagenpflege darstellt. Wir beschreiben die Säuberung der mikrochemischen Waage von *Kuhlmann*, die je nach den Umständen in Abständen von einigen Monaten auch dann vorzunehmen ist, wenn das Instrument noch keine Funktionsmängel zeigt. Eine Waage, die sich nicht in einer halben Stunde reinigen läßt, ist falsch konstruiert.

Beim Reinigen wie beim Zusammensetzen erfaßt man die einzelnen Teile der Waage mit den sauberen Händen und nicht mit der Pinzette. Wer unter feuchter Haut leidet, zieht über Daumen und Zeigefinger einer Rehllederfingerling. Zuerst entfernt man äußerlich mit Staubtuch und feinem Möbelpinsel den Staub vom Kasten, legt den Vorderschieber auf den Kastendeckel und auf diesen die beweglichen Teile: zunächst die Waagschalen, dann die Gehänge und schließlich mit großer Vorsicht den Waagebalken, an dem zweierlei besonders gefährdet ist: die Zeigerspitze und die Empfindlichkeitsregulierung. Danach räumt man die sonstigen im Kasten befindlichen Geräte (s. unten), Gewichte, Tarastücke usw. beiseite und beginnt von oben her die Reinigung des Kasteninneren, wieder mit Staubtuch und Pinsel. Ist auch aus den Ecken und Spalten aller Staub entfernt, so verfährt man ebenso mit der Reiterverschiebungsvorrichtung und dem Stempel, der die drei unterstützten Teile des schwingenden Systems trägt, dabei nimmt man einen entfetteten Aquarellpinsel, man vergißt nicht die Skala, deren Teilung beim *Kuhlmann*-Modell wegen der Spiegelablesung nach der Wand gerichtet ist, und geht dann zur Reinigung der Läger, der Schneiden, Pfannen und Rasten am Stempel über.

Hierfür nimmt man einen weichen, gut ausgewaschenen gespülten und wieder getrockneten Wildlederlappen. Mit ihm säubert man unter nicht zu zaghaftem Druck das Mittellager und kontrolliert mit Taschenlampe und Lupe im spiegelnden Reflexlicht, ob die Fläche vollkommen sauber ist. Zum Ausputzen der Rasten und Pfannen spitzt man ein Streichholz stumpf zu oder verwendet einen (zylindrischen) Zahnstocher, dem die Spitze entfernt ist, zieht darüber den Lederlappen und quirlt bzw. scheuert damit blank.

Wenn der Stempel in dieser Weise praktisch staubfrei gewischt ist, ergreift man den Balken an der Vorderseite oben, dort wo der Zeiger festgeschraubt ist und hält ihn mit der Zeigerspitze vom Körper abgewendet. Man pinselt ihn sorgfältig ab, kontrolliert mit der Lupe, ob etwa in den Reiterkerben feine Staubfäserchen gefangen sind, reibt die sechs Chaledonzapfen sowie die beiden Schneiden für die Gehänge sorgfältig ab und säubert schließlich die Mittelschneide, indem man den Lederlappen über die geschlossene Gewichtspinzette

zieht und die Schneide zwischen die Backen drängt. Zuletzt pinselt man die haarfeine Zeigerspitze vorsichtig ab, stets kontrolliert man dabei den Erfolg mit Taschenlampe und Lupe. Den fertig gereinigten Balken hängt man wieder ein und reinigt nun die Gehänge. Betrachtet man deren polierte Läger im spiegelnden Reflexlicht mit der Lupe, so ist man nach längerem Gebrauch beim erstenmal sehr erstaunt, einen deutlichen Schmutzstreifen aus zermahlenem, fettigem Staub vorzufinden: das ist aber normal und auf keine Weise vermeidbar; wir nennen eben deshalb eine Waage, die sich nicht wegen der Einfachheit ihrer Teile überall bequem und kräftig putzen läßt, falsch konstruiert. Die Läger der Gehänge muß man kräftig mit dem über das Streichholz gezogenen Lederlappen abstreichen, bis sie spiegelblank sind und ebenso reibt man die je zwei Zapfen gut ab. Die Gehänge werden unter Beachtung der vom Hersteller angebrachten Marken für recht und links, vorn und hinten, eingehängt, nun reibt man die Stifte für die Schalenarretierung ab und säubert die Waagschalen, auch an den unteren Seiten. Sind auch die Waagschalen eingehängt, so bleibt noch der Reiter. Wir verwenden an der *Kuhlmann*-Waage nur noch Aluminiumreiter, deren Gewichtskonstanz nichts zu wünschen übrig läßt. Sollte der Reiter, was vorkommen kann, sich als nicht mehr völlig eben erweisen, so legt man ein sauberes Stück Glanzpapier auf einen Buchdeckel und preßt ihn (mit dem breiten Ende der Pinzette) wieder plan. Dann wird er abgepinselt und eingehängt, der Vorderschieber wieder in seiner Führung angebracht und der Kasten geschlossen.

Löst man nun die Arretierung und beobachtet das Spielen der Schalen beim erneuten Arretieren, so wird man unter Umständen finden, daß sie entweder nicht sofort zur Ruhe kommen oder wegen etwas zu großer Länge leicht umklappen. Im ersten Falle sind sie zu kurz, man drückt an der Stelle, wo die Bügel zum Dach abbiegen, vorsichtig zusammen oder zieht ebendort gelinde auseinander, um sie zu verkürzen, bis das Arretieren glatt vonstatten geht und die Schalen beim Auslösen ohne Pendeln ins Schwingen geraten. Dabei prüft man auch sofort, ob die Waage im unbelasteten Zustand nicht mehr „klebt“, falls sie das vorher getan hatte, d. h. ob sie ohne Nachhilfe zum freien Schwingen kommt. Wir streben an, daß die Zeigerspitze nicht weiter als bis zur Hälfte der Skala gefesselt bleibt.

Läßt sich das Kleben durch einfaches Abwischen in der oben geschilderten Weise nicht abstellen, so kann man versuchen, die Pfannen, Rasten und Zapfen desjenigen Gehänges, welches zum Kleben Anlaß gibt, mit dem alkoholbefeuchteten Lederlappen nochmals auszuputzen. Dabei kann man den Balken liegen lassen, wenn man seiner Geschicklichkeit sicher ist. Kommt man so nicht zum Ziel, dann muß man die Waage wieder auseinandernehmen und — nach dem Vorschlag von *Pregl* — Pfannen, Rasten und Stifte mit einem Brei von Alkohol und Speckstein (Talkum) oder *Magnesia* bestreichen, eintrocknen lassen und dann peinlichst wieder säubern. Das Verfahren ist etwas mühsam, aber es wirkt mit Sicherheit, wir waren übrigens im Laufe der Jahre nur einmal gezwungen, es anzuwenden. Hilft auch diese Maßnahme nicht, so muß die Waage zur Überholung dem Fachmann überlassen werden.

Die gereinigte und wieder zusammengesetzte Waage zeigt nicht sofort den später bleibenden Ausschlag. Man soll diesen daher anfangs nur ganz im Groben korrigieren. Die Flügelschraube der „Nullpunktsregulierung“ wird dabei am sichersten mit den durch Lederfingerlingen geschützten Fingern bedient; wer ein übriges tun will, fertigt sich eine kleine Gabel an, über deren zwei Zinken Fahrrad-Ventilschlauch gezogen wird.

Dann schließt man den Waagekasten so, daß die beiden Seitentüren lose angelehnt sind und der Vorderschieber etwa 3 cm Luft läßt, um den Temperaturausgleich der Luftmasse im Inneren gegen die Zimmeratmosphäre zu begünstigen. In der Wartezeit von 30 Minuten reinigt man die vier ständig im Waagekasten aufbewahrten Gewichtsstücke von 10, 20, 20 und 50 mg. Man legt sie in reinen, säurefreien Alkohol, spült sie nach 5 Minuten ab und reibt mit dem Lederlappen kräftig trocken. Dann durchmustert man die sonstigen Hilfsgeräte, die der Mikroanalytiker ständig am und im Waagekasten aufbewahrt und deren Verwendung im einzelnen bei den verschiedenen Analysenmethoden besprochen wird:

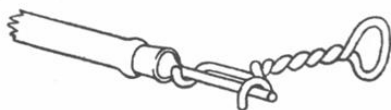


Abb. 166. Drahtgabel für Absorptionsröhrchen

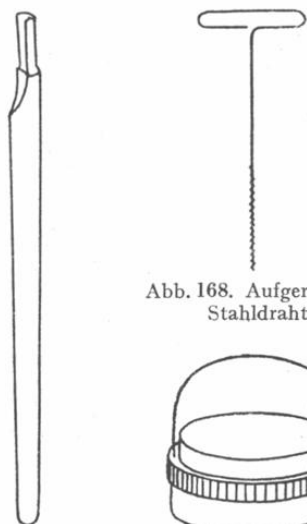


Abb. 168. Aufgerauhter Stahldraht

Abb. 167. Einfüllrinne: Zeichenfederhalter mit Aluminiumblech

Abb. 169. Kühlblock aus Aluminium mit Glashaube, Durchm. 35 mm

Dann durchmustert man die sonstigen Hilfsgeräte, die der Mikroanalytiker ständig am und im Waagekasten aufbewahrt und deren Verwendung im einzelnen bei den verschiedenen Analysenmethoden besprochen wird:

1. Verschiedene Hilfsgeräte:

Uhrmacherlupe oder Lupenbrille, rechteckige Leselupe mit mindestens 20 cm Brennweite, Brillengläser für Anastigmatiker, Taschenlampe in Stabform.

Staubpinsel, Staubtuch, Seidenlappen, Rehllederlappen 5 × 8 cm, Vogelfeder, Aquarellpinsel.

Gewichtspinzette, Platinpinzette, Hilfspinzette aus Metall mit aufgerauhten Backen, Gabel zum Auflegen der Absorptionsröhrchen und des Filterröhrchens zur Halogen- usw. Bestimmung (Abb. 166).

Spatel, Mikrolöffel, Einfüllrinne (Abb. 167). Aufgerauhte Stahldrähte (Abb. 168), Watte zum Ausputzen von engen Ansätzen und Röhrchen.

2. Zum Abstellen bzw. Ablegen und zum Transport:

Kühlblöcke aus Aluminium mit Glashaube (Abb. 169).

Mischröhrchen zur Stickstoffbestimmung (S. 608).

Gestell für 2 Absorptionsgefäße und das Filterröhrchen, in der linken hinteren Ecke des Waagekastens (Abb. 170).

3. Tariermittel, Taragefäße und Tarastücke:

Tarierschrot mit Einfüllröhrchen (Abb. 171). Tariierfläschchen (Abb. 172) mit ovalem Lumen an der Einschnürung, damit sie nicht aus der Pinzette gleiten.

Tarastücke aus 2 mm starkem Aluminiumdraht in verschiedenen Formen zur Unterscheidung, z. B. spiralgewickelt, zwei- und dreifach gewinkelt. Größere Stücke aus Glas, mit feinem Aluminiumdraht bewickelt. Durch Abkneifen, Feilen und Schmiegeln so gegen Schiffchen und Röhrchen abgestimmt, daß der Reiter in der Nähe der 0-Kerbe das Gleichgewicht hält. Taragefäße und Tarastücke rechts im Waagekasten auf schwarzem Glanzpapier.

4. Gewichtsstücke (siehe oben), rechts im Waagekasten wie Tarastücke.

5. Gefäße zum Einwiegen:

Platinschiffchen mit Öse, 0,3 g, Porzellanschiffchen.

Platintiegel, etwa 1 g, Inhalt 1,2 ccm, Porzellantiegel, etwa 1,5 g, Inhalt 1,5 ccm. Zweckmäßig auf dem Kühlblock unter der Glashaube aufbewahrt.

Wägeschweinchen für hygroskopische Substanzen.

Wägeröhrchen zur Stickstoffbestimmung (Abb. 173), links im Waagekasten auf schwarzem

zem Glanzpapier. Wägeröhrchen mit langem Stiel (Abb. 174). Wägeröhrchen mit Schliff zur Stickstoffbestimmung hygroskopischer Substanzen.

Capillarröhrchen für Flüssigkeiten (S. 632), Capillaren zum Einwägen in die Bombe (S. 635).

Stanniolhütchen zur Methoxylbestimmung (S. 654), links im Waagekasten. Glasnäpfchen für Sirupe bei der Methoxylbestimmung und für die Bombe.

6. Absorptionsröhrchen zur Kohlenstoff-Wasserstoffbestimmung (S. 623), Filterröhrchen für Halogensilber (S. 637), für Benzidinsulfat (S. 639), für Ammoniumphosphormolybdat (S. 640), *Gooch-Neubauer*-Platintiegel oder Porzellanfiliertiegel. Absorptionsröhrchen auf dem Gestell im Waagekasten, Tiegel nach Bedarf.

U-Röhrchen für das Zentigrammverfahren der Kohlenstoff-Wasserstoffbestimmung (S. 624), am Stativ aufgehängt.

7. Schlauchstücke und Schlauchkappen. Glycerin, Watte.

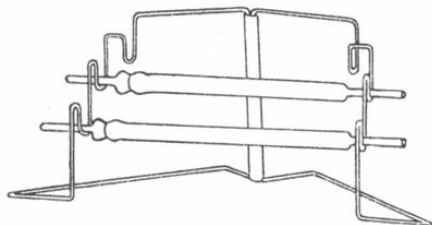


Abb. 170. Gestell für Absorptions- und Filterröhrchen

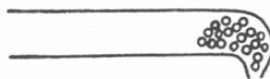


Abb. 171. Schroteinfüller



Abb. 172. Tarafläschchen für Tarierschrot



Abb. 173. Stickstoffwägeröhrchen



Abb. 174. Wägeröhrchen mit langem Stiel nach Lieb und Krainick

Sind 30 Minuten nach der ersten Überprüfung der Waage verstrichen, so kontrolliert man die Empfindlichkeit, ohne noch den Ausschlag zu ändern. Wir finden es praktisch, dabei einen Aluminiumschnitzel von etwa 0,05 mg Gewicht auf die linke Waagschale zu legen, damit die Empfindlichkeit zwischen Ausschlägen von ungefähr -50 und $+50$ Skaleneinheiten beurteilt wird, was den Verhältnissen bei der Wägung entspricht. Man reguliert nur, wenn die Empfindlichkeit um mehr als ± 3 von 100 Einheiten abweichen sollte. Die Manipulation ist sehr zeitraubend, da man nach jeder Änderung mindestens eine Viertelstunde warten muß, ehe man den Erfolg sicher beurteilen kann. Jedenfalls muß man wissen, ob die beiden Mutterschrauben zur Empfindlichkeitssteigerung nach oben oder nach unten zu bringen sind. War die Empfindlichkeit richtig, so bringt man den Ausschlag in Ordnung. Fast alle feinen Waagen neigen dazu, die Ruhelage im Lauf der Zeit von rechts nach links zu verändern, man legt sie also praktischerweise etwas rechts vom Nullpunkt; wir legen keinen Wert darauf, daß er genau in die Mitte kommt und korrigieren nur Abweichungen von > 20 Skaleneinheiten des Ausschlages.

Beim Arbeiten mit der Mikrowaage gewöhnt man sich am besten von vornherein an folgende Vorsichtsmaßregeln:

Niemals lasse man bei schwingender Waage den Arm auf der Tischplatte liegen. Je weiter man beim Ablesen mit dem Kopf von der Waage entfernt bleibt, um so besser. Wer die Skala schlecht ablesen kann, bringt vor dem

Waagekasten die Leselupe oder darin ein passendes Brillenglas auf einem Korkstopfen an. Für Instrumente mit Fernrohr- oder Fernrohr lupenablesung taugen natürlich diese Hilfsmittel nicht.

Vor jeder Wägung öffnet man die Waage in der oben beschriebenen Weise für mindestens 10 Minuten (Klimaausgleich, *Pregl*).

Zu große Amplituden sind ebenso wie zu kleine unpraktisch, der Geübte löst die Waage so aus, daß die Amplitude 50—100 Skaleneinheiten beträgt. Klebt die Waage zufällig, so klopft man mit dem Zeigefinger der freien Hand auf die Grundplatte. Alle Differenzen werden im Kopf errechnet, Nullausschläge werden notiert, später nur noch Ausschlagsdifferenzen.

Je länger man vor der Waage sitzen bleibt, um so sicherer sind wegen der Körperwärme Nullpunktverlegungen zu erwarten. Es ist für langandauernde Beobachtungsreihen allen Ernstes zweckmäßig, einen Winterpelz anzuziehen. Daraus folgt, daß man in den Grenzen der durch Übung erworbenen Fertigkeit je schneller, je besser wägt.

Da die Ablesung auf einzelne γ nur bei Substanzwägungen nötig und beim Arbeiten mit gläsernen Absorptionsröhrchen wegen der einwohnenden Ungenauigkeit sogar kunstwidrig ist, begnügt man sich dort mit der Festlegung der Hundertstelmilligramme. Nach einer Belastung mit beiderseits etwa 5 g muß man mit Ausschlagsänderungen von etwa 5 Einheiten rechnen; ist es ausnahmsweise erwünscht, auch dann noch die dritte Dezimalstelle anzugeben, so bezieht man sich — natürlich durchgängig — auf den Ausschlag nach der Wägung.

Mit der Gewichtspinzette werden nur die Gewichtsstücke und die Tarastücke erfaßt. Tarafläschchen bedient man mit der Platinpinzette oder mit einer Kruppstahlpinzette, für Schrotkörner ist die Hilfspinzette bestimmt.

Die Zentigrammstücke werden gegen den Reiter als Bezugselement geeicht. Die Eichung ist in Abständen, stets nach dem Reinigen (s. oben) zu kontrollieren. Die Toleranz beträgt $\pm 2 \gamma$.

Das Reitergewicht muß nur dann absolut genau sein, wenn am Schluß der Operation die Messung eines Gasvolumens oder eine Titration steht. Titrierflüssigkeiten können, wenn eine Durchrechnung das fordern sollte, mit auf der Waage selbst abgewogenen Ursubstancen kontrolliert werden, bei Volumenmessungen ist die Sorge überflüssig, wenn man den Reiter aus einer zuverlässigen Werkstatt bezieht und — was bei den geringen Kosten wohl angeht — beizeiten gegen einen neuen auswechselt. Selbstredend kann man ein geeichtes 1-Zentigrammstück aus Platin verwenden, die Mühe der Korrekturrechnung lohnt indessen kaum jemals, solange die Fehlergrenzen der Methoden bei 0,2—0,3% und mehr verbleiben.

H. Sternberg hat sich ganz kürzlich [*Mikrochemie* **22**, 187 (1937)] zusammenfassend über die Grundlagen der Wägetechnik geäußert, er kommt ebenso wie *C. J. van Nieuwenburg* [*Mikrochemie* **21**, 184 (1937)] zu den gleichen Schlüssen, wie wir.

3. Die Bestimmung des Stickstoffes

Praktisch alle vorkommenden stickstoffhaltigen Substanzen können mit zwei Methoden richtig analysiert werden, mit der Methode von *Dumas* und der von *Kjeldahl*. Der Anwendungsbereich der ersteren ist, was die Verschiedenheit der zu analysierenden Stoffe anlangt, umfassender, ihre Grenze liegt nur darin, daß sie bei Stickstoffgehalten von mehr als 30% unbequem und bei sehr hohen

auch ungenauer wird. Solche Stickstoffgehalte sind an sich selten und wo sie vorkommen, bei Hydrazinderivaten z. B., ist die *Kjeldahl*-Methode meist brauchbar. Diese eignet sich für Serienbestimmungen und ist deshalb in physiologisch-chemischen Laboratorien beliebt. Außer diesen beiden beschreiben wir noch die Methode von *Ter Meulen* und *Heslinga*, weil sie kein Azotometer verlangt.

a) Die Stickstoffbestimmung nach Dumas

Zentigrammverfahren

Das Prinzip der Methode besteht darin, die Substanz in einer Kohlendioxyd-atmosphäre mit Kupferoxyd zu zerstören, wobei an gasförmigen Produkten außer Stickstoff auftreten können: elementarer Sauerstoff und Stickoxyde, Kohlensäure, Wasserdampf, Halogene, Halogenwasserstoffe, schweflige Säure. Die Verbrennungsprodukte werden über glühendes Kupfer geleitet, um die Stickoxyde zu reduzieren, und mit Kohlensäure in konzentrierte Kalilauge übergespült. Die Kalilauge bindet Kohlensäure, Halogenwasserstoff, Halogen und schweflige Säure, nimmt den Wasserdampf auf und läßt allein den Stickstoff unverändert, dessen Volumen ausgemessen wird.

Die Apparatur besteht aus einem Kohlendioxydentwickler, einem Verbrennungsrohr und dem Stickstoffsammler oder Azotometer nach *Schiff*. Für das Verbrennungsrohr ist ein einfaches Gestell nötig, als Heizquelle dienen zwei Gasbrenner. Die Verbindungen bestehen aus Glas und Kautschuk.

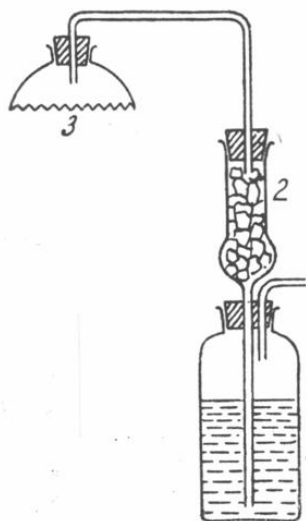


Abb. 175. Flüssigkeitsverschluß nach *Poethke*. 1: Salzsaure, 2: Marmor, 3: *Kipp*scher Apparat

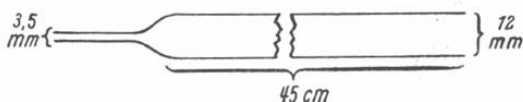


Abb. 176.
Verbrennungsrohr

1. Kohlensäureentwickler. Ein *Kipp*scher Apparat wird wie auf S. 128 beschrieben hergerichtet. Wenn keine Frittenventile zur Verfügung stehen, benutzt man den in Abb. 175 gezeigten, sehr wirksamen Verschluß gegen die Atmosphäre nach *J. Poethke*.

2. Verbrennungsrohr. Das Verbrennungsrohr besteht aus schwer schmelzbarem Glas, am besten aus dem Jenaer Supremaxglas, es hat die aus der Abb. 176 hervorgehende Form und besitzt die dort vermerkten Abmessungen.

3. Azotometer. Das Azotometer ist in Abb. 177 gezeigt, es faßt im Bereich der Teilung 10 ccm und ist in $\frac{1}{20}$ ccm geteilt. Die von der *Schiff*schen etwas abweichende Form hat sich gut bewährt. Das capillare Einleitungsrohr muß geschickt angesetzt sein; wenn der Übergang zum zylindrischen Teil nicht unvermittelt, sondern allmählich erfolgt, treten zu große Gasblasen ein. Der Schliffhahn muß sehr sorgfältig ausgeführt werden, damit er mit wenig Schmiermittel flüssigkeitsdicht hält.

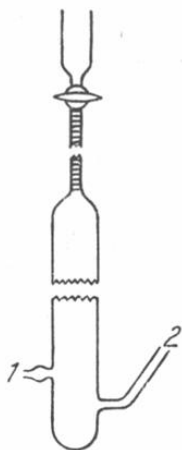


Abb. 177.
Azotometer

- 1: Anschluß zur
Niveaubirne.
2: Anschluß zum
Regulierhahn

4. Sonstige Teile der Apparatur, Abb. 178. Die drei Schlauchstücke bestehen aus tadellosem, nahtlosem Druckschlauch von entsprechendem Lumen. Die Verbindung zwischen Kipp- und Verbrennungsrohr bildet ein **Z**-förmiges Kapillarrohr, dessen eines Ende im äußeren Durchmesser genau mit dem daran grenzenden Hahnrohr des Kippapparates übereinstimmt (Toleranz 0,5 mm), das andere Ende ist zu einem Dorn ausgezogen. Der Kautschukstopfen in der Rohrmündung muß streng passen. Die Verbindung zwischen dem Schnabel des Verbrennungsrohres und dem Ansatzrohr des Azotometers besteht aus einer Glascapillare mit Capillarahhn. Am Küken des Capillarahnes werden nach Abb. 179 mit einer guten Dreikantfeile feine Rillen eingeritzt, damit sich der Gasdurchlaß exakt regulieren läßt.

Von den Brennern ist der eine ein gewöhnlicher Bunsenbrenner, der andere ein *Teklu*-Brenner mit dem aus der Zeichnung erkenntlichen Aufsatz.

* 5. Die Rohrfüllung. Drahtförmiges Kupferoxyd (zur Analyse) wird in der Reibschale gebrochen und durch ein Lochsieb mit 2, 1 und 0,5 mm Weite gegeben. Die Fraktion, welche das 2-mm-Sieb passiert, heißt „grob“ Kupfer-

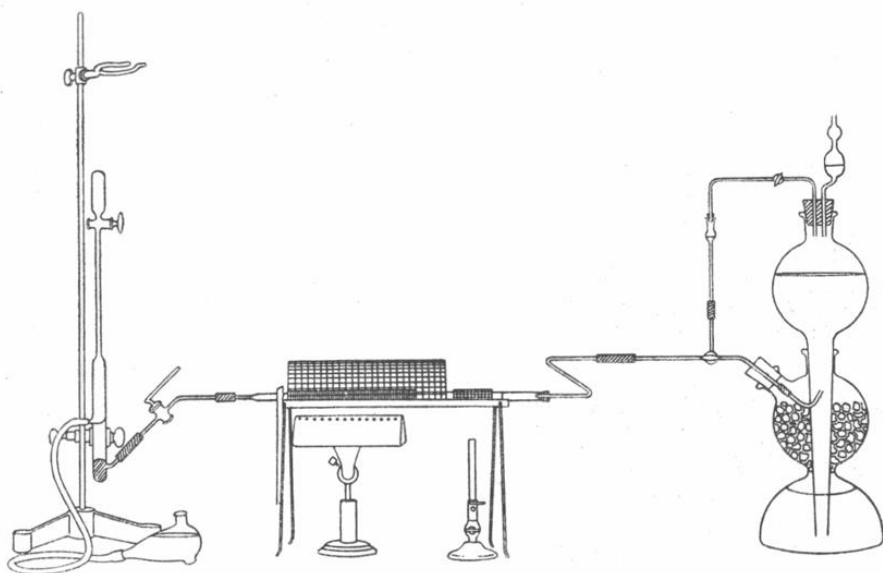


Abb. 178. Stickstoffapparatur

oxyd, die nächste „feines“. Der Grund, aus dem das Kupferoxyd zerkleinert wird, ist folgender: *B. Flaschenträger* [Z. angew. Chem. **39**, 717 (1926)] hat zuerst darauf aufmerksam gemacht, daß die im Kupferoxyd des Handels oft enthaltenen Seelen von nicht durchoxydiertem Kupfer eine Gefahrenquelle bilden. Zwischen der Seele und dem Kupferoxyd befinden sich capillare Schläuche, die

hartnäckig Gasreste festhalten. Beim Brechen werden diese Stücke so kurz, daß die Gefahr praktisch beseitigt ist. Man findet beim Durchmustern des Produktes mit der Lupe zahlreiche feine Kupferfäden. An Stelle von drahtförmigem Kupferoxyd kann schuppiges verwendet werden, wir ziehen das Brechen und Aussieben vor, weil man dabei feines, pulver- nicht staubförmiges Oxyd von sehr geeigneter Korngröße mit erhält. Grobes und feines Kupferoxyd werden im Eisentiegel 2 Stunden lang vor dem Gebläse ausgeglüht.



Abb. 179. Regulierhahn-küken mit Feinstellrille

Aus Kupferdrahtnetz formt man eine Rolle von 4 cm Länge, indem man einen Streifen um ein Stück starken Kupferdrahtes aufwickelt, bis die Rolle bequem in das Lumen des Verbrennungsrohres paßt. Den Kupferdraht biegt man an beiden Enden zu einer kurzen Öse um. Die Rolle wird mit konzentrierter Salpetersäure abgeätzt, mit destilliertem Wasser ausgewaschen und über einer Bunsenflamme kurz ausgeglüht. Die noch heiße Rolle läßt man sofort in ein Reagensglas fallen, auf dessen Boden sich einige Tropfen Methanol, von Glaswolle aufgesaugt, befinden, wobei das gebildete Oxyd reduziert wird. Dann läßt man im Exsiccator auskühlen.

6. Die Azotometerfüllung. Kaliumhydroxyd, zur Analyse, nicht mit Alkohol gereinigt, wird in der gleichen Menge destillierten Wassers gelöst und noch heiß durch eine Jenaer Frittennutsche, Porengröße 3 G 4, filtriert. Die ersten Anteile laufen oft trübe durch, man gibt sie zurück und regelt den Unterdruck beim Filtrieren so, daß die Lauge nur tropfenweise abläuft. Das Filtrat ist vollkommen klar und wird in Flaschen mit Kautschukstopfen aufbewahrt. Das zur Füllung des unteren Azotometerteils nötige Quecksilber braucht nicht besonders rein zu sein. Man schlämmt es nötigenfalls mit Wasser ab und filtriert durch Papier. Dann schüttelt man mit gewöhnlichem Äther [Trautz, Mikrochemie 9, 306 (1931)], wobei sich ein schwarzer Schlamm von Schwefelverbindungen bildet. Man gießt Quecksilber und Äther zusammen aus, läßt den Äther verdunsten und hebt das künstlich verunreinigte Präparat auf. Statt dessen kann man die Quecksilberfläche mit einer dünnen Schicht von Quecksilberoxyd überziehen [M. L. Nichols, Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. 5, 149 (1933)], das man aus frisch gefälltem Kalomel mit der 50%igen Kalilauge und nachherigem Waschen hergestellt hat.

Das Azotometer wird mit Chromschwefelsäure oder mit starker Kalilauge gesäubert, gespült und getrocknet. Zum Füllen verbindet man den Ansatz mit dem oben genannten Capillarahn: auch hier müssen die äußeren Abmessungen der Rohre gut aufeinander abgestimmt sein. Das Schlauchstück sei nicht gar zu kurz, man macht es mit wenig Glycerin gleitend und beobachtet, ob der Hahn sich nicht nach einigen Minuten wieder hoch schiebt, gegebenenfalls legt man eine Drahtligatur an. Dann befestigt man die Niveaubirne beiderseits mit Drahtligaturen. Den dazu verwendeten Schlauch knetet man, bevor er befestigt wird, erstmalig mit Wasser durch, um die innere Appretur zu entfernen, bis das Wasser klar abläuft, füllt ihn dann mit starker Kalilauge, wechselt diese mehrmals, bis auch sie klar abläuft, und hält den Schlauch bis zur Verwendung stets mit Kalilauge gefüllt.

Nun öffnet man beide Hähne: Der obere wird sehr sparsam mit Vaseline geschmiert, das Küken des Regulierhahnes wird mit strengem Fett (1 Teil Schweinefett + 1 Teil Hammeltalg) eingerieben, ohne daß dabei die eingefeilten

Rillen verschmiert werden. Nötigenfalls putzt man diese mit einem Holzspan oder mit dem Fingernagel aus. Durch den oberen Hahn läßt man soviel Quecksilber vorsichtig zufließen, bis das Niveau etwa 7 mm über der Mündung des Einleitungsrohres steht, schließt den Regulierhahn und füllt mit Kalilauge (s. oben), bis bei abgelegter Niveaubirne und im oberen Becher überstehender Lauge die Birne noch so weit gefüllt ist, daß keine Luft in das Azotometer dringen kann.

7. Die Herrichtung der Apparatur. Das saubere und trockene Verbrennungsrohr wird wie folgt gefüllt: In die halbkugelige Stelle am Schnabel bringt man einen Bausch Silberwolle (Tressensilber) und stopft ihn mit einem Holzstab lose zusammen. Darauf bringt man eine dünne Schicht ausgeglühten, kurzfasrigen *Gooch*-Tiegelasbest — nicht ausgeglühter Asbest läßt sich schlecht stopfen — und füllt 9 cm grobes, ausgeglühtes Kupferoxyd auf. Durch Klopfen mit den Fingern läßt man die Schicht sich versetzen. Dann gibt man wieder eine dünne Asbestschicht, bringt die Kupferdrahtnetzrolle hinein, legt eine diesmal etwas stärkere Asbestschicht, die nicht zu fest gestopft wird, aber die Kupferrolle sauber abschließt, läßt wieder 9 cm Kupferoxyd folgen und schließt nochmals mit einem etwas stärkeren Asbestpfropfen ab. Dies ist die sog. bleibende Füllung. Es folgen noch 8 cm feines und 4 cm grobes Kupferoxyd, so daß ein leerer Raum von etwa 10 cm übrig bleibt. Diesen Teil bezeichnet man als bewegliche Füllung.

Wenn man sich überzeugt hat, daß die Füllung gut versetzt ist, zieht man vom Schnabel her eine 4 cm lange und dann eine 14 cm lange Rolle aus Eisendrahtnetz über das Rohr, wischt die Mündung mit einem Streichholz und Watte sauber und legt es in das Verbrennungsgestell. Zur Verbindung mit dem *Kipp*-schen Apparat setzt man den mit Glycerin leicht befeuchteten Gummistopfen in die Rohrmündung und drängt, während man mit der linken Hand Rohr und Verbrennungsgestell zugleich festhält, den Dorn des **Z**-Rohres in die Bohrung, so daß ein dichter und sicherer Abschluß gewährleistet ist.

Am Schnabel des Rohres bringt man einen mit Wasser gefüllten Blasen-zähler an und läßt nun 2 Minuten lang einen mäßig starken Kohlensäurestrom durchstreichen. Dann entzündet man beide Brenner und heizt die Füllung, von der dem Kipp zunächst liegenden Stelle beginnend, langsam bis auf helle Rotglut an. Auf das Verbrennungsgestell kommt ein Dach von Eisendrahtnetz als Wärmeschutz.

Man läßt die beiden Brenner in dieser Stellung eine Stunde lang stehen, dann verschiebt man die Eisendrahtnetzrollen, so daß jetzt die dem Schnabel zunächst gelegene Rohrhälfte in gleicher Weise eine Stunde lang ausgeglüht werden kann. Schließlich läßt man das Rohr im Kohlendioxydstrom erkalten.

Nun verbindet man den Schnabel des Rohres über den Regulierhahn mit dem Azotometer. Es ist jetzt sehr wesentlich, die Stellung des Azotometers so einzurichten, daß die beiden Kautschukverbindungen ohne jeden Zwang, ohne Knick und Spannung bleiben, wir befestigen daher das Azotometer selbst mit einer korkgefüllten Klammer an einem Dreifußstativ, dessen Stab noch etwa 10 cm über den oberen Hahn hinausragt. Man prüft, ob alle drei Verbindungen Glas an Glas erfolgt sind, legt die Niveaubirne ab, läßt die Lauge abfließen und öffnet den Regulierhahn voll. Nach einer halben Minute drosselt man den Regulierhahn etwas, bringt die Kalilauge aus der Birne wieder in den Meßbereich des Azotometers, bis sie durch den oberen Hahn tritt, schließt diesen und legt

die Birne ab. Dann reguliert man den Kohlensäurestrom so, daß bei voll geöffnetem Kipp 2 Blasen je Sekunde in das Azotometer eintreten.

Zur Beurteilung der kleinen Bläschen von nicht absorbierbarem Restgas, die noch aufsteigen, dient folgendes als Anhalt: Solange die Kohlensäure noch nicht genügend luftfrei ist, steigen diese Bläschen regelmäßig und in annähernd gleichen Abständen als Perlenschnur auf. Wenn sich ihr Durchmesser verkleinert, tritt eine Wirkung ihrer zufälligen Ungleichheit stärker hervor: sie überholen sich gegenseitig, weil die Oberflächenreibung, die sich auch in dem viel langsameren Hochsteigen äußert, jetzt einen viel stärkeren Einfluß übt und den Auftrieb überdeckt, der für ungleich große Blasen an sich derselbe ist. Es ist nicht besonders schwierig, mit Hilfe eines korrekt vorbereiteten *Kipp*-Apparates die scheinbare Blasengröße (bei Betrachtung mit der Lupe) auf $< 0,2$ mm herabzudrücken. Bei der ersten Herrichtung eines Kippapparats verfährt man am besten so, daß man bei ungenügender Kohlensäure den Abzweig öffnet, so daß die mittlere Kugel kräftig entlüftet wird und wenn nötig mit dem Regulierhahn die Blasenfrequenz im Azotometer wieder auf 2 je Sekunde einreguliert. Meistens findet man, daß dann nach einer Stunde, manchmal auch erst nach längerer Zeit die Kohlensäure tadellos geworden ist.

Sollte das nicht zu erreichen sein, so kann der Grund, außer am Kipp, entweder an groben Undichtigkeiten oder am Azotometer selbst liegen. Man schaltet das Rohr aus und verbindet das Azotometer mit dem Kipp direkt. Da im Rohr Überdruck herrscht, wird man nur selten dabei einen Unterschied merken.

Der Grund, warum manche Azotometer keine „Mikroblasen“, wie man nach *Pregl* die vorhin geschilderten, minimalen Restgasbläschen nennt, liefert, liegt daran, daß die jeweils eintretenden Kohlensäureblasen an sich zu groß sind. Wir fanden, daß die Größe der einzelnen eintretenden Blase, wie oben schon bemerkt, von der Art abhängig ist, wie die Ansatzcapillare am Azotometer mündet. An sich ist nun die Größe der einzelnen Blase für den Verlauf der Verbrennung völlig gleichgültig, da man aber die Blasenfrequenz bei wäherender Analyse als Kriterium über die herrschenden Druckverhältnisse benutzt, sind zu große Blasen unbequem. Wir pflegen daher bei neuen Azotometern die Größe der einzelnen Blase mit Luft auszumessen: man verbindet das Azotometer mit einem Luftgasometer, verdrängt zunächst die etwa im Ansatz noch vorhandene Kohlensäure, drückt angesammelte Luft nach oben heraus und läßt nun 10 oder 20 Blasen eintreten. Dann stellt man mit der Birne Atmosphärendruck her und mißt das angesammelte Luftvolumen aus. Wir lassen Azotometer, bei denen 20 Blasen mehr als 0,5–0,6 ccm ausmachen, abändern.

Hat man „Mikroblasen“ erreicht, so kann man zur Testanalyse übergehen. Es ist dem Ungeübten aber sehr zu empfehlen, nunmehr die Apparatur zunächst noch auf Dichtigkeit zu prüfen. Zu diesem Zweck verschließt man den Kipp, öffnet den Regulierhahn voll, drückt die meist mit den Blasen hochgerissenen und unter dem oberen Stopfen angesammelten Unreinigkeiten durch die Hahnbohrung nach oben, schließt wieder, legt die Birne ab und überläßt die Apparatur für 20–30 Minuten sich selbst. Dann schließt man zunächst den Regulierhahn, öffnet den Kipp voll und bemüht sich nun, den Regulierhahn so langsam und vorsichtig wieder zu öffnen, bis ganz allmählich die Frequenz von 2 Blasen je Sekunde hergestellt wird, ohne daß es zu einem auch nur vorübergehend schnelleren Tempo kommt. Man wird nach 20–30 Minuten jetzt fast ausnahmslos eine geringe Vergrößerung des Bläschen Volumens beobachten. Sie ist bedeutungslos, wenn nach etwa 5 Minuten die alte Güte wieder eintritt. Sollte das nicht der Fall sein, so müssen die Kautschukverbindungen ausgewechselt werden. Man darf diesen Versuch übrigens nur mit dem im Kohlensäurestrom ausgeglühten und erkalteten Rohr ausführen. Aus einem Rohr, das längere Zeit an der Luft

gelegen hat, läßt sich in der Kälte das adsorbierte Gas nicht so schnell mit Kohlendioxyd ausspülen, wie man glauben möchte. Bei der Analyse selbst ist man dieser Gefahr sogar noch stärker ausgesetzt.

8. Das Abwägen der Substanz. Zum Abwägen der Substanz dient das in Abb. 173, S. 601 gezeigte, gläserne Wägeröhrchen, das man sich aus Biegerohr leicht selbst herstellen kann. Das Leergewicht braucht nicht besonders festgestellt zu werden, man richtet eine Tara ein und merkt sich ein für allemal die zugehörige Reiterstellung. Mit einem feinen Spatel oder auch einer halbkreisförmig gebogenen Einfüllrinne nach Abb. 167, S. 600, die man sich aus einem Stück Aluminiumblech und einem Zeichenfederhalter herstellt, schüttet man 20–30 mg Substanz in das Wägeröhrchen, ohne daß man sich dabei bemüht, die Substanzpartikeln auf den Boden zu bringen. Dann stäubt man die Mündung mit einem fettfreien Aquarellpinsel ab und tariert das gefüllte Röhrchen ohne Nullpunktsbestimmung auf 0,01 mg aus.

Dann erfaßt man das Wägeröhrchen mit der Pinzette an den Füßchen und schüttet soviel vom Inhalt, wie sich aus dem zufällig Eingebrachten ergibt, in das Mischrohr über. Das Mischrohr ist ein kleines, etwas starkwandiges Reagenzglas von 12 mm Durchmesser und 10 cm Länge, das man mit einem sehr gut passenden und fehlerfreien Korkstopfen verschließt. Nachdem eine entsprechende Menge Substanz in das Mischrohr gebracht ist, setzt man das Wägeröhrchen wieder auf die Waagschale ab, ohne dabei natürlich etwas von an der Mündung hängenden Substanzpartikeln zu verlieren, setzt das Mischröhrchen auf einem entsprechend durchbohrten großen Korkstopfen ab und bestimmt das Gewicht der eingebrachten Menge aus der Differenz. Die Technik der Differenzwägung wird sehr leicht erlernt, wenn man folgende Handgriffe beachtet:

Zunächst stellt man das Wägeröhrchen vor die Waage auf einem Stück schwarzen Glanzpapiers ab, entnimmt mit der Einfüllrinne Substanz, hält mit der Platinpinzette das Wägeröhrchen am Fuß fest, führt die Rinne ein und dreht sie um 180°. Dann stäubt man ab und wägt. Keinesfalls lasse man die Substanzmenge unter die Minimalgrenze von 15 mg absinken, es ist aber ebenso unpraktisch, zuviel zu verwenden. Eine Verschärfung der Genauigkeit ist damit nicht zu erreichen, die Verbrennung selbst wird unbequemer.

Das Mischröhrchen läßt man in seinem Korkfuß stehen, ergreift es an diesem, führt das Wägeröhrchen bis zum Fuß unter spitzem Winkel ein, indem man es dort mit der Platinpinzette ergreift, und klopft die erforderliche Menge ab. Natürlich ist es am bequemsten, wenn man das Wägeröhrchen ganz entleert, d. h. soviel ausschüttet, bis beim Klopfen nichts mehr herausfällt, weil man dann beim Transport zur Waage nicht mehr besonders vorsichtig zu sein braucht. Es ist immer besser, das Wägeröhrchen nach dem Ausschütten der Substanz erst auf dem Glanzpapierstück nochmals abzusetzen, und zwar aus zwei Gründen: Es ist selbst bei besonderer Fingerfertigkeit schwierig, das Röhrchen aus der Haltung, die man beim Einschütten hat, so auf der Waagschale abzusetzen, daß es nicht zu Erschütterungen oder zum Umfallen kommt. Das ist zwar für den Erfolg der gegenwärtigen Wägung gleichgültig, sofern nur keine Substanzpartikeln neben die Waagschale fallen, bedenklich ist nur, daß namentlich der Anfänger solche Zufälle gar nicht beachtet und sehr erstaunt ist, wenn er auf der Schale zufällig Substanzpartikeln bemerkt. Es kann auch vorkommen, daß Partikeln an der Röhrchenmündung ganz ungünstig hängen, dann ist es immer besser, sie

beim Absetzen auf das Glanzpapier zu verlieren und die Wägung zu wiederholen, als die Waagschale der Verunreinigungsgefahr auszuliefern.

Zum Abwägen hygroskopischer Substanzen haben *H. Lieb* und *H. G. Krainick* [Mikrochemie **9**, 367 (1931)] das in Abb. 174, S. 601 wiedergegebene Röhrchen mit Stiel und Schliffstopfen vorgeschlagen. Es wird mit dem Rehllederlappen angefaßt und jeweils erst nach 5 Minuten gewogen, wobei es in den Hacken der linken Waagschale liegt. Das Röhrchen mit Stiel wird auch bei anderen analytischen Methoden, wie bei der Bestimmung des aktiven Wasserstoffes und bei der Acetylbestimmung gebraucht.

Das Stickstoffwägeröhrchen wird äußerlich mit feinem Seiden- oder Baumwolläppchen gereinigt, innerlich wischt man es nur mit einem Wattewickel aus, der auf dem Stahlendraht (Abb. 168, S. 600) befindlich ist.

Bei sehr schwer verbrennlichen, heterocyclischen Substanzen setzt man der Probe im Mischröhrchen eine etwa gleiche Menge Kaliumchlorat zu.

Natürlich kann man das Wägeröhrchen von Zeit zu Zeit chemisch reinigen, ein Bedürfnis liegt indessen eigentlich nicht vor, da Spuren, die beim sorgfältigen Auswischen nicht entfernt wurden, mit völliger Sicherheit auch beim Ein- und Ausschütten liegen bleiben. Über das Abwägen von Flüssigkeiten vgl. S. 631. Die wie dort angegeben vorbereitete Capillare wird in feines Kupferoxyd eingebettet. Sirupe und Flüssigkeiten mit verschwindendem Dampfdruck wägt man in Porzellanschiffchen ab, die wieder in feines Kupferoxyd eingebettet werden.

9. Vorbereitung zur Verbrennung. Das Mischröhrchen bringt man nun zum Verbrennungsplatz. Man schließt den Kipp, löst die Verbindungen am Schnabel und an der Mündung des Rohres, wischt die letztere mit Streichholz und Watte sauber und schüttet grobes und feines Kupferoxyd der beweglichen Füllung auf je ein Stück schwarzes Glanzpapier aus. Dann spannt man das Rohr ziemlich steil in eine Klammer, setzt einen Pulvertrichter mit 6 cm langem verjüngtem Teil nach Abb. 180 auf, bringt die Mündung des Mischröhrchens in das feine Kupferoxyd, schaufelt etwa den dritten Teil davon ein, verschließt mit dem Korkstopfen und vermischt Substanz und Kupferoxyd durch Schütteln und Drehen. Für diesen Zweck ist das feinkörnige Kupferoxyd viel angenehmer als das leicht klumpende staubförmige, dessen Bedeutung für eine besonders feine Verteilung der Substanz rein gefühlsmäßig weit überschätzt wird. Man schüttet das Gemisch von Substanz und Kupferoxyd in das Verbrennungsrohr, wiederholt das Einschaufeln von Oxyd, das Mischen, Drehen und Klopfen noch zweimal mit je etwa einem Drittel der Menge, verschließt das Mischröhrchen und stellt es beiseite. Es ist jetzt für eine neue Bestimmung wieder bereit. In das Rohr gibt man durch den Einfülltrichter, dessen Mündung man dabei mehrfach abklopft, das grobe Kupferoxyd, entfernt den Trichter, wischt nochmals die Mündung sauber, legt das Rohr auf das Verbrennungsgestell und verschließt mit dem leicht glycerinierten Stopfen. Wie oben beschrieben, setzt man nun den Dorn des **Z**-Rohres ein, bis er den Stopfen eben durchdrungen hat und beschickt das Rohr mit den beiden Drahtnetzrollen. Das Verbrennungsrohr ragt jetzt am Schnabel mit der Kupferoxydfüllung 3 cm weit über das Gestell hinaus; man schützt das Azotometer mit einem Stück Asbestpappe, die über das Rohr geschoben wird (vgl. Abb. 178), vor Wärmestrahlung. Jetzt säubert man den Schnabel, bringt den Blasenähler an und stellt einen mäßigen Kohlensäurestrom ein. Vorsicht bei



Abb. 180.
Einfüll-
trichter

flüchtigen Substanzen. Dann entfernt man den Blasenähler, verbindet mit dem Azotometer, dessen Regulierhahnküken jetzt ganz entfernt wird und läßt bei abgelegter Birne die Kalilauge herabfließen.

Ist der Kohlensäurestrom 2 Minuten lang geflossen, so setzt man das Küken des Regulierhahnes ein, füllt das Azotometer, öffnet den Kipp voll und stellt die Blasenfrequenz von 2 je Sekunde her. Jetzt sollen, nachdem die Luftreste aus dem Einleitungsrohr verdrängt sind, sehr bald „Mikroblasen“ erscheinen. Ist das nicht der Fall, so müssen grobe Fehler vorliegen.

10. Die Verbrennung der Substanz. Der Kipp wird geschlossen, der Regulierhahn am Azotometer voll aufgedreht und der Langbrenner angeheizt. Bis der Rohrinhalt auf dunkler Rotglut ist, hat man inzwischen auch den beweglichen Brenner angeheizt, und zwar ganz am Anfang des groben Kupferoxyds, dort, wo keinesfalls Substanzpartikeln liegen können. Während dieser kurzen Anheizperiode sind wieder Blasen ins Azotometer übergetreten, doch sollte die lebhaftete Entbindung durch die Erwärmung des Rohrinhaltes jetzt vorüber sein. Man drückt das unter dem Azotometerhahn angesammelte Gasvolumen nach oben durch und achtet dabei darauf, wie unvermeidliche, von den Mikrobläschen eingefangene Verunreinigungen der Kalilauge mitgenommen werden. Diese Selbstreinigung des Azotometers macht eigentlich das saubere Ablesen des Gasvolumens erst möglich.

Nachdem die Birne wieder abgelegt ist, rückt man mit dem voll aufgedrehten, beweglichen Brenner anfangs in nicht gar zu zaghaftem Tempo vor.

Der Typus des Verbrennungsverlaufes ist verschieden, je nachdem, ob die Substanz an Ort und Stelle verkohlt oder ob sie destilliert bzw. sublimiert. Da fast alle organischen Substanzen teerige Zersetzungsprodukte liefern, die meisten in nicht geringer Menge, so sieht man leicht ein, daß die mehr oder weniger feine Verteilung im Anfang nur eine sehr untergeordnete Bedeutung hat. Trotzdem ist es sehr empfehlenswert, die Probe mit Kupferoxyd gut durchzumischen, weil man dann bei der Annäherung des beweglichen Brenners auf den Beginn der Vorgänge, die die Verbrennung einleiten, beizeiten aufmerksam wird, ehe man den Prozeß aus der Hand verliert.

Der — idealisierte — Verlauf bei der Verbrennung von Azobenzol, einer der beliebtesten und zum Einüben besten Testsubstanzen, ist der folgende:

Rückt man mit dem beweglichen Brenner in Richtung der Substanz vor, so sieht man jedesmal einige Blasen im Azotometer aufsteigen, ohne daß es zunächst zu einer anhaltenden Gasentwicklung käme. Ist man in der Nähe der Substanz angelangt, so beginnt das Azobenzol zu verdampfen, der Dampf verdrängt eine gewisse Kohlensäuremenge, die Blasenfrequenz steigt an. Beim weiteren Vorrücken sammelt sich das Destillat an der kältesten Stelle zwischen den beiden Feuern, oben im Rohr, zugleich werden verschelte, zurückgebliebene Anteile verbrannt. Nach einer vorübergehend lebhafteren Gasentwicklung pflegt die Blasenfrequenz dann fast auf Null zurückzugehen, man kann dies die Beendigung der Vorperiode nennen. Der Destillatropfen ist während dieser Zeit auf den Langbrenner zugewandert, hat dann eine ziemlich feste Stellung eingenommen und wird nun bei weiterer Annäherung des beweglichen Brenners verdampft und endgültig verbrannt. Die Hauptperiode der Verbrennung setzt jetzt erst ein, sie pflegt, wenn die richtige Stellung des beweglichen Brenners erreicht ist, ohne weiteres Vorrücken vonstatten zu gehen. Ist die Hauptperiode ihrerseits abgeklungen, so folgt die Nachperiode, während derer man mit dem beweglichen Brenner ziemlich schnell vorrücken kann, um, da alles Destillierbare fort ist, nur noch kohlige Reste zu zerstören.

Die eigentliche Zerstörung der Substanz erfolgt also in diesem Falle gar nicht an dem Platze, den sie ursprünglich eingenommen hatte, sondern an einer ganz anderen Stelle des Rohres, wo man auf die Verteilung gar keinen Einfluß mehr hat.

In anderen Fällen wechselt natürlich das Bild. Je vollständiger eine Substanz am Ort verbrennt, um so leichter ist im allgemeinen die Verbrennung zu leiten, man muß aber jederzeit darauf gefaßt sein, daß der ersten Periode der Gasentwicklung noch eine zweite, mehr oder weniger ausgeprägte folgt, auch wenn die Blasenfrequenz bereits stark zurückgegangen war.

Im Falle des Azobenzols tritt schon während der Vorperiode elementarer Stickstoff auf, was man am steigenden Durchmesser der Blasen im Azotometer bemerkt.

Für die Leitung der Verbrennung gilt als unter allen Bedingungen einzuhaltende Regel, daß die Blasenfrequenz im Azotometer niemals größer als 1 Blase je Sekunde werden darf. Man rückt also mit dem beweglichen Brenner nur dann weiter vor, wenn die Frequenz geringer ist, und wartet nach jedem Vorrücken den Erfolg ab. Wir raten nicht zu gar zaghaftem Vorgehen, empfehlen aber darauf zu achten, daß die Flamme des beweglichen Brenners stets am vorderen Ende des Drahtnetzröllchens steht, zunächst dem Langbrenner, weil man so ein steiles Wärmegefälle hat und der Erfolg beim Fortnehmen der Flamme im Notfalle viel schneller zur Auswirkung kommt, als wenn der Brenner das Röllchen von hinten her anheizt; man geht stets abwechselnd mit Röllchen und Brenner vor, zieht aber, nachdem das Röllchen 2—3 mm vorgefühlt hat, die Flamme wieder an den vorderen Rand.

Ist man in der geschilderten Weise, ohne jemals die maximale Blasenfrequenz überschritten zu haben, mit dem beweglichen Brenner am Langbrenner angelangt, so nimmt man den ersteren fort und führt das kurze Röllchen mit einiger Vorsicht an seinen Ausgangspunkt zurück, dort heizt man es mit dem beweglichen Brenner wieder an.

Dann schließt man den Regulierhahn, öffnet den Kipp voll und stellt sehr vorsichtig, ohne das erlaubte Maximum zu überschreiten, die Blasenfrequenz von 1 Blase je Sekunde wieder her. Dieser Handgriff will etwas geübt sein, man überzeugt sich zweckmäßigerweise bei der Mikroblasenprüfung davon, ob die Manipulation glatt gelingt, anderenfalls reinigt man die Feinstellrillen. Diese sind so angebracht (vgl. Abb. 179, S. 605), daß bei etwaigem Absinken des Regulierhahnhebels unter dem Einfluß der Wärmestrahlung der Gasdurchlaß gedrosselt, nicht aber erleichtert werden kann. Ist die alte Blasenfrequenz hergestellt, so rückt man mit dem inzwischen voll aufgedrehten, rauschenden Brenner in nicht zu kleinen Abständen bis zum Langbrenner wieder vor. Sollten noch unverbrannte, stickstoffliefernde Anteile im Rohr sein, so könnte die strömende Kohlensäure ihre Spülwirkung noch nicht voll entfalten, bis diese zerstört sind. Andererseits ist keine Gefahr mehr vorhanden, daß man plötzlich größere Gasmengen freimacht; der ganze Prozeß des zweiten Durchglühens geschieht also je schneller, je besser. Ist man in etwa 10 Minuten am Langbrenner angelangt, so hat man die Wahl, den beweglichen Brenner entweder ganz auszuschalten oder ihn bei Verdacht auf besonders schwerverbrennliche, stickstoffhaltige Kohle nochmals unter diejenige Stelle zu bringen, an der ursprünglich die Substanz lag. Dann setzt man die Temperatur im Rohr herab. Zuerst stellt man den Langbrenner auf halbe Flammenhöhe und vergrößert die Blasenfrequenz auf 2 je Sekunde. Sind die Blasen im Gesichtsfelde der Ableselupe bereits deutlich erkennbar, weil sie anfangen, langsamer aufzusteigen, so löscht man den Langbrenner (und gegebenenfalls jetzt auch den beweglichen) ganz aus. Die Blasenfrequenz beläßt man auf 2 je Sekunde, bis bei inzwischen fast erkaltetem Rohr von neuem Mikroblasen auftreten sind.

Damit ist die Verbrennung beendet, man schaltet das Azotometer ab und läßt das Rohr im Kohlendioxidstrom erkalten.

Das Azotometer wird bei einer 22° nicht übersteigenden Temperatur abgelesen, es muß also nötigenfalls in einen kühleren Raum gebracht werden. Man stellt die Niveaubirne zunächst so hoch als möglich, läßt sie in dieser Stellung

etwa 5 Minuten und bringt erst dann die Kalilaugemenisken auf gleiches Niveau, nach weiteren 5 Minuten liest man ab. Während der Auskühlperiode des Azotometers oder nach dem Auslöschen der Brenner findet man bequem Zeit, eine neue Substanzprobe einzuwägen. Das Verbrennungsrohr ist nach dem Auskühlen natürlich für die nächste Bestimmung sofort bereit.

Über die Ablesung des Azotometers ist nichts Besonderes zu sagen. Man liest am Boden des Meniskus ab, vermeidet in geeigneter Weise Parallaxenfehler und schätzt die $\frac{1}{200}$ ccm, was mehr als ausreichend ist.

An der Ablesung bringt man die empirische Korrektur für die bei engen Meßrohren nicht mehr zu vernachlässigende, anhaftende Kalilaugemembran an. Da diese dem Volumen proportional ist, zieht man sie in Prozenten des Volumens vor der Reduktion auf Normalbedingungen ab. Sie beträgt für Meßrohre vom angegebenen Durchmesser 1% des gefundenen Stickstoffvolumens.

Wir geben ein Beispiel zur Ausrechnung:

Einwaage:	28,36 mg Azobenzol.	Temperatur 20°.
Abgelesener Barometerstand:	762 mm	
Korrig. für Glasskala und 20°:	759 mm	
Abgelesenes Stickstoffvolumen:	3,81 ccm	
Reduziert um 1%:	3,77 ccm	
Stickstoff:	gef. 15,47%, ber. 15,39%	

11. Bemerkungen zur Rohrfüllung und zum Azotometer. Die angegebene Rohrfüllung ist das Ergebnis zahlreicher praktischer Versuche. Man muß sich von vornherein darüber klar sein, daß auch die *Dumas*-Methode eine Kompensationsmethode ist, die nur bei genauer Einhaltung gewisser konventioneller Bedingungen gute Resultate liefern kann — wenn nicht die Ausführungsform allzu kompliziert und mühsam werden soll.

Über die Bedeutung der Kupferoxydvorbehandlung ist oben schon einiges gesagt worden. Es ist auch leicht, sich davon zu überzeugen, daß ein mit Luft in Berührung gewesenes, in der Kälte mit Kohlensäure ausgespültes Rohr noch geringe Luftreste enthält, die erst beim Erwärmen abgegeben werden — ein warmes Rohr gibt zunächst immer schlechtere Mikroblassen als ein kaltes, es bedarf unter Umständen stundenlanger Erhitzung, bis wirklich alle Gasreste aus dem Kupferoxyd entfernt sind. Ein anderer Faktor, der das gemessene Gasvolumen vergrößert, ist das Auftreten von Kohlenoxyd. Kohlenoxyd ist zwar neben Kupferoxyd nicht beständig, sondern müßte das letztere zu Oxydul reduzieren. Da Kohlenoxyd, wie praktische Prüfungen zeigen, gleichgültig, auf welchem Wege, aber tatsächlich nicht selten im Azotometergasvolumen zu finden ist, wird man alle Vorsichtsmaßregeln dagegen treffen, die das Verfahren nicht belasten. Dazu gehört die Maßregel, die Kupferstrecke nicht ans Ende des Rohres, sondern zwischen zwei Kupferoxydstrecken zu legen; die Kupferstrecke kommt auf diese Weise von ganz allein in den vollen Bereich des Langbrenners zu liegen, was sehr praktisch ist, da die das Rohr verlassenden Gase eine Kupferoxydstrecke abfallender Temperatur vorfinden. An irgendeiner Stelle wird sich das Temperaturoptimum für die Reaktion $\text{CO} + 2\text{CuO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{Cu}_2\text{O}$ jedenfalls finden. Wir haben uns zwar überzeugt, daß man mit endständiger Kupferstrecke genau die gleichen guten Werte erhält wie mit mittelständiger, können aber doch nicht vorschlagen, von der bequemen und einen Sicherheitsfaktor gegen ganz Unvorhergesehenes bietenden Füllungsform abzugehen.

Eine prinzipielle Verschärfung der Resultate läßt sich auf zwei Wegen erzielen: Man kann das Verbrennungsrohr nach der Füllung mit Kohlensäure mehrmals evakuieren und wieder füllen, und man kann den Luftgehalt der Kohlensäure in Rechnung stellen.

12. Störungen. Es kommt vor, daß die Mikroblassen sich nicht mehr von der Quecksilberoberfläche lösen, sondern dauernd festgehalten werden. Tritt diese Störung bei wählender Verbrennung ein, so bleibt nichts übrig, als von Zeit zu Zeit die anhaftenden Blasen abzuschütteln, um über ihre Größe unter-

richtet zu sein. Die Analyse muß, um das Rohr von stickstoffliefernden Bestandteilen zu befreien, jedenfalls doch zu Ende gebracht werden. Reste, die sich nicht abschütteln lassen, beeinflussen auch das Resultat nicht.

Zur Abhilfe verwendet man künstlich durch Schütteln mit Äther verunreinigtes Quecksilber (vgl. oben S. 605), es genügt gewöhnlich, einige Tropfen davon durch die Birne in das Azotometer zu bringen. Aus demselben Grunde wird das Quecksilber (s. oben) auch von vornherein mit Quecksilberoxyd verunreinigt. Die Erscheinung verschwindet manchmal ebenso spurlos und plötzlich, wie sie aufgetreten war.

Bei Substanzen mit hohem Stickstoffgehalt treten unter Umständen große Restgasblasen auf, diese steigen im Meßbereich sehr langsam hoch, werden von einer folgenden eingeholt und die größere vereinigte Blase fängt sich im Meßrohr, so daß nur ein gewisses Gasvolumen sich unterhalb des Stopfens ansammelt und ein zweites, getrennt durch eine Kalilaugeschicht vom ersten, vielleicht am Ende der Meßstrecke des Azotometers. Man führt die Bestimmung durch, ohne sich weiter um die Erscheinung zu kümmern, füllt am Ende das Gefäß über dem Hahn mit Kalilauge und läßt durch geschicktes Lüften des Hahnes das schon darunter befindliche Gasvolumen nach unten reißen, wo es sich mit dem festgehaltenen an der Übergangsstelle zum Meßrohr zu einer großen Blase vereinigt. Diese drückt man nachher wieder nach oben, es gelingt ohne weiteres, sie so weit unter den Stopfen zu bekommen, daß etwa noch vorhandene Kalilauereste unter dem Drucke der hochgestellten Birne abfließen.

Wenn der obere Azotometerschliff nicht sehr sorgfältig hergestellt ist, wenn er schlecht geschmiert oder alt geworden ist, sickert etwas Kalilauge von oben durch. Man drückt, wie oben geschildert, nach beendeter Analyse wieder hoch.

Manchmal vereinigen sich einzelne Bläschen nicht freiwillig mit dem Hauptvolumen und stören dann beim Ablesen. Man schlägt bei abgelegter Birne mehrmals kurz mit dem Finger auf den Schlauch, wobei die Kalilaugemembranen platzen. Es gelingt sogar auf diese Weise, Ansätze zur Schaumbildung unschädlich zu machen, was allerdings immer ein Anlaß sein sollte, die Kalilauge zu erneuern.

Eine Kalilaugefüllung hält 20, unter Umständen mehr Bestimmungen aus. Wenn die Strecke, welche eintretende Kohlensäureblasen durchlaufen, bis sie aufgezehrt sind und nun als Mikrobläschen mit viel geringerer Geschwindigkeit langsam aufsteigen, die Bremsstrecke, zu groß wird, etwa mehr als 7 cm, ist die Kalilauge erschöpft.

Es empfiehlt sich im allgemeinen nicht, das Azotometer für die Neufüllung auseinanderzunehmen. Einfacher und zweckmäßiger ist es, die verbrauchte Kalilauge abzulassen, nur das obere Gefäß, in dem sich beim Gebrauch viel Unreinigkeiten abgesetzt haben, auszusputzen und dann von oben her mit frischer Kalilauge durchzuspülen. Wir pflegen sogar die verbrauchte Lauge wieder zu filtrieren und sie als Spülmittel zu benutzen. Ein Schlauch, der längere Zeit mit konzentrierter Kalilauge gefüllt war, gibt beim Reinigen, also beim Spülen mit Wasser, andauernd Gummischlamm ab, während er gegenüber Kalilauge selbst monatelang einigermassen indifferent bleibt.

Bevor man nach der Verbrennung im geschlossenen Rohr die Kohlensäure wieder abstellt, überzeugt man sich, ob in der mittleren Kugel des *Kipp*-Apparates Überdruck herrscht. Es kann sonst vorkommen, daß man keine Kohlensäure ins Azotometer herüberdrücken kann. Nachdem man mit dem beweglichen Brenner am Langbrenner angelangt ist, entlüftet man daher den Kipp durch den Abzweig, bis die Salzsäure den Marmor erreicht hat und aus dem Quecksilberventil Gas entweicht.

13. Vereinfachungen. Das oben beschriebene Verfahren ist für Laboratorien, in denen öfter Stickstoffbestimmungen auszuführen sind, an sich deshalb das bequemste, weil zwar die Einrichtung ein paar Stunden längern dauern mag,

die Apparatur aber zu jeder Stunde ohne eigentliche Zwischenwartung arbeitsbereit ist. Man kann indessen für Fälle, wo die Stickstoffbestimmung nur ad hoc improvisiert werden soll, einige Vereinfachungen treffen. Man kann unter Einwerfen von Marmorstücken und durch geschicktes Lüften schließlich auch einen gewöhnlichen Kippapparat für einige Zeit dazu bringen, daß er Mikroblasen liefert. Den Regulierhahn kann man entbehren, wenn man zwischen Kipp und **Z**-Rohr ein kurzes Stück dickwandigen Schlauch schaltet und dieses mit einem guten Schraubquetschhahn drosselt, es ist gut, dabei in das Lumen ein kurzes Stück Zwirn zu bringen, damit die Schlauchwände nicht verkleben. Man läßt dann die eigentliche Verbrennung in einem ganz langsamen Kohlensäurestrom vor sich gehen, ohne im übrigen etwas zu ändern.

Schließlich kann man die Kohlensäure auch aus festem Natriumbicarbonat [W. Brunner, Chemiker-Ztg. **38**, 767 (1914)] durch Erhitzen entwickeln. Man füllt ein einseitig abgeschmolzenes, starkwandiges Glasrohr von 12 mm Durchmesser in nicht zu dicker Schicht mit Bicarbonat, versieht es mit einem Eisendrahtnetzröllchen und stellt einen Bunsenbrenner darunter. Die Entwicklung der Kohlensäure auf diese Weise ist allerdings keineswegs einfach, es erfordert große Aufmerksamkeit, beim Spülen die richtigen Geschwindigkeiten einzuhalten, außerdem ist sie feucht und es sammelt sich leicht Kondenswasser an. F. Breuer [Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **9**, 354 (1937)] sammelt es daher zunächst in einem kleinen Quecksilbergasometer.

Mikroanalytisches Verfahren

Für die Stickstoffbestimmung mit 3–5 mg Substanz sind im wesentlichen lediglich die Dimensionen der Apparate und die Zeiten etwas zu verändern.

Der *Kippsche* Apparat und das Verbrennungsgestell sind die gleichen wie oben angegeben. Das Verbrennungsrohr hat eine Länge von 40 cm und einen äußeren Durchmesser von 10 mm. Der Schnabel ist 3 cm lang und hat 3–3,5 mm äußeren Durchmesser. Bei der Rohrfüllung ändert sich lediglich die Schichtlänge vom feinen Kupferoxyd der beweglichen Füllung, sie beträgt hier nur 4 cm, da die zum Spülen bei der Einführung der kleinen Substanzmengen nötige Masse viel geringer ist. Das Mikroazotometer hat einen Inhalt von 1,5–2 ccm im Meßbereich, der in $\frac{1}{100}$ ccm geteilt ist und mit der Lupe auf 0,001 ccm abgelesen wird. Als Mischröhrchen dient ein Glühröhrchen mit gutem und dicht schließendem Korkstopfen.

Die Verbrennungsgeschwindigkeiten sind folgende: Die Substanz wird bei geschlossenem Kipp im Tempo von 2 Blasen in 3 Sekunden verbrannt (maximale Geschwindigkeit!). Für das Durchglühen stellt man dann bei geöffnetem Kipp mit dem Regulierhahn wiederum das gleiche Tempo ein. Bei der Phase „Langbrenner kleinstellen“ läßt man 1 Blase je Sekunde und bei „Langbrenner aus“ 2 je Sekunde in das Azotometer eintreten. Das Tempo behält man bis zum Auftreten der Mikroblasen bei. Als Mikroblasen sind nach *Pregl* solche zu bezeichnen, deren Durchmesser bei Betrachtung mit der Lupe nicht mehr als $\frac{1}{8}$ der Entfernung zwischen zwei benachbarten Teilstrichen beträgt.

b) Die Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl

Zentigrammverfahren

Das Prinzip der Methode besteht darin, die stickstoffhaltige Substanz mit konzentrierter Schwefelsäure unter Zusatz verschiedener Katalysatoren zu zerstören, wobei der Stickstoff in Ammoniumsulfat übergeführt wird. Das mit Alkali in Freiheit gesetzte Ammoniak wird mit Wasserdampf ausgetrieben und titriert.

Zur Zersetzung mit Schwefelsäure verwendet man Jenaer *Kjeldahl*-Kolben von 100 ccm Fassungsvermögen, 16 cm lang, mit einem Halsdurchmesser von 15 mm.

Etwa 20 mg Substanz werden wie zur Stickstoffbestimmung nach *Dumas* abgewogen; man läßt die nötige Menge aus dem Wägeröhrchen direkt in den *Kjeldahl*-Kolben fallen, dann gibt man 4–5 ccm konzentrierte Schwefelsäure, eine Federmesserspitze Kaliumsulfat zur Erhöhung des Siedepunktes und einen Katalysator zu. Als Katalysatoren zur Herabsetzung der Aufschlußzeit sind empfohlen worden: Platinchlorid, Palladiumchlorid, Kupferoxyd (-sulfat), Quecksilberoxyd, Selen, Selenylchlorid, um nur die wichtigsten zu nennen. Stärkste Beschleunigung wird nach *J. Ranedo* (An. Soc. españ. Fisica Quim. **31**, 195, 1933; C. **1933** I, 2983) mit Palladium, Platin und rotem Selen erzielt. Bei Selen ist die Wirkung von der Menge des anzuwendenden Katalysators weitgehend unabhängig. Wir haben mit dem von *M. F. Lauro* [Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **3**, 401 (1931)] zuerst angewandten Selen sehr gute Erfahrungen gemacht und verwenden es fast ausschließlich. Nach *R. A. Osborn* und *A. Krasnitz* (C. **1933** I, 3988; **1935** I, 2417) erzielt man die schnellsten und sichersten Werte mit einem Gemisch von Selen und Quecksilberoxyd. Die Aufschlußzeit vermindert sich bei Gebrauch von Selen um etwa 25% gegenüber der mit Kupfersulfat als Katalysator. Bei Verwendung von Selen genügen 2–3 mg vollauf. Zur weiteren Beschleunigung gibt man nach teilweisem Erkalten während der Zersetzung tropfenweise Perhydrol zu, das natürlich nicht mit Harnstoff stabilisiert sein darf. Die Zersetzungsdauer beträgt etwa 15–20 Minuten.

Nach *A. Friedrich* [Z. physiol. Chem. **216**, 68 (1933)] kann man Substanzen, die wie Azoverbindungen, Nitroso- und Nitroverbindungen der Kjeldahlisierung an sich nicht zugänglich sind, mit Jodwasserstoffsäure im Bombenrohr vorbehandeln.

Die Erhitzung des Zersetzungskolbens nimmt man entweder im Metallbad, im *Babo*-Trichter oder, bei einer größeren Anzahl von Kolben, in einem gemeinsamen Behälter vor. Nach dem Zersetzen der Substanz verdünnt man mit 5–10 ccm Wasser.

Zum Abdestillieren dient der Apparat von *Parnass* und *Wagner* (Abb. 181). *G* ist ein Dampfentwickler, *J* ein nach der Destillation in Funktion tretendes Abflußrohr, *C* ist das im Destillationskolben *A* eingeschmolzene und unmittelbar über dem Boden von *A* endende Dampfrohr, *E* ein Silberkühlrohr mit Glasmantel als Kühler, *F* eine ausgedämpfte Vorlage. An der oberen Kugel des Destillationsapparates ist ein *Hopkins*scher Destillieraufsatz *D* angebracht. Durch den Trichter *B*, der Glas an Glas mit dem Ansatz des Dampfrohres gebracht wird, wird die mit Wasser verdünnte Zersetzungsflüssigkeit eingegossen und mehrfach mit Wasser nachgespült. Dann taucht man die Kühlermündung in die vorgelegte Salzsäure (s. unten) ein und läßt durch *B* 30%ige Natronlauge zufließen (30 ccm).

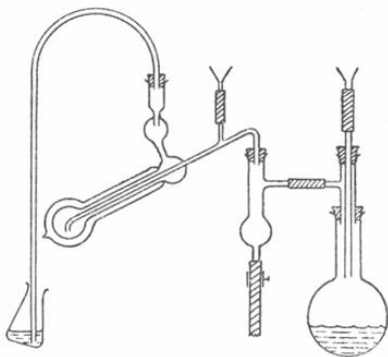


Abb. 181. *Kjeldahl*-Bestimmung nach *Parnass* und *Wagner*

Vorher ist der Dampfkolben angeheizt worden, während die Verbindung zwischen *C* und *J* durch einen Quetschhahn unterbrochen war und der Dampf aus *J* durch den Schlauch *K* entweichen konnte. Man nimmt nun den Trichter *B* aus der Drahtstütze und läßt ihn nach unten abhängen, wodurch ein vollständig genügender Abschluß erreicht wird. Dann gibt man dem Dampf den Weg nach *C* frei, verschließt *K* und destilliert 4 Minuten lang, nach welcher Zeit sicher alles Ammoniak abgetrieben ist.

Unter den Destillierkolben bringt man einen Mikrobrenner, oder man umgibt den unteren Teil mit einem evakuierten Glasmantel, was die besondere Erhitzung überflüssig macht.

Vor der Destillation läßt man während des Abwägens, Einfüllens und der Zersetzung durch die Apparatur einen möglichst kräftigen Dampfstrom gehen, auch die Vorlage wird gründlich ausgedämpft. Wo viel *Kjeldahl*-Bestimmungen ausgeführt werden, empfiehlt es sich, einen Quarz-Erlenmeyer zu verwenden. Auch das Kühlrohr kann aus Quarz bestehen.

Nach beendeter Destillation senkt man die Vorlage, so daß die Mündung des Kühlrohres frei wird, läßt noch einige Minuten Dampf durch, spült auch äußerlich ab und entfernt die Vorlage. Wird nun die Flamme unter dem Dampfkolben ausgelöscht, so tritt der Inhalt des Destillierkolbens selbsttätig nach *J* über. Man spült durch *B* mit Wasser nach, saugt wenn nötig nach *J*, läßt dort ab und kann sofort mit einer neuen Destillation beginnen.

Zum Titrieren genügen, wenn man feine Büretten mit 5 ccm Inhalt, geteilt in $\frac{1}{100}$ ccm benutzt und im Entnehmen feiner Tropfen etwas geübt ist, vollkommen die gewöhnlichen $\frac{1}{10}$ -n-Lösungen. Wieviel vorzulegen ist, berechnet man nach der vermutlichen Ammoniakmenge, als Indikator dient Methylrot.

Die Indikatorlösung bereitet man aus $\frac{1}{10}$ -n-Natronlauge und überschüssigem, festem Methylrot, das als Bodenkörper vorhanden sein muß. Von der überstehenden Lösung entnimmt man sehr kleine Tröpfchen, titriert mit $\frac{1}{10}$ -n-Natronlauge, bis die Rotfärbung eben noch besteht, kocht kurz auf und titriert auf Kanariengelb. Die Titration der Salzsäure kann auch nach *I. Bang* (Mikromethoden zur Blutuntersuchung, bearbeitet von *G. Blix*, München 1927, 6. Aufl.) ausgeführt werden, indem man eine der Salzsäure äquivalente Menge Jod aus einer Jodid-Jodatlösung in Freiheit setzt und mit $\frac{1}{10}$ -n-Natriumthiosulfat titriert. Kurz vor Beendigung der Titration setzt man Stärkelösung zu.

Mikroanalytisches Verfahren

Das *Kjeldahl*-Kölbchen und die Apparatur sind dieselben. Man verwendet zum Aufschluß nur 1 ccm Schwefelsäure, entsprechend weniger Selen und Perhydrol, verdünnt mit 1 ccm Wasser und titriert mit $\frac{1}{100}$ -n-Lösungen.

c) Die Stickstoffbestimmung nach *Ter Meulen* und *Heslinga*

Das Prinzip der Methode besteht darin, die Substanz im Wasserstoffstrom zu zersetzen, die Zersetzungsprodukte über Nickel zu leiten und das gebildete Ammoniak azidimetrisch zu bestimmen. Das Verfahren ist von hervorragender Einfachheit und eignet sich daher ausgezeichnet dort, wo selten Stickstoffbestimmungen auszuführen sind.

Ter Meulen und *Heslinga* [Neue Methoden der organ. chem. Analyse, Leipzig 1927, S. 20ff.; Recueil Trav. chim. Pays-Bas **49**, 396 (1930); Bull. Soc. chim. France V, 2, 1692 (1935)] verwenden ein beiderseits offenes Verbrennungsrohr von

40 cm Länge und 15 mm Durchmesser. Wir geben einem nach Abb. 182 geformten Rohr mit rechtwinklig abgebogenem Schnabel den Vorzug. Da die Reaktionstemperatur nicht sehr hoch ist (350°), genügt Jenaer Glas, das man leicht vor dem Sauerstoffgebläse ausziehen kann. Durchmesser und Form des Schnabels sind ohne Bedeutung. Verschließt man das hintere Ende des Rohres mit einem Korkstopfen, so fängt sich an diesem stets das Reaktionswasser, in dem Ammoniak gelöst ist. Man kann auch nach *Ter Meulen* das Titriergefäß sozusagen als Waschflasche ausbilden.

An Reagenzien braucht man für halogen- und schwefelfreie Substanzen nur $\frac{1}{20}$ -n-Salzsäure und einen Nickelkatalysator, der wie folgt hergestellt wird:

15 g Nickelformiat, aus Nickelcarbonat mit Ameisensäure hergestellt, werden fein gepulvert und in ein schwer schmelzbares Rohr eingefüllt. Dieses bringt man in einen Heizkasten, der aus Asbestpappe hergestellt und mit Bandeisen versteift wird, er enthält im oberen Deckel eine Bohrung zur Einführung des Thermometers und unten einen Schlitz für zwei mit schnittförmigen Aufsätzen versehene Bunsenbrenner, das Rohr erhält als Flammenschutz noch eine Drahtnetzrolle (vgl. S. 606).

Dann verbindet man über je eine Waschflasche mit alkalischer und saurer Permanganatlösung mit einem Wasserstoffentwickler und reduziert bei 300 bis 350° . Man läßt im Wasserstoffstrom erkalten und füllt vorsichtig in eine Stöpselflasche. Das frisch reduzierte Nickelpulver ist manchmal pyrophor, verliert diese Eigenschaft aber nach kurzer Zeit.

In den durch das Ausziehen verjüngten Teil bringt man einige Glaskugeln, darauf einen Asbestpfropfen und dann in einer Länge von 20 cm ein Gemisch von 1 Teil kurzfasrigem Asbest und 4 Teilen Nickelformiat, verschließt wieder mit einem Asbestpfropfen und reduziert im Ofen wie oben angegeben.

Zur Bestimmung mischt man die Substanz, 20–30 mg, wie auf S. 609 angegeben, in einem kleinen Reagensröhrchen mit Nickelpulver, 1–2 g, schüttet in ein geräumiges Porzellanschiffchen und spült noch zweimal mit Nickelpulver nach. Das Schiffchen führt man in das inzwischen erkaltete Rohr ein, versieht dieses mit einer kurzen Eisendrahtnetzrolle und leitet Wasserstoff mit einer Geschwindigkeit von etwa 2 Blasen je Sekunde ein. Dann versieht man den senkrecht abwärts zeigenden Schnabel des Rohres mit einem Ansatzröhrchen, das Schlauchstück ist vorher gut auszuwaschen. In die Vorlage gibt man etwas Wasser, läßt das Ansatzröhrchen eintauchen, bringt die Bürette mit $\frac{1}{20}$ -n-Salzsäure darüber, liest ab und läßt einige Tropfen Salzsäure einfließen, versetzt mit Methylrot und heizt die Füllung auf 275 – 280° an. Dann beginnt man mit dem Bunsenbrenner die Zersetzung der Substanz und beobachtet, ob der Indikator in der Vorlage nach gelb umschlägt. Tritt dies ein, so läßt man tropfenweise Salzsäure nachfließen. Auf diese sehr elegante Art und Weise kontrolliert man laufend den Fortgang der Verbrennung. Ist man mit der vollen Flamme unter dem Schiffchen angekommen, und schlägt der Indikator auch nach einiger Zeit nicht mehr um, so ist die Bestimmung beendet. Man treibt sehr vorsichtig etwa kondensiertes Wasser, das Ammoniak zurückhält, mit dem Bunsenbrenner in den Schnabel, nimmt das Ansatzröhrchen ab und spült es innerlich wie äußerlich in die Vorlage, wobei man meist noch einen Indikatorumschlag beobachtet.

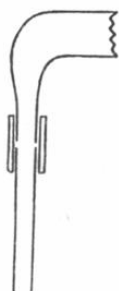


Abb. 182.
Stickstoffrohr
mit Schnabel

Schließlich titriert man auf Rosa und liest den Stand der Bürette ab. Die Apparatur ist nach dem Auskühlen und nach der Entfernung des Schiffchens für die nächste Bestimmung fertig.

Für Substanzen, die Halogen oder Schwefel enthalten, ändert man die Rohrfüllung etwas ab: auf die Glaskugel gibt man wenig Asbest, dann eine 2 cm hohe Schicht von Natronkalk und erst auf diese den Katalysator. Der Katalysator ist allerdings nach einer Schwefelbestimmung möglicherweise bereits vergiftet.

Von einer Schilderung der Milligrammmethode für das *Ter Meulen-Heslinga*-Verfahren kann abgesehen werden, da die fraglichen Abänderungen sich von selbst verstehen.

4. Kohlenstoff-Wasserstoffbestimmung

Das Prinzip der Methode besteht darin, die Substanz im Sauerstoffstrom mit Kupferoxyd zu verbrennen, aus den Verbrennungsprodukten außer Wasserdampf und Kohlensäure alle sonstigen Bestandteile chemisch zu entfernen, Wasser und Kohlendioxyd im Gasstrom über Absorptionsmittel zu führen, dort absorbieren zu lassen und die Gewichtszunahmen zu bestimmen.

Was zunächst die Oxydation anlangt, so hat sich Kupferoxyd für nahezu alle vorkommenden Fälle als Universal-Sauerstoffüberträger bewährt, nur ganz selten wird es, wenn überhaupt, nötig sein, zusätzliche Mittel, wie Platinkontakte, zu verwenden. Die chemische Bindung der sonstigen Produkte ist einfach bei Schwefel und Halogen. Schwefeldioxyd wird von Bleichromat als Bleisulfat zurückgehalten, Halogen wird als Silberhalogenid von Silberwolle gebunden. Der schwierigste Punkt ist die Unschädlichmachung der Stickoxyde.

Hierfür stehen zwei Methoden zur Verfügung: die altbekannte Reduktion zu Stickstoff an glühendem, metallischem Kupfer [*J. B. Niederl* und *B. Whitman*: *Mikrochemie* **11**, 274 (1932); *J. Lindner*, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **65**, 1696 (1932); Mikro-maßanalytische Bestimmung des Kohlenstoffes und Wasserstoffes, Berlin 1935, S. 183ff., 292, 328ff.] und die Bindung als Bleinitrat mit Bleidioxyd nach *F. Kopfer* [*Z. analyt. Chem.* **17**, 26ff. (1878)], die *Pregl* bevorzugte.

Die erste Methode ist insofern etwas mißlich, als die Kupferstrecke jeweils nur für 4—5 Bestimmungen auslangt, dann entweder frisch reduziert oder ersetzt werden muß und daher für den Dauerbetrieb gewisse Umständlichkeiten mit sich bringt. Die Verwendung von Bleidioxyd andererseits erfordert apparativ verschiedene besondere Maßnahmen und große Aufmerksamkeit.

Von den zur Füllung des Rohres notwendigen Materialien ist nur eins für den Verwendungszweck ideal: Silber; Asbest, Kupferoxyd, Bleichromat und Bleidioxyd haben erhebliche Mängel.

Die Frage der Absorptionsmittel für Wasser und Kohlensäure kann als gelöst gelten.

a) Reagenzien

Wir beginnen mit der Besprechung der chemischen Reagenzien, die Verbrennungsgase eingeschlossen, sie sind für das Zentigrammverfahren ebenso brauchbar wie für die eigentliche Mikroanalyse.

1. Luft und Sauerstoff. Die Laboratoriumsluft ist für mikroanalytische Bedürfnisse wegen ihres Gehaltes an verbrennlichen Dämpfen stets bedenklich. Man füllt Luftgasometer am offenen Fenster. *Linde*-Sauerstoff kann ohne weiteres verwendet werden. Steht nur Elektrolytsauerstoff zur Verfügung,

so ist dieser durch ein elektrisch geheiztes Katalysatorröhrchen mit Platinasbestfüllung nach *F. Böck* und *K. Beaucourt* [Mikrochemie **6**, 133 (1928)] zu schicken, das zwischen Dreiweghahn und Blasenähler mit Trockenapparat eingeschaltet wird.

2. Absorptionsmittel. Zur Absorption der Kohlensäure wird zweckmäßig nur noch Natronasbest (*Kahlbaum* oder *Merck*) verwendet, ein dem amerikanischen Ascarite vollkommen gleichwertiges Präparat. Natronasbest wird durch Einrühren von Asbest in geschmolzenes Natriumhydroxyd hergestellt, die erkaltete Masse wird zerkleinert und auf eine geeignete Korngröße ausgesiebt und in dieser Form in den Handel gebracht. Das Präparat ist grau, wird aber beim Übergang in Carbonat weiß, so daß man bequem erkennen kann, wie weit die Absorption fortgeschritten ist.

Für Wasser eignet sich sehr gut Chlorcalcium. Wir sieben aus gekörntem, in der Reibschale zerbrochenem Chlorcalcium die durch das 2-mm-Lochsieb passierende Fraktion ab, erhitzen das Produkt im Wasserstrahlvakuum, bis kein Wasser mehr entweicht und heben es in zugeschmolzenen Reagensgläsern beliebig lange auf. Chlorcalcium wird, da es stets basisches Chlorid enthält, mit Kohlensäure gesättigt, wenn es nur Wasser binden darf.

Wer die Vorbehandlung des Chlorcalciums umgehen will, kann das teurere, aber vorzügliche Magnesiumperchlorat verwenden. Es ist das wasserfreie Präparat (Anhydron: *J. T. Baker*, Chemical Company, Philippsburg N. J.) und das Trihydrat (Dehydrite) im Handel. Wir haben mit dem Trihydrat bessere Erfahrungen gemacht als mit dem wasserfreien Produkt. Das Trihydrat (*Merck*) reagiert neutral, es fällt also die vorherige Sättigung mit Kohlendioxyd weg, wie man sie beim Chlorcalcium (s. oben) und auch beim Anhydron vornehmen muß. Die Wasseraufnahme ist sehr befriedigend, das Trihydrat-absorptionsgefäß reicht ebenso lange aus wie das Natronasbestrohr.

3. Rohrfüllung. Von der aus vielen sorgfältigen Untersuchungen folgenden Tatsache ausgehend, daß Kupferoxyd und Bleichromat in sich unvermeidliche Untugenden haben, bringen wir sie nur noch in möglichst geringer Menge zur Anwendung. Kupferoxyd wird im Verlauf der Verbrennung dauernd regeneriert, Bleichromat wird im wesentlichen nur von schwefelhaltigen Substanzen in Anspruch genommen, wir mischen daher beide Mittel nicht, sondern verwenden sie in zusammenhängenden Schichten hintereinander, um das Chromat zu schonen. (*E. Sucharda* und *B. Bobrański*, Halbmikromethoden zur automatischen Verbrennung organischer Substanzen usw. Braunschweig 1929, S. 12.)

Bimsstein pro analysi wird auf 2 mm Korngröße ausgesiebt, mit Königswasser ausgekocht, gewaschen und geglüht. Aus reinem Elektrolytkupfer wird eine möglichst konzentrierte Kupfernitratlösung hergestellt, mit der man die Bimssteinstücke unter Evakuieren tränkt, dann gießt man den Überschuß ab, trocknet, zerlegt das Nitrat durch Glühen mit einer großen Flamme in einem Porzellantiegel und glüht dann noch 2 Stunden lang unter mehrfachem Umrühren im elektrischen Ofen bei 800–850° aus.

Zur Beschwerung der Bimssteinkörper mit Bleichromat fällt man analysenreines Kaliumpyrochromat mit analysenreinem Bleiacetat, dekantiert, solange sich das Bleichromat noch gut absetzt, und wäscht dann sehr sorgfältig aus, indem man das auf einer Nutsche gesammelte und lose ausgedrückte Produkt mehrfach im Porzellanmörser frisch mit Wasser anteigt. Aus dem gewaschenen Produkt stellt man mit destilliertem Wasser einen dünnen Brei her, arbeitet

ihn mit Bimssteinkörnern gut durch, trocknet und glüht zwei Stunden lang im elektrischen Ofen bei 650°.

Kupferoxyd- und Bleichromat-Bimsstein wird vom pulverförmigen abgesiebt.

Bleidioxydasbest. Das beste Bleidioxyd des Handels wird mit Salpetersäure 1,4 mehrere Stunden auf dem Wasserbad digeriert, dann sehr sorgfältig während mehrerer Tage dekantiert, bis die Salpetersäurereaktion verschwunden ist, gesammelt und nochmals sorgfältig ausgewaschen. Dann reibt man zu einem dünnen Brei an und trägt kurzfasrigen, gereinigten und geglühten *Gooch*-Tiegelasbest ein, bis man eine dicke Masse erhält. Man trocknet zunächst im Dampftrockenschrank, treibt die Masse durch ein Sieb, so daß man ein schweres, aber lockeres, klumpenfreies Präparat erhält und trocknet dieses 2 Stunden lang bei 175°. Der Bleidioxydgehalt beträgt etwa 90%, so daß man etwa 2,5 g PbO₂ im Rohr hat. In ganz entsprechender Weise können auch Bimssteinkörner mit Bleidioxyd beschwert werden. Der Bleidioxydgehalt ist geringer, was deshalb kein besonderer Nachteil ist, weil man in diesem Falle die bleidioxydhaltige Schicht besonders leicht auswechseln kann.

Metallisches Kupfer. Gebrochenes und durch ein Sieb von 2 mm Lochweite passiertes Kupferoxyd pro analysi wird im Verbrennungsrohr mit reinem, arsenfreiem Wasserstoff so vorsichtig reduziert, daß es nicht sintert. Das Metall wird, um leicht verbackene Stücke zu trennen, vorsichtig verrieben, mit Essigsäure digeriert um Alkali zu entfernen, erschöpfend mit Wasser ausgewaschen und anschließend im Verbrennungsrohr mit Sauerstoff wieder aufoxydiert. Das Reduzieren zum Metall und das Aufoxydieren wird, um das Gefüge zu lockern, nochmals wiederholt, die endgültige Überführung in metallisches Kupfer geschieht im gefüllten Rohr. (*J. Lindner*, Mikro-maßanalytische Bestimmung des Kohlenstoffes und Wasserstoffes. Berlin 1935, S. 183 ff.)

Silberwolle, Tressensilber, wird mit Alkohol und Wasser gewaschen, in einem Verbrennungsrohr zu zylindrischen Wülsten geformt und im Sauerstoffstrom ausgeglüht. Teurer, aber bequemer, ist Silberdrahtnetz, das man über Kupfer- oder Silberdrahtstücken zu Rollen vom Durchmesser des Verbrennungsrohr-Lumens aufwickelt. Man achte darauf, daß die Silberstrecken im Rohr nicht zu leicht gleiten.

Asbest (*Gooch*-Tiegelasbest) wird durch Schlämmen mit Wasser von den feinpulverigen Anteilen befreit, nachdem durch Auslesen die groben entfernt worden sind. Durch eine Jenaer Fritte wird das Wasser abgesaugt und der Asbest dann auf dem siedenden Wasserbad 3–4 Stunden mit Königswasser digeriert. Es wird wiederum abgesaugt und so lange mit destilliertem Wasser ausgekocht, bis die saure Reaktion im Waschwasser verschwunden ist. Nach dem Absaugen wird der Asbest im Trockenschrank getrocknet und dann ½ Stunde lang im elektrischen Ofen geglüht. Die besten Handelsprodukte sind oft ohne diese Reinigung brauchbar, sie müssen aber jedenfalls geprüft werden.

4. Schläuche. Die zur Verbindung dienenden längeren Schlauchstücke dürfen noch nicht benutzt worden sein, sie werden mehrere Stunden mit starker Kalilauge auf dem Wasserbad digeriert und danach lange und sorgfältig ausgewaschen, da Alkalireste den Kautschuk mit der Zeit brüchig machen. Dann bläst man noch 2 Stunden lang kräftig Wasserdampf durch, um alle von strömenden Gasen auswaschbaren, verbrennlichen Anteile zu entfernen.

Aus starkwandigem, nahtlosem, frischem Druckschlauch, sog. *Pregl*-Schlauch, von 1,9 mm Lumen schneidet man ein 20 mm langes und zwei 30 mm lange Stücke, zieht sie auf einen Faden und hängt sie mit diesem in einen kurzhalsigen Rundkolben ein, der auf dem Wasserbad geschmolzene Vaseline enthält, verschließt mit einem Kautschukstopfen, wobei man die Enden des Fadens zwischen Kolbenhals und Stopfen klemmt, um die Schlauchstücke später bequem daran wieder herausziehen zu können. Dann evakuiert man mit der Wasserstrahlpumpe, der Kolben taucht in das Wasserbad ein. Man beobachtet, wie zahlreiche Gasblasen aus den Schlauchstücken entweichen, bis oft die Vaseline von einem reichlichen Schaum erfüllt ist. Gelegentlich hebt man den Unterdruck vorübergehend auf und saugt dann wieder ab, bis nur noch geringe Gasmengen entweichen. Die Behandlung soll nicht über 20 Minuten fortgesetzt werden, weil der Kautschuk sonst zu sehr aufquillt. Man läßt die Stücke aufrecht auf Filtrierpapier stehend auskühlen, wischt sie oberflächlich ab und bewahrt sie zunächst auf.

b) Aufbau der Apparatur

Die Apparatur (Abb. 183) zerfällt in drei verschiedene Teile:

1. Gasometer, Gasdruckregler und Gasreinigung.
2. Verbrennungsrohr und Heizvorrichtungen.
3. Absorptionsgefäße und Saugvorrichtung.

Als Gasometer, in Abb. 183 nicht mitgezeichnet, kann man beliebige Vorrichtungen verwenden. Praktischerweise ist das Fassungsvermögen so zu wählen,

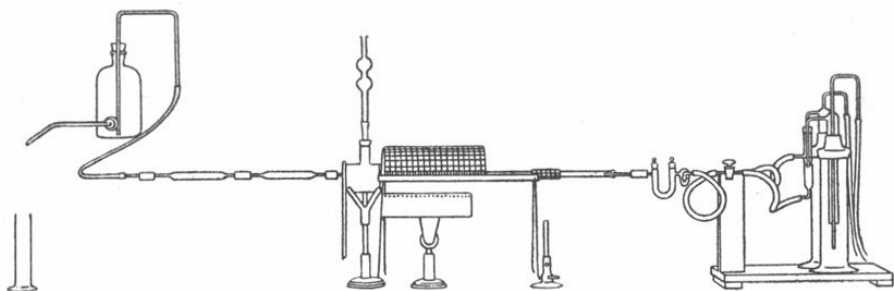


Abb. 183. Apparatur zur Kohlenstoff-Wasserstoffbestimmung

daß man nicht während eines Arbeitstages frisch zu füllen braucht. Zum Schmieren der Schiffe nimmt man Vaseline; Schläuche, die mit Sperrwasser gefüllt sind, brauchen nicht gealtert zu werden, alle Verbindungsschläuche aber, die von Luft oder Sauerstoff durchströmt werden, müssen wie oben geschildert behandelt worden sein. Von jedem der beiden Gasometer für Luft und Sauerstoff oder Stickstoff führt eine Schlauchleitung zum Druckregler (Abb. 184).

Der Regler, dessen Funktion ohne weiteres einleuchtet, bewirkt, daß Luft und Sauerstoff unter einem konstanten, maximalen Druck in das Verbrennungsrohr eintreten. Überschüssige Gasmengen entweichen nach außen. Um Luft und Sauerstoff zu sparen, reguliert man den Gasstrom zwischen Gasometer und Druckregler mit einem Präzisionsschraubenquetschhahn.

Luft und Sauerstoff werden in den beiden kleinen Rohren (Abb. 184) vorgetrocknet, gelangen dann in den Dreischenkelhahn (Abb. 183, rechts) und be-

nutzen von dort an die gleiche Leitung. An den Dreischenkelhahn schließt mit einer Schlauchschlinge das Trockenrohr (Abb. 185) an. Es besteht aus einem kleinen Blasenähler, der mit Kalilauge 1:1 gefüllt wird, so daß die Spitze der Olive 2—3 mm eintaucht, und einem mit zwei Glasstopfen versehenen U-Rohr. Man legt an die Stelle x einen kleinen Wattebausch, füllt den rechten Schenkel

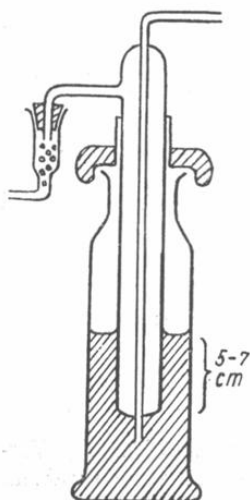


Abb. 184. Druckregler



Abb. 185. Trockenrohr

mit Natronasbest, den linken mit dem wie oben beschrieben vorbereiteten Chlorcalcium, verschließt beiderseits mit einem Wattebausch — der an das Chlorcalcium grenzende soll vorher gut getrocknet worden sein — und kittet die Glasstopfen am bequemsten mit Krönigschem Glaskitt ein (vgl. S. 7).

Das Ansatzrohr verschließt man sofort mit einer Schlauchkappe.

Die Öffnung der Olive des Blasenählers muß ziemlich genau 1 mm Durchmesser haben, da in gewissen Grenzen eine bestimmte Durchlässigkeit erwünscht ist.

Das Verbrennungsgestell kann ganz beliebig konstruiert sein, es hat eine Länge von 30 cm und eine solche Höhe, daß zwischen Verbrennungsrohr und Tischplatte im Lichten 20 cm bleiben. Die Oxydationsfüllung des Rohres wird von einem Langbrenner erhitzt, den Abb. 183, Mitte, zeigt. Er läßt sich schlimmstenfalls durch mehrere

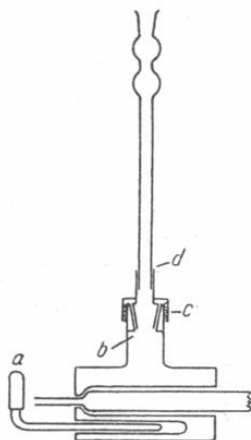


Abb. 186. Hohlgranate

- a Metallbügel,
- b Messing-Konusschliff mit Bleifolie gedichtet,
- c Messinggewinde,
- d eingekittetes Kühlrohr

Bunsenbrenner mit Aufsätzen ersetzen, ist aber sehr praktisch und bequem. Die Brennstrecke beträgt 17 cm. Der letzte, über das eigentliche Verbrennungsgestell hinausragende Teil des Rohres wird, wenn er Bleidioxyd enthält, in einem Bad von siedendem p-Cymol oder Dekalin erhitzt, damit er ständig auf konstanter Temperatur bleibt. Dafür sind die sehr bequemen, aber teureren metallischen, hartgelöteten, sog. Hohlgranaten (Abb. 186) bestimmt, die man durch Jenaer Glasgranaten nach Schöbel ersetzen kann [H. Lieb, Mikrochemie **14**, 263 (1933/34)].

Die Metallgranate besitzt am besten eine Verschraubung mit eingeschliffenem Konus, der mit Bleifolie gedichtet werden kann. Das Luftkühlrohr wird in den Metall- (Messing-) Stutzen mit Glycerin-Bleiglätte kitt eingedichtet (vgl. S. 7). Man füllt die Granate mit 15 ccm Heizflüssigkeit, für die Glasgranate empfehlen sich einige Dutzend Tarierganaten als Siederleichterer. Wir stellen die Siedegrenze so ein, daß man die obere Kugel des Luftkühlrohrs noch mit den Fingern berühren kann, daß aber die untere schon heiß ist — die Siedegrenze selbst ist

nicht immer sofort zu finden; es mag aber schon jetzt bemerkt werden, daß das gleichmäßige und konstante Sieden der Heizflüssigkeit für den Erfolg der Bestimmung von sehr großer Bedeutung ist, weswegen man dem Gasdruck einige Aufmerksamkeit schenken sollte. Wo zu bestimmten Tageszeiten der Druck im Stadtnetz plötzlich ansteigt, kann es vorkommen, daß sich Cymoldämpfe beim Herabsinken am Langbrenner entzünden.

Die Hohlgranate trägt außer dem Durchlaß für das Verbrennungsrohr noch eine Bohrung, die einen Kupfer- oder Aluminiumbügel aufnimmt. Dieser ist dazu bestimmt, die kapillaren Verjüngungen des Chlorcalciumröhrchens gelinde zu heizen, damit sich dort kein Wasser kondensieren kann.

Arbeitet man mit metallischem Kupfer, so wird das herausragende Ende des Verbrennungsrohres in einen vierkantigen Messingblock gelagert (Abb. 187), der ganz entsprechende Durchlässe bzw. Bohrungen für das Rohr und den Metallbügel erhält. Man heizt ihn mit dem Mikroflämmchen so an, daß die Temperatur im Rohrinneen etwa 200° beträgt und kontrolliert gelegentlich nach.

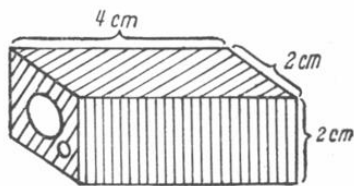


Abb. 187. Messingblock

Wie gleich bei der Füllung des Rohres besprochen wird, erhält das Rohr in seinem letzten, dem Schnabel benachbarten Teil einen künstlichen Widerstand, weiterhin bieten auch die Absorptionsgefäße den Gasen erhebliche Reibungsflächen, so daß, wenn die Absorptionsgefäße mit der Atmosphäre kommunizieren würden, am Schnabel Überdruck herrschen müßte. Um diesen Überdruck auf Atmosphärendruck zu reduzieren, stellt man mit Hilfe der Mariotteschen Flasche (Abb. 183, links) in gleich zu schildernder Weise einen gewissen Unterdruck her. Der Hebelarm ist

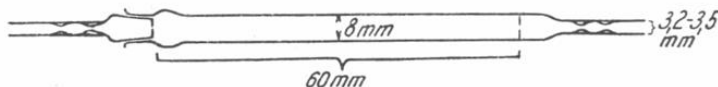


Abb. 188. Kohlensäure- bzw. Wasserabsorptionsröhrchen nach Pregl

im unteren Tubus mit Kork eingesetzt, das zweifach gewinkelte Rohr im oberen Tubus mit einem guten Kautschukstopfen, natürlich ist ein Schliff ebenso zweckmäßig. Der Verbindungsschlauch endet in einem Chlorcalcium-Sicherheitsröhrchen.

Die Absorptionsgefäße für die Mikroanalyse haben die Form von Abb. 188. Wir halten nach unseren Erfahrungen alle übrigen Konstruktionen für entbehrlich. Es ist sehr sorgfältig darauf zu achten, daß die vier capillaren Verjüngungen, welche das Hineindiffundieren von Luft verhüten sollen, ein Höchstlumen von 0,2 mm haben. Man prüft am besten beim Einkauf mit einem entsprechenden Stahldraht.

Die Enden der Ansätze sollen sauber abgeschliffen sein; wir lassen die Facetten im Flammensaum sehr vorsichtig sintern, um ihnen die Rauigkeit zu nehmen, sie sollen dabei aber nicht verformt werden. Der mit dem Schnabel des Verbrennungsrohres zusammenstoßende Ansatz des Chlorcalciumrohres, d. i. der angeschmolzene, muß im äußeren Durchmesser sehr genau mit diesem übereinstimmen. Toleranz $\pm 0,5$ mm. Die Absorptionsapparate sollen keine Fehler

haben, keine Rauigkeiten usw. Dagegen ist die Güte der Schliffe in diesem Falle nicht von besonderer Bedeutung, weil sie mit Glaskitt gedichtet werden.

Zur Füllung des Chlorcalciumröhrchens bringt man auf den Boden einen Wattebausch, stopft ihn mit einem Glasstab etwas fest, legt darauf einige gröbere, nicht besonders vorbereitete Chlorcalciumbrocken und füllt dann mit dem feinkörnigen, gesiebten und im Vakuum getrockneten Chlorcalcium bis kurz unterhalb des Stopfens auf. Um den Schliff beim Füllen des Röhrchens nicht mit den Füllmaterialien zu verunreinigen, verwenden wir einen dünnwandigen Einfülltrichter, dessen Ansatzrohr der Weite und Länge des Absorptionsröhrchens entspricht. Nachdem man noch mit einem Wattebausch verschlossen hat, erwärmt man Stopfen und Röhrchenende vorsichtig über (nicht in) der Flamme, bestreicht den Stopfen mit Glaskitt und setzt mit kurzem Ruck zusammen. Die Schlifffläche muß glasklar erscheinen. Vorsicht ist dabei insofern zu üben, daß man nicht den Durchlaß vom Hohlstopfen nach dem Inneren mit Glaskitt verlegen darf. Die Stopfenseite des Chlorcalciumröhrchens ist die trocknende, sie wird sofort mit einer Schlauchkappe verschlossen.

Das Natronasbestrohr wird am Boden mit einer Watteschicht versehen, darauf folgt trockenes Chlorcalcium in 1 cm Höhe und darauf Natronasbest bis kurz unter den Stopfen. Man verschließt wie vorhin mit einer Watteschicht und kittet den Stopfen mit Glaskitt ein. Sobald die Stopfen wieder ausgekühlt sind, reinigt man die Schliffstellen sorgfältig mit Watte und Benzol von überstehendem Glaskitt. Das Natronasbeströhrchen erhält zwei Schlauchkappen und wird beiseite gelegt. Das Chlorcalciumröhrchen wird an einen *Kippschen* Apparat geschaltet (trocknende Seite nach außen!), mit Kohlensäure gefüllt und dann noch 20 Minuten unter Druck verschlossen am Kohlensäureentwickler belassen. Dann saugt man, in der künftigen Stromrichtung, durch Calciumchlorid- und Natronalkrohr mit der *Mariotteschen* Flasche je 100 ccm Luft hindurch, worauf sie zur Analyse fertig sind und beide mit Schlauchkappen beiderseits verschlossen werden.

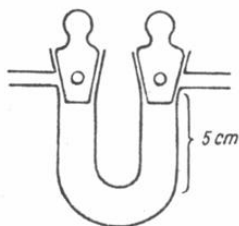


Abb. 189. Absorptionsröhrchen

Die Füllung des Absorptionsröhrchens für Wasser mit Magnesiumperchlorattri-hydrat geschieht ganz entsprechend; man saugt auch in diesem Falle 100 ccm Luft durch, die Kohlensäurebehandlung fällt jedoch fort.

Die Absorptionsgefäße für das Zentigrammverfahren sind **U-Rohre**, Abb. 189, von 5 cm Schenkellänge und 1,2 cm Durchmesser mit sorgfältig eingeschlif-fenen, durchbohrten Stopfen, sie tragen Aluminiumdrähte zum Aufhängen an der Waagschale. Die Füllung geschieht entsprechend wie oben angegeben; das Natronasbestrohr erhält als Abschluß eine 2 cm hohe Chlorcalciumschicht, die Stopfen werden mit möglichst wenig strengem Hahnfett eingedichtet.

c) Die Füllung des Verbrennungsrohres

Die Verbrennungsrohre (vgl. Abb. 176, S. 603) für beide Verfahren bestehen aus Supremaxglas und haben einen angesetzten Schnabel. Die Dimensionen sind:

1. Zentigrammverfahren, Länge 55 cm, Lumen 12 mm, Schnabellänge 30 mm, Durchmesser $3,4 \text{ mm} \pm 0,1$, Lumen 2 mm.
2. Mikroverfahren, Länge 50 cm, Lumen 8 mm, Schnabel wie oben.

Bleidioxydfüllung

Zur Rohrfüllung hält man einen sauberen, am oberen Ende mit einigen Kerben versehenen Holzstab und einen starken Eisendraht mit angebogenem Haken bereit. Das Cymol oder Dekalin in der Hohlgranate (Abb. 186) wird vorerst zum Sieden gebracht, weil die Durchlässigkeit des Rohres in der Wärme beurteilt werden muß, da Asbest in der Wärme strömenden Gasen einen höheren Widerstand bietet als in der Kälte.

Man legt zunächst in den halbkugeligen Raum am Schnabel einen Bausch Silberwolle. Darüber stopft man ziemlich fest ein einige Millimeter starkes Asbestpolster derart, daß bei Einstellung eines Luftüberdrucks von 5—6 cm am Druckregler im Blasenähler die Blasen noch sehr lebhaft, aber eben zählbar aufeinanderfolgen. Zur Beurteilung der Strömungsgeschwindigkeit bringt man die Spitze des Rohres also jedesmal in die Hohlgranate, verbindet über den Blasenähler mit dem Rohr und wartet ab, bis Wärmeausgleich eingetreten ist. Auf die festgestopfte Asbestschicht füllt man jetzt Bleidioxydasbest in einer Länge von 4 cm, wobei man das Präparat sich unter seinem eigenen Gewicht und unter Abklopfen des Rohres gut versetzen läßt. Anschließend wischt man das Rohrinne mit Holzstab und Wattewickel sehr sorgfältig aus, bis alles Bleidioxyd entfernt ist, und versieht nun die Bleidioxydschicht mit einem nicht zu kleinen, aber lockeren Asbestabschluß. Legt man jetzt das Rohr wieder in die geheizte Granate, so sollen noch 1—2 mm des Innenraumes frei sein, d. h. es soll keinesfalls die Bleidioxydschicht aus dem wirklich maximal beheizten Raum herausragen. Man wird jetzt gewöhnlich einige Zeit warten müssen, bis aus dem Bleidioxydasbest Feuchtigkeitsreste ausgetrieben sind, man achte jedenfalls darauf, wenn man die Strömungsgeschwindigkeit beurteilt. Während dieser Zeit nimmt man zweckmäßig die erstmalige Eichung des Blasenählers vor.

Man stellt mit Stoppuhr oder Sekundenzeiger die Blasenzahl je 15 Sekunden fest, verbindet den Schnabel des Rohres mit der *Mariotteschen* Flasche und senkt deren Hebel, bis die eben festgestellte Frequenz wieder erreicht ist. Dann fängt man das abtropfende Wasser eine Minute lang mit einem kleinen Meßzylinder auf und ermittelt das Volumen. Es sollen jetzt, bei einem Überdruck von 5—7 cm im Druckregler, 3—4 ccm abfließen. Ist die abfließende Wassermenge größer, so schiebt man einen vorher geformten, streng in das Verbrennungsrohr passenden, etwa 3 cm langen zylindrischen Wulst von Silberwolle bis zur Granate vor und drückt durch Nachschieben die Asbest-Bleidioxydschicht soweit zusammen, bis der gewünschte Widerstand erreicht ist. Diese Silberwollschicht soll soviel Reibung im Rohr haben, daß sie die Asbest-Bleidioxydschicht vor dem Zusammengestauchtwerden durch die nun folgende Kupferoxyd-Bleichromatschicht schützt und sie soll einerseits etwa 2 mm in die Granate eintauchen, andererseits noch bis in den Bereich des Langbrenners hinüberreichen.

Die Silberschicht wird mit einem Asbestpfropfen leicht bedeckt, dann füllt man Bleichromat-Bimsstein in 7 cm Höhe und darauf Kupferoxyd-Bimsstein in gleicher Höhe nach, läßt die Schichten sich gut versetzen und legt noch einen letzten Asbestpfropfen. Darauf folgt eine Silberschicht von etwa 3 cm.

Füllung mit metallischem Kupfer

Man legt bei geheiztem Messingblock, wie oben geschildert, den Bremspfropfen, diesmal aber wegen des geringeren Widerstandes der folgenden Füllung so, daß der Widerstand dem Gesamtwiderstand von Bremspfropfen + Bleidioxydasbest

gleich kommt, also bis bei 5—7 cm Wassersäule im Regler 3—4 ccm Wasser in der Minute abfließen. Dann gibt man 2 cm Kupferoxyd-Bimsstein darauf, weiter 1 cm Tressensilber, 4 cm des vorbereiteten kompakten Kupferoxyds, wieder 1 cm Tressensilber und füllt dann genau wie oben mit den entsprechenden Asbestzwischen-schichten zu Ende.

Das mit Bleidioxyd gefüllte Rohr versieht man mit einer langen und einer kurzen Drahtnetzrolle (17 und 4 cm) und glüht es in seinem gefüllten Teil mit Langbrenner und Granate etwa 6 Stunden lang im langsamen Sauerstoffstrom durch. Den leeren Teil glüht man mit dem beweglichen Brenner kurz aus. Erst danach prüft man erneut die Durchlässigkeit des Rohres. Wir finden es am besten, wenn jetzt, bei einem Überdruck von etwa 5—7 cm, je Minute 3—4 ccm Wasser aus der *Mariotteschen* Flasche abtropfen — vorausgesetzt, daß die *Mariottesche* Flasche selbst weder saugt noch Widerstand leistet. Man wird also wieder die Blasenfrequenz bei freiem Schnabel feststellen, dann die Flasche anschalten und die alte Frequenz durch Heben oder Senken des Hebels herstellen. Ist die Durchlässigkeit des Rohres noch etwas zu groß, so kann man die Asbestschicht oft noch dadurch versetzen, daß man mit einem Lineal in axialer Richtung kurz und kräftig gegen den Schnabel klopft. Reicht die Maßnahme nicht aus, so nimmt man das Rohr aus dem Verbrennungsgestell, (nachdem es etwas ausgekühlt ist), und läßt es mit dem Schnabel leicht auf die Tischplatte stauchen. Dabei versetzt sich die Asbestzone ziemlich stark, man muß also vorsichtig sein. Sollte die Durchlässigkeit zu gering gewesen sein, so hebt man das Rohr, Schnabel nach oben, unter etwa 45° an und klopft mit dem Lineal die Asbestschicht ab, die sich dabei etwas lockert. Hat man schließlich, was aber nur bei Anfängern vorzukommen pflegt, die Asbestschicht vollkommen versetzt, so muß man die Bimssteinfüllung und also auch die vordere Silberschicht vorübergehend entfernen. Man staucht dann das Rohr mit der Mündung auf, so daß die Silberschicht am Schnabel etwas Raum freigibt, klopft die Asbest-Bleidioxydzone locker und schiebt dann mit der Silberwollschicht wieder soweit zusammen wie nötig.

Das mit metallischem Kupfer gefüllte Rohr ist leichter auf den verlangten Widerstand zu bringen. Nachdem es wie oben mehrere Stunden lang mit Langbrenner und Kupferblock im Sauerstoffstrom ausgeglüht ist, verdrängt man den Sauerstoff durch Stickstoff, reduziert die kompakte Kupferstrecke vorsichtig mit Wasserstoff und läßt im Stickstoffstrom erkalten.

Ein wenig beachteter Umstand ist der, daß die Strömungsgeschwindigkeiten nur für einen bestimmten Rohrdurchmesser gültig sind, nämlich für ein Lumen von 0,8 cm. Kommen größere Abweichungen vor, so sollte man auf gleiche lineare Strömungsgeschwindigkeiten umrechnen. Ähnlich inkonsequent ist es im Grunde, daß man den nicht ganz geringen zusätzlichen Widerstand des Trockenapparates als konstant annimmt. Korrekt wäre es, diesen dadurch zu eliminieren, daß man anfangs mit dem leeren Trockenapparat arbeitet, diesen während des Durchglühens füllt und dann erst wieder die alte Strömungsgeschwindigkeit herstellt. Mißlich ist nur das Füllen des schon Kalilauge enthaltenden Trockenrohres.

d) Das Wischen und Wägen der Absorptionsgefäße

Wir beschreiben nur das Wischen und Wägen der mikroanalytischen Absorptionsgefäße. Die für das Zentigrammverfahren dienenden werden sinngemäß behandelt. Natürlich sind alle Toleranzen um rund das 5-fache größer.

Es sollte niemand den Versuch machen, mikroanalytische Kohlenstoff-Wasserstoff-Bestimmungen auszuführen, ohne vorher das Wischen und Wägen

der Absorptionsgefäße geübt zu haben. Da die Absorptionsgefäße offen gewogen werden müssen, und da sie trotz der diffusionsverzögernden Wirkung der capillaren Verjüngungen nicht beliebig lange an der feuchten Luft der Atmosphäre liegen können, kürzt man die Zeit zwischen Reinigung und Wägung so weit wie irgend möglich ab.

Frisch gefüllte Röhrchen werden unter Kontrolle mit der Lupe äußerlich sorgfältig mit benzolfuchtem Lappen gereinigt, dann putzt man die Ansätze mit Stahldraht und Wattewickel sehr gründlich aus und reibt sie nun mit zwei gewaschenen, weichen Wildlederläppchen nochmals ab. Das Wischen mit dem Lederlappen läßt sich nicht beschreiben, man fühlt die Wirkung am reibungslosen, sanften Darübergleiten. Die gewischten Röhrchen werden in der linken hinteren Ecke des Waagekastens auf dem in Abb. 170 gezeigten Gestell mit der Drahtgabel (Abb. 166) niedergelegt.

A. Friedrich [Mikrochemie **19**, 23 (1935/36)], vgl. auch H. Sternberg [ebenda **22**, 188 (1937)], verwendet ein Kontrollrohr, das genau wie das Absorptionsröhrchen für Kohlendioxyd beschickt und bei der Analyse als letztes angeschaltet wird. Es macht alle Manipulationen wie das An- und Abschalten, Wischen und Wägen mit, seine Gewichtsänderungen werden als Korrekturen verwertet.

Bei der Bestimmung des Gewichts verfährt man, um die vorgeschriebenen Zeiten einhalten zu können, stets in folgender Weise: Angenommen, es seien für die Röhrchen bereits Tarafläschchen nach Abb. 172, S. 601 hergerichtet, so wird man, nachdem die Röhrchen auf das Gestell abgelegt sind, etwa eine Substanzwägung vorzunehmen haben. Dann mögen etwa 10 Minuten verstrichen sein, nachdem das erste der beiden Röhrchen abgelegt wurde. Man bringt aber zunächst das andere auf die Haken der linken Waagschale und tariert es mit Tarafläschchen und Reiter soweit aus, daß man die richtige Reiterkerbe schon von vornherein weiß. Das mag 2 Minuten gedauert haben; man bringt nun das erste Röhrchen auf die Waagschale, tauscht auch die Tarafläschchen aus und bestimmt das Gewicht mit einer Genauigkeit von $\pm 10 \gamma$. Es ist praktisch bedeutungslos, ob man bei Einwaagen von > 3 mg genauer wägen will. Die Absorptionsgefäße sind auch unter günstigen Umständen niemals genauer als auf $\pm 5 \gamma$ definiert; wer gezwungen ist, eine Analyse mit weniger als 3 mg durchzuführen, könnte also mit einem gewissen Anschein von Berechtigung auf 5γ ablesen. Für die normalen Einwaagen ist das, wie gesagt, überflüssig. Da man jetzt nur ganze Teilstriche abzulesen hat, geht die Wägung schnell vonstatten und man ist ohne Mühe in der Lage, während der 15. Minute nach dem Ablegen das Gewicht abzulesen. Das andere Röhrchen, und zwar zweckmäßigerweise das Chlorcalciumgefäß, wird dann seinerseits 15 Minuten, nachdem es abgelegt worden war, gewogen sein, da man die Stellung des Reiters schon vorher ermittelt hatte.

Die erste Übung beim Röhrchenwischen besteht darin, daß man nach der Festlegung des Gewichts die beiden Röhrchen noch einmal wie vorhin mit Wattewickel und Lederlappen abputzt, wobei die inzwischen niedergeschlagene Wasserrhaut wieder entfernt wird. Man beobachtet anfangs, daß die Lederläppchen mit einem gewissen Widerstand zu tun haben, nach dem drehenden und streichenden Abledern sind die Röhrchen dann für das Fingerspitzengefühl glatt und widerstandsfrei geworden.

Die so zum zweitenmal gewischten Röhrchen werden auch zum zweitenmal, wie oben geschildert, 15 Minuten nach dem Ablegen gewogen. Sie sollen keine 10γ überschreitende Gewichtszunahme zeigen. Bis man diese für den Erfolg

der Bestimmung ungemein wichtigen Handgriffe des Wischens und schnellen Wägens ohne Aufenthalt und ohne Störung beherrscht, raten wir keinesfalls zur Blindbestimmung überzugehen.

e) Blindbestimmungen

Für die Blindbestimmung müssen noch die beiden Schlauchstücke zur Verbindung von Schnabel und Chlorcalciumrohr einerseits, von Chlorcalciumrohr und Natronasbestrohr andererseits vorbereitet werden. Man entfernt zunächst den Vaselineüberschuß aus dem Rohrlumen je eines 20- und eines 30-mm-Schlauchstückes mit Stahldraht und Wattewickel, ohne dabei mit dem Draht etwa die innere Oberfläche zu verletzen, dann wechselt man den Wattewickel und putzt die Stücke mit nicht zu wenig Glycerin sehr sorgfältig aus, was man wieder mehr gefühlsmäßig feststellt. Schließlich entfernt man alles überschüssige Glycerin mit trockenen Wattewickeln, überzeugt sich, ob beim Durchblicken mit der Lupe gegen die Lampe das Schlauchlumen blank und frei von Flüssigkeitströpfchen erscheint, und prüft das Stück durch Überziehen über die Ansätze eines alten Absorptionsröhrchens oder ein Stückchen Glasrohr gleichen Durchmessers. Ein richtig glyceriniertes Schlauchstück soll sich saugend, aber ohne erheblichen Widerstand wieder vom Ansatzröhrchen abziehen lassen. Auch diese hier mit Absicht ausführlich beschriebene Manipulation muß erlernt werden.

Man verbindet die beiden Absorptionsrohre nunmehr unmittelbar nach dem Wägen, indem man die beiden Stopfenenden mit dem längeren 30-mm-Stück vereinigt, das 20-mm-Stück kommt über das noch freie Ende des Chlorcalciumröhrchens. Gewöhnt man sich von vornherein an dieses Verfahren, so wird man niemals die Reihenfolge oder die Richtung der Röhrchen miteinander verwechseln.

Mit den beiden vereinigten Röhrchen begibt man sich nun an den Verbrennungsplatz. Voraussetzung ist, daß das Rohr die richtigen Strömungsverhältnisse zuläßt, also 3—4 ccm Gasdurchlaß bei 5—7 cm Überdruck im Regler, und daß man die Kennzahl des Blasenjäblers notiert hat, nämlich diejenige Blasenzahl je 15 Sekunden, die bei geheizter Granate und bei der von nun an nicht mehr veränderten, ausprobierten Stellung des Druckreglers für Sauerstoff beobachtet wurde. Diese Zahl schwankt von Tag zu Tag etwas und ist vor jeder Analysenserie mit der Uhr neu festzulegen. Man schaltet nun die Absorptionsgefäße, für die irgendein geeignetes Gestell oder eine Aufhängevorrichtung vorhanden sein muß, an den Schnabel des Verbrennungsrohres und beobachtet, wenn die capillaren Verjüngungen die richtigen Dimensionen haben, jetzt eine merkliche Verzögerung der Blasenfrequenz. Man verbindet sofort mit dem Sicherheitsrohr der *Mariotteschen* Flasche und stellt die alte Blasenfrequenz wieder her.

An einem mit Bleidioxyd gefüllten Rohr läßt man, den bei der Analyse obwaltenden Verhältnissen entsprechend, etwa 40 ccm Wasser aus der *Mariotteschen* Flasche abfließen, schaltet auf Luft um, stellt den Luftregler 2 cm tiefer als den Sauerstoffregler und fängt nun, ohne etwas weiteres zu ändern, noch 75 ccm Wasser auf. Es sind also im ganzen 115 ccm Gas durchgegangen. Nun hebt man den Hebel der *Mariotteschen* Flasche an, löst die Absorptionsgefäße vom Schnabel und vom Sicherheitsrohr und bringt sie wieder zur Waage.

Für die Kupferfüllung ändern sich die Verhältnisse wie folgt: Die Röhrchen werden zunächst mit Stickstoff gefüllt, dann gewogen und an das im Stickstoff-

strom glühende Rohr angeschaltet. Darauf läßt man 40 ccm Luft und 75 ccm Stickstoff durchströmen und verfährt weiter genau wie oben.

Jetzt steht der Stickstoffdruckregler 2 cm tiefer als der Luftregler, der die Funktion des früheren Sauerstoffreglers hat. Die während der Wartezeit stattfindende Diffusion gegen die Atmosphäre ist bei den stickstoffgefüllten Röhrchen unwesentlich, während sauerstoffgefüllte nicht ganz unbedenklich wären. Man hat also die Röhrchen, wenn man mit metallischem Kupfer arbeitet, zu Beginn einer Analysenserie stets neu mit Stickstoff zu füllen, während das Rohr im Stickstoffstrom ausgeglüht wird, Zeitverlust entsteht dabei kaum.

Hat man sich beim An- und Abschalten, was recht gut möglich ist, bemüht, die Absorptionsröhrchen nur an den Ansätzen und auch dort nicht direkt mit den Fingern zu berühren, so genügt es vollkommen, sie jetzt wieder mit Watte- und Lederlappen zu säubern, und zwar energisch und mit kräftigem Druck an den Ansätzen, dort wo die Schlauchstücke gesessen haben, vorsichtig und unter Vermeidung zu starken Reibens in den mittleren dünnwandigen Teilen. Reibt man nämlich bei dieser Gelegenheit die Absorptionsröhrchen warm, so hat man trockene Luft nach außen befördert, die beim Wiederausköhlen durch feuchte verdrängt werden wird, so daß erhebliche Gewichtszunahmen die Folge sein würden.

Die erlaubte Gewichtszunahme der Absorptionsröhrchen beim Blindversuch bedarf einer kurzen Zwischenbetrachtung:

Da man für jedes Gramm Wasserstoff 9 g Wasser zur Wägung bringt, drückt sich ein fehlerhafter Gewichtszuwachs des Chlorcalciumröhrchens nicht sofort im Resultat aus. Bei Wassergehalten von etwa 10% und 4 mg Einwaage entsprechen erst etwa 40 γ Wasser 0,1% Wasserstoff. Da man außerdem unter den Analysenbedingungen stets mit einem Wasserverlust zu rechnen hat, ist ein Blindwert von 50 γ beim Chlorcalciumröhrchen unbedenklich. Beim Natronasbeströhrchen ist die Toleranz geringer, immerhin machen bei 4 mg Einwaage und einem angenommenen Kohlenstoffgehalt von etwa 80% erst 30 γ 0,2% im Resultat aus. Wiederum muß man an sich bei der Analyse mit Kohlen säureverlusten rechnen, ein Blindwert von 30 γ im Natronasbestrohr ist daher gleichfalls zuzulassen.

Die Toleranzen für das Zentigrammverfahren sind beim Wägen: 0,05 mg, beim Blindversuch: 0,2 mg für Wasser, 0,1—0,15 mg für Kohlensäure.

Man kann die Gewichtszunahmen der Absorptionsgefäße am nicht mit Substanz beschickten Rohr an sich ohne besondere Mühe viel weiter herunterdrücken, bis auf 10 γ und weniger. Wir können aber darin keinen besonderen Vorteil erblicken, im Lauf der Analyse ändern sich die Verhältnisse wiederum nicht unerheblich, so daß wir der Blindbestimmung zwar einen großen Wert zur Aufdeckung erheblicher Mängel beimessen und sie niemals unterlassen, die Arbeitsbereitschaft einer Apparatur wird jedoch immer erst durch Testanalysen ermittelt.

f) Testanalysen

Im Anschluß an eine Blindbestimmung mit nicht mehr als den erlaubten Gewichtszunahmen von 50 bzw. 30 γ für die beiden Absorptionsrohre geht man zur Testanalyse über. Wir empfehlen dem Ungeübten Azobenzol wegen seines intensivfarbigen Dampfes, der die Beobachtung der auftretenden Erscheinungen

sehr erleichtert. Man hat jetzt, nachdem die Röhrchen gewischt sind, in das saubere und ausgeglühte Platinschiffchen 3—5 mg Substanz mit einer Ablesegenauigkeit von 1 γ einzuwägen. Der Ungeübte wird Mühe haben, dies zu erledigen, ehe die 15 Minuten Verweilzeit der Röhrchen verstrichen sind. Es empfiehlt sich deshalb wohl, die Wägung schon vorher vorzunehmen. Über das Abwägen von Flüssigkeiten vgl. S. 631.

Noch vor dem Abziehen der Röhrchen vom Verbrennungsrohr hatte man zweckmäßig den Langbrenner klein gestellt und das kurze Drahtnetzröllchen bis ans vordere Ende des Gestells vorgezogen, damit die Stelle, an welche das Schiffchen mit der Substanz kommt, genügend auskühlen kann. — Das mit der Substanz beschickte Schiffchen bringt man auf dem Aluminiumblock mit der Glashaube geschützt an den Verbrennungsplatz. Bei dieser Gelegenheit schaltet man wieder auf Sauerstoff um und kontrolliert die Blasenfrequenz. Sind die Röhrchen gewogen, so schaltet man sie wie oben beschrieben an, stellt jetzt den Hebel der *Mariotteschen* Flasche hoch, entfernt den Stopfen aus der Rohrmündung, wischt diese schnell aus und führt in folgender Weise das Platinschiffchen ein: mit der linken Hand hebt man den Aluminiumblock vor die Rohrmündung, ergreift mit der rechten die Platinpinzette und setzt das Schiffchen im Rohr ab. Nun fährt man mit einem dünnen, am Ende zu einem kurzen Spatel flachgedrückten Glasstab unter die Kappe des Schiffchens und schiebt es, ohne daß es umfallen könnte, schnell bis auf 7—8 cm an die Silberschicht vor. Dann zieht man den Gummistopfen durch die hauchartig mit Glycerin eingeriebenen Finger, setzt ihn in die Mündung, glyzeriniert auch den Dorn und stößt ihn nach.

Damit nicht unnütz Sauerstoff entweicht und der Druckregler gefüllt bleibt, stellt man den Dreischlenkelhahn vorher unter 45°, jetzt schaltet man wieder auf Sauerstoff um, stellt mit der *Mariotteschen* Flasche annähernd die alte Blasenzahl her, heizt mit dem Langbrenner auf helle Rotglut an und reguliert erst jetzt die Blasenfrequenz genau. Gleichzeitig kann man in etwa 3 cm Entfernung vom Schiffchen mit dem beweglichen Brenner vorsichtig anheizen. In der bis zur Wiederherstellung der ursprünglichen Blasenfrequenz verstreichenden Zeit — die Frequenz geht zurück, weil die Temperatur steigt und die Bremsstrecke am Schnabel nicht sofort einen Druckausgleich gestattet — legt man den Aluminiumbügel über die capillaren Verengungen des Chlorcalciumröhrchens, wobei man sehr sorgfältig darauf achtet, daß der Bügel auch wirklich mit dem Glas Kontakt hat.

Ist alles dieses erledigt, so beginnt man mit der Verbrennung, die bei Azobenzol etwa folgendermaßen verläuft: Die Substanz schmilzt bei Annäherung der Flamme des beweglichen Brenners, destilliert aus dem Schiffchen heraus, schlägt sich als roter Ring zunächst dahinter wieder nieder und sammelt sich schließlich als Tropfen am Boden des Rohres an der kältesten Stelle zwischen den beiden Feuern. Während dieser Zeit richtet man seine Aufmerksamkeit neben allem übrigen besonders auf den Blasenähler. Wenn im Rohr wegen der Verdampfung der Substanz oder später wegen schneller Oxydation eine Volumvermehrung auftritt, die durch die Bremsstrecke nicht sofort ausgeglichen werden kann, so läßt die Blasenfrequenz nach. Es tritt also jetzt weniger Sauerstoff in das Rohr ein. Man wartet nach jedem Verändern der Stellung des beweglichen Brenners unbedingt ab, ob eine solche Frequenzverminderung eintritt, und läßt sie jedenfalls vorübergehen, ehe man weiter vorrückt. Je geschickter man mit dem Brenner vorgeht, um so weniger macht sich der Verbrennungsprozeß am Blasenähler bemerkbar.

Hat man es dahin gebracht, daß der Azobenzoltropfen zwischen Langbrenner und Bunsenbrenner an einer Stelle unbeweglich liegt, so muß man mit weiteren Veränderungen sehr vorsichtig sein. Am besten läßt man, solange man nicht geübt ist, zunächst den beweglichen Brenner stehen und beobachtet, ob im Laufe der nächsten Minuten der Tropfen allmählich kleiner wird, was sich recht gut verfolgen läßt. Erst wenn man dies auch nach 3 Minuten nicht bemerken kann, geht man mit der Bunsenflamme sehr vorsichtig weiter vor. Kommt es in dieser Phase zu einer plötzlichen Verdampfung, so ist die Bestimmung meist verloren. Wenn alles Azobenzol abdestilliert ist, kann man mit dem beweglichen Brenner ziemlich schnell bis zum Langbrenner vorrücken, immer allerdings unter Beobachtung des Blasen Zählers. In dieser Phase beobachtet man häufig eine erhöhte Blasenfrequenz im Zähler. Das rührt von der jetzt besonders lebhaft stattfindenden Kohlensäureabsorption im Natronasbestrohr her und ist ohne Belang.

Am Langbrenner angekommen, entfernt man den Bunsenbrenner, zieht das kurze Röllchen vorsichtig bis an den Rand des Verbrennungsgestells zurück, schaltet auf Luft um (Luftregler stets etwa 2 cm tiefer als Sauerstoffregler), gießt das bisher aus der *Mariotteschen* Flasche abgeflossene Wasser, etwa 40 ccm, beiseite und fängt noch 75 ccm auf. Sofort glüht man dabei mit dem beweglichen Brenner kurz und kräftig nochmals den leeren Rohranteil durch und achtet darauf, ob etwa im Schiffchen noch kohlige Reste vorhanden sind. Ist dies der Fall, so würde man unter Umständen mit dem Umschalten auf Luft noch zu warten haben. Sobald man wieder am Langbrenner angekommen ist, löscht man den beweglichen aus und hat nun nur noch auf das Abfließen der 75 ccm Wasser zu warten.

Das Abschalten, Wischen und Wägen der Absorptionsgefäße geschieht wie oben bei der Blindbestimmung geschildert. Verfügt man über zwei Platinschiffchen, so wird man während der Spülzeit bereits eine neue Substanzprobe eingewogen haben, dann stellt man den Langbrenner gegen Ende der Spülzeit (nach 60 ccm) bereits klein und kann nun nach dem Wischen der Röhren in Bequemlichkeit mit dem Platinhaken das leere Schiffchen herausziehen und es gegen das volle austauschen. Bedenken gegen diese Maßregel würden bei leicht flüchtigen oder leicht sublimierenden Substanzen herrschen. Hat man nur ein Platinschiffchen, so zieht man es mit einem Platinhaken am Glasstab heraus, verschließt das Rohr wieder, schaltet auf Sauerstoff um und stellt den Langbrenner klein. Die Einwägung der neuen Substanzprobe muß dann in der 10-Minutenpause nach dem Röhrenwischen erledigt werden, was nach einiger Übung leicht gelingt.

Die Verbrennung mit metallischem Kupfer geschieht, wenn irgend möglich, nur mit Luft. Gespült wird mit Stickstoff. Die Kupferschicht wird frisch reduziert, wenn die unverbrauchte Kupferstrecke nur noch 1 cm lang ist.

Die Fehlergrenzen betragen $\pm 0,3\%$ für Kohlenstoff, für Wasserstoff kann man sie auf $-0,2$ und $+0,4\%$ legen. Die erste Analyse nach einer Blindbestimmung fällt im Wasserstoffwert meist etwas zu niedrig aus. Über eine Abhilfe dagegen vgl. S. 633.

g) Einwägen von Flüssigkeiten und Analyse von aschehaltigen Substanzen

Sirupe und Flüssigkeiten mit sehr geringem Dampfdruck kann man im Platinschiffchen abwägen. Eine Inkonstanz des Zeigerausschlages der Waage nach der positiven Seite würde darauf aufmerksam machen, daß die Substanz hygroskopisch ist (siehe unten), nach der negativen, daß sie verdunstet. Bei tief-siedenden Flüssigkeiten verfährt man folgendermaßen: Eine saubere Schmelzpunktscapillare von etwa 1 mm Lumen wird in der Mitte über der Sparflamme

des Bunsenbrenners zusammengeschmolzen und dann auf etwa 25 mm ausgezogen (Abb. 190a). Diesen Glasfaden bricht man in der Mitte auseinander und läßt das Ende zu einer kleinen Kugel auflaufen. Man erhält so einen „Handgriff“. Auf den Boden der Capillare kann man nun ein Körnchen Kaliumchlorat bringen und dieses durch kurzes Aufschmelzen festlegen (Abb. 190b). Dann zieht man in etwa 1 cm Entfernung vom Boden der Capillare das offene Ende zu einer 10–15 mm langen, haarfeinen Spitze aus, bricht am Ende ab und überzeugt sich, ob ein Lumen vorhanden ist (Lupe!). Diese Capillaren werden gewischt und auf 1 γ genau gewogen, als Tara kann eine andere genommen werden. Zum Einfüllen der Substanz erwärmt man ganz vorsichtig, ohne dabei das Kaliumchlorat zu schmelzen, taucht mit dem offenen Ende in die Flüssigkeit ein und läßt davon eine Menge von 3–5 mg einsaugen. Die Hauptmenge befördert man nun mit einer Handzentrifuge bis zum Boden. Behelfsmäßig kann man die Capillare in einen Korkstopfen stecken, der an einem Bindfaden befestigt ist und um die Hand als Drehpunkt geschleudert wird. Oft genügt auch

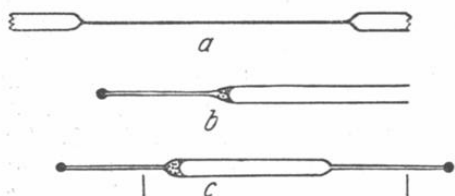


Abb. 190. Herstellung der Flüssigkeitskapillaren

das Aufstoßen der Capillare. Aus der feinen Spitze entfernt man zurückgebliebene Flüssigkeitsreste, indem man sie vorsichtig durch die Sparflamme zieht. Die Spitze wird dann zugeschmolzen (Abb. 190c). Nach dem Abkühlen bestimmt man die Gewichtszunahme. Zur Verbrennung werden dann die beiderseitigen Spitzen abgebrochen und die Capil-

lare, mit der offenen Seite der Rohrfüllung zugekehrt, auf einer Platinblechrinne in das Verbrennungsrohr gebracht.

Hygroskopische Substanzen werden mit dem Platin oder Porzellanschiffchen in einem Wägeschweinchen zur Wägung gebracht. Getrocknet wird entweder im Mikroexsiccator nach *Pregl* oder in der für Mikrozwecke von *W. Münster* [Mikrochemie **14**, 23 (1933/34)] abgeänderten Trockenpistole, die man beide in dem *Pregl*schen Trockenblock (Abb. 194, S. 637) erhitzen kann. *Unterzaucher* hat einen Hochvakuummikroexsiccator angegeben, der für extrem hygroskopische Substanzen dient, Hersteller: Glasbläserei *W. Neumann*, München. Vgl. auch *Röscheisen* und *Brettner* [Chem. Fabrik **10**, 321 (1937)].

Schwer verbrennliche, auch aschehaltige Substanzen, wie Alkali- und Erdalkalisalze, mischt man im Porzellanschiffchen mit Kaliumbichromat, das vorher durch Erhitzen getrocknet ist. Von *J. Meyer* und *H. Tischbiereck* [Z. analyt. Chem. **80**, 241 (1930)] werden zu diesem Zwecke Vanadinoxyde (V_2O_5 , V_2O_4) empfohlen. Den zum Mischen verwendeten kurzen Platindraht beläßt man im Schiffchen. Neuerdings wird Ammonvanadinat empfohlen.

Explosive Substanzen vermischt man im Schiffchen mit ausgeglühtem Quarzsand und verbrennt dann nur im Luftstrom.

b) Störungen

Strömungsverhältnisse. Es kann vorkommen, daß der Druckregler unter seinem eigenen Gewicht absinkt, man klemme ihn von vornherein gut fest.

Bei manchen Gasometern kann der Druck nachlassen, wenn das Vorratsgefäß nicht mehr voll genug ist, so daß dann die Druckreglerglocke nicht mehr gefüllt wird.

Wenn der Aluminiumbügel die capillaren Verjüngungen am Chlorcalciumröhrchen nicht berührt, bildet sich dort ein Wasserverschluß. Stellt man ein plötzliches Stocken des Blasen Zählers fest, so bringt man die Platinpinzette schnell in die Bunsenflamme und nimmt das Ansatzrohr des Röhrchens zwischen deren heiße Backen, worauf das Wassertröpfchen sofort verdampft. In diesem Falle pflegt die Bestimmung oft keinen Schaden zu erleiden.

Rückdiffusion. Substanzen, die sich beim Erwärmen plötzlich zersetzen, bringen dann den Blasen Zähler zum Stehen, was zur Rückdiffusion von Dämpfen nach den kalten Teilen des Rohres führt. Man bringt die Bestimmung jedenfalls zu Ende, beginnt beim zweiten Durchglühen mit dem beweglichen Brenner so nahe wie möglich an der Rohrmündung und glüht nach Beendigung der Spülzeit bei abgenommenem Absorptionsröhrchen unter Saugen mit der *Mariotteschen* Flasche den leeren Rohranteil kräftig von der Mündung an durch. Anschließend muß man nach dem Auskühlen erneut mit 75 ccm Gas spülen, ehe man zu neuen Bestimmungen übergeht. Man verdünnt dann die Probe reichlich mit ausgeglühtem und im Exsiccator erkaltetem, reinem Quarzpulver.

Sonstige Störungen können bei tadellos aufgebauter Apparatur nicht vorkommen.

i) Diskussion der gesamten Methode

Auch die Kohlenstoff-Wasserstoffbestimmung ist eine auf Fehlerkompensation beruhende, konventionelle Methode. Man erreicht bei großer Übung und höchster Sorgfalt der Ausführung wohl im Durchschnitt eine größere Genauigkeit als oben angegeben, etwa 0,2% für den Kohlenstoffwert und 0,2–0,1% für den Wasserstoffwert, doch kommen, was jeder selbstkritische Beobachter stets zugegeben hat, gelegentlich auch etwas größere Abweichungen vor. Das zu ändern, liegt nicht in der Macht des Ausführenden, es handelt sich dabei um eine seltene, aber nie ganz auszuschließende Fehlerhäufung.

Anders ist es mit bestimmten Mängeln der Methode bestellt, die sich beherrschen bzw. vermeiden lassen. Die unvollkommenste Stelle der ganzen Apparatur ist die Granatfüllung und die Kautschukverbindung vom Schnabel zum Chlorcalciumrohr, wir beginnen daher die Diskussion damit.

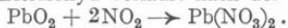
Bleidioxyd ist hygroskopisch und hält auch bei 180° noch Wasserreste zurück, die erst nach längerer Zeit an strömende trockene Luft abgegeben werden. Dazu wäre viel mehr Luft notwendig, als zum Spülen für eine Analyse verwendet wird. Führt man eine Analyse mit einem Rohr aus, das nach der Herstellung längere Zeit im trockenen Luftstrom ausgeglüht wurde, so enthält das sehr gut getrocknete Dioxyd beim Abbrechen der Bestimmung noch einige Zehntelmilligramme des aus der Substanz stammenden Wassers und der Wasserstoffwert fällt etwas zu tief aus. Im Gegensatz dazu liefert die erste Analyse eines Arbeitstages meist einen zu hohen Wasserwert, weil nicht alles über Nacht eingedrungene Wasser beim Anheizen und meist nur kurzen Durchspülen entfernt wird. Alle späteren Analysen liefern aber vorzügliche Wasserwerte, weil jetzt von einer Bestimmung zur anderen annähernd die gleiche Wassermenge im Rohr bleibt.

Gegen diese Untugend gibt es nur ein sicheres Mittel, das allerdings etwas Zeit kostet: man bringt zunächst einige Milligramme (roh gewogen oder geschätzt) Bariumchloriddihydrat in einem Porzellanschiffchen ein, setzt das Wasser durch Erhitzen in Freiheit und spült mit 100 ccm Luft nach. Geht man mit der Strömungsgeschwindigkeit auf etwa 5 ccm je Minute, so kann die Vorbereitung in etwa einer halben Stunde erledigt sein. Dann kann man schon bei der nun folgenden Analyse mit einem eingestellten Wassergleichgewicht im Bleidioxyd rechnen.

Es folgt selbstverständlich, daß man von dem Bleidioxyd nicht mehr verwendet als unbedingt nötig; wer dauernd Nitroverbindungen zu verbrennen hat, die viel Stickoxyde liefern, wird sich nach einiger Zeit entschließen müssen, die Dioxyschicht auszuwechseln.

Wir geben gerade wegen dieses Mangels dem Bleidioxyd-Asbestpräparat vor anderen den Vorzug, weil hier wenigstens eine offen zugängliche Bleidioxydoberfläche vorhanden ist.

Bleidioxyd ist aber außerdem noch durch andere Umstände gefährdet. Die Reaktion zwischen Stickstoffdioxyd und Bleidioxyd verläuft nach der Gleichung



Man hat also bezüglich dieses Vorganges lediglich darauf zu achten, daß die Zersetzungstemperatur des Bleinitrats nicht überschritten wird; über 200° wesentlich hinauszugehen, bringt im übrigen keine besonderen Vorteile.

Bleidioxyd und Bleinitrat sind Kohlendioxyd gegenüber völlig indifferent, kommt es aber zum Eindringen von Stickoxyd statt -dioxyd oder von reduzierenden Dämpfen, unvollkommen verbrannten Substanzanteilen, in die Granate, so wird dabei stets Bleioxyd gebildet. Bleioxyd seinerseits wird je nach den Strömungsverhältnissen Kohlendioxyd binden oder wieder abgeben, es wird also eine Kohlensäurefalle oder auch eine Kohlensäurequelle bilden. Solche unwiderrufliche Schädigungen der Bleidioxydschicht lassen sich nur durch vorsichtige Leitung der Verbrennung vermeiden, bei gehöriger Aufmerksamkeit aber praktisch ausschließen.

Die Kupfermethode ist von diesen Mängeln frei; sie hat den Nachteil, daß man nach jeder 4. oder 5. Analyse mit Wasserstoff frisch reduzieren muß, und daß die eigentliche Verbrennung schwerer ist. Trotzdem verwenden wir sie im wissenschaftlichen Betrieb abschließlich.

Was die Kautschukverbindung am Schnabel angeht, so hat man damit zu rechnen, daß das Schlauchstück bei der ersten Analyse etwas Wasser abgibt; wer sich dagegen sichern will, kann es entweder im Exsiccator aufbewahren oder vor der ersten Analyse beim Durchglühen des Rohres bereits an den Schnabel anschließen.

k) Abänderungen

Im Bestreben, den etwas anspruchsvollen Aufbau der *Pregl*-Apparatur zu vereinfachen, sind vielerlei Abänderungsvorschläge gemacht worden. Wir besprechen sie hier nur so weit, als ihnen positive Konstruktionsgedanken zugrunde liegen, wenn wir auch im Laufe der Zeit zu anderen Ansichten gekommen sind.

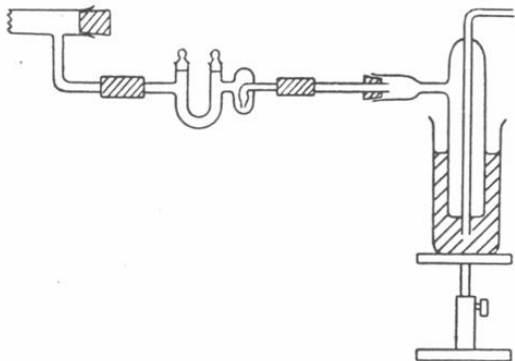


Abb. 191. Abänderung der Gaszufuhr

1. Druckregler. Man kann zu einem starren, keine längeren Schlauchverbindungen mehr fordernden Aufbau bis zum Blasenähler kommen, wenn man die Druckregler nach Abb. 191 einrichtet und die seitliche Gaszufuhr anwendet.

2. Anschluß an das Verbrennungsrohr. Um den Blasenähler nicht jedesmal beim Einführen der Substanz abziehen zu müssen, ist eine seitliche Zuführung der Verbrennungsgase wie Abb. 191 links vorgeschlagen worden. Die sehr verlockende Anordnung hat einen zunächst nicht erwarteten Nachteil; es erweist sich nämlich als praktisch, das Verbrennungsrohr öfters in seiner Achse zu drehen, damit es beim Glühen nicht einseitig deformiert wird, dadurch wird die seitliche Zuführung aber gerade unbequem.

3. Rohrfüllung. Bei sehr schwer verbrennlichen Substanzen soll es zweckmäßig sein, eine Platindrahtnetzrolle am Schluß der Bleichromatschicht einzuschalten. Unter Verzicht auf den Wasserstoffwert kann man notfalls auch im feuchten Sauerstoffstrom verbrennen, was einfach durch Zwischenschalten eines kleinen, mit schwacher Kalilauge gefüllten Blasenählers geschieht. An Stelle von Kupferoxyd und Bleichromat sind zahlreiche andere Oxydationsmittel vorgeschlagen worden. Ihre Zusammensetzung wird zum Teil geheimgehalten, so daß eine Diskussion hier nicht am Platze ist. Vorteile außer dem, daß man die Mühe der Selbsterstellung spart, haben wir nicht finden können.

4. Gasreinigung. Es ist vorgeschlagen worden, Luft und Sauerstoff, statt sich auf ihren Reinheitsgrad und auf die Schlauchalterung zu verlassen, über einen Platinkontakt zu leiten [F. Böck und K. Beaucourt, *Mikrochemie* 6, 133 (1928)], der elektrisch geheizt wird. Obwohl wir eine solche Maßnahme nie nötig gehabt haben, möchten wir sie doch gegebenenfalls für brauchbar halten.

5. Leitung der Verbrennung. Die eigentliche Verbrennung ist alles in allem der interessanteste und am wenigsten zeitraubende Teil der ganzen Kohlenstoff-Wasserstoffbestimmung. Wir nennen zwei Versuche, dem Experimentator auch diese Sorge abzunehmen: Sucharda und Bobranski (Halbmikromethoden zur automatischen Verbrennung organischer Substanzen usw.; Braunschweig 1929, S. 5ff.) regeln die Flamme des beweglichen Brenners

in sehr eleganter, wenn auch apparativ nicht ganz einfacher Form durch die Schwankungen des Druckes im Verbrennungsrohr selbst; *H. Reihlen* und *R. Weinbrenner* [Chem. Fabrik **7**, 63 (1934)] lassen den beweglichen Brenner rein mechanisch durch ein Uhrwerk vorfahren, wie es bekanntlich *Pregl* bei Makroanalysen schon getan hat. Der Zeitgewinn beträgt für eine Analyse vielleicht 15 Minuten.

6. Absorptionsröhrchen. Die Absorptionsröhrchen sind in der verschiedensten, manchmal wenig zweckmäßigen Weise abgeändert worden. Wir wollen hier nur die *Blumer-Flaschenträger-Röhrchen* beschreiben, die von den *Pregl-Röhrchen* zwar unterschiedlich, aber trotzdem sehr brauchbar sind. Die *Blumer-Röhrchen* [vgl. *V. Dubsky*, Ber. dtsh. chem. Ges. **50**, 1712 (1918)] hatten eine Länge von 13 cm und einen Durchmesser von 0,8 cm. An den Enden sind sie mit verschließbaren Schliffstopfen versehen. Um nun zu vermeiden, daß Hahnfett beim Öffnen oder Schließen der Röhrchen nach außen dringt und dann weggeschwigt wird, hat *B. Flaschenträger* [Z. angew. Chem. **39**, 720 (1926)] Rillen am Stopfen zur Aufnahme überschüssigen Hahnfettes angebracht (Abb. 192). Die Röhrchen haben keine capillaren Verengungen, man könnte also ohne *Mariottesche* Flasche arbeiten. Wir ziehen jedoch vor, diese auch hierbei zu benutzen, da man damit besser in der Lage ist, die durchgegangenen Gasmengen zu messen. Die *Blumer-Flaschenträger-Röhrchen* sind besonders an heißen, schwülen Tagen und in den Tropen geeignet und den *Pregl-Röhrchen* dann vorzuziehen.

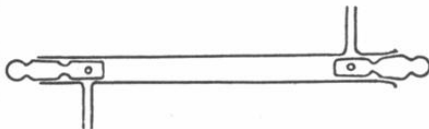


Abb. 192. Absorptionsröhrchen nach *Flaschenträger*

5. Die Halogen- und Schwefelbestimmung

Pregl hatte eine sehr elegante Methode angegeben, deren Prinzip darin besteht, die halogen- oder schwefelhaltige Substanz über Platin als Kontakt mit Sauerstoff zu verbrennen und unter Umgehung des Erhitzens im geschlossenen Rohr die gebildeten Verbrennungsprodukte als Halogensilber, bzw. als Bariumsulfat zur Wägung zu bringen oder aber die gebildete Schwefelsäure zu titrieren. Wir haben diese Methode jahrelang ausgeübt, sind aber schließlich ganz davon abgekommen. Nach unserer Meinung ist die Zerstörung der Substanz im Bombenrohr einfacher, sicherer und zeitsparender, wenn es nicht darauf ankommt, ob das Resultat 2 oder 24 Stunden nach der Herstellung einer Substanzprobe vorliegt. Die katalytische Verbrennung schwefelhaltiger Substanzen hatten wir noch eine Zeitlang beibehalten, weil die Fällung und Bestimmung der Schwefelsäure als Bariumsulfat, die früher bei der Zerstörung mit Salpetersäure in der Bombe immer nötig war, so umständlich ist, daß die katalytische Methode im Verein mit der Titration noch besser abschnitt. Neuerdings fanden wir, daß die Fällung der Schwefelsäure mit Benzidin [*R. Guillemet*, Bull. Soc. chim. France (4) **51**, 1611 (1932)] so ausgezeichnete Resultate liefert und so bequem durchführbar ist, daß wir jetzt auch bei schwefelhaltigen Substanzen der Bombenrohrmethode den Vorzug geben.

Die Bombenrohre für Einwaagen von etwa 5 mg lassen sich ohne irgendwelche Gefahr einfach und bequem aufrechtstehend in einem Metallblock erhitzen, der nicht in einem besonderen Bombenraum aufgestellt werden muß. Die von uns verwendeten Mikrobombenrohre haben 10 mm äußeren Durchmesser und 25 cm Länge, sie lassen sich für eine ganze Reihe von Einzelbestimmungen verwenden.

Die Substanz wird in einem 3 cm langen Capillarröhrchen (wie zur Schmelzpunktbestimmung) abgewogen. Man stopft sie in der Mitte mit einem passenden Glasfaden zusammen. Nach einem Vorschlag von *H. Hennig* verschließen wir sie neuerdings an beiden Enden mit je einem Pfröpfchen von Bernsteinsäure

oder einer beliebigen anderen halogenfreien Substanz, indem wir die Capillare einfach in eine Bernsteinsäureprobe eintauchen. Dadurch wird der Salpetersäure der Zutritt zur Substanz in der Kälte so erschwert, daß es nicht zu Verlusten kommen kann, wenn das Zerschmelzen der Bombe einmal etwas längere Zeit in Anspruch nimmt.

a) Die Mikrohalogenbestimmung nach Carius

Die gereinigte und getrocknete Bombe wird für Halogenbestimmungen mit etwa 0,3 ccm rauchender Salpetersäure (1,4) und 0,05—0,1 g Silbernitrat beschickt. Dann läßt man das die Substanz enthaltende Capillarröhrchen hineingleiten, so daß es an der salpetersäurefeuchten Wand hängen bleibt, zieht das Bombenrohr vor dem Gebläsebrenner zu einer langen, starkwandigen Capillare aus, schmilzt ab und befördert die Substanzprobe an den Boden.

Über Dauer und die Minimaltemperatur beim Erhitzen ist etwa folgendes zu sagen: Bei aliphatischen Halogeniden und vielen nicht heterocyclischen Schwefelverbindungen langt man mit 250° und 3—4stündigem Erhitzen aus, schwerer zersetzliche Substanzen verlangen bis zu 300° und die doppelte Erhitzungsdauer. Da namentlich bei den Milligrammeinwaagen die Gefahr des Platzens der Bombenrohre sehr gering ist, wird man, wenn die Zeit nicht drängt, sich von vornherein zu höheren Temperaturen und längerer Erhitzungsdauer entschließen können.

Das Öffnen der Rohre wird man, wie sonst üblich, durch Ablassen des Druckes aus der mit der Stichflamme erweichten Capillare vorbereiten müssen (vgl. S. 46). Bei den 3—4 mg enthaltenden kann man diese Manipulation aber außerhalb des Schutzrohres vornehmen, wenn man das Rohr nach dem Erkalten in ein Tuch schlägt.

Das Absprenge des oberen verjüngten Teiles geschieht dann jedenfalls wie gewöhnlich, man säubert das Rohr äußerlich, ritzt es mit dem Glasmesser an der Trennstelle ringsherum an, bewickelt es beiderseits mit feuchten Flanellstreifen und richtet die Stichflamme des Gebläses darauf. Natürlich dürfen keine Glassplitter in das Innere gelangen, man schmilzt deshalb den Rand des unteren Bombenanteils vor der Flamme am besten rund. Die Substanzcapillare sticht man mit einem Platindraht an, spült sie sorgfältig in das Innere hinein aus und verfährt ebenso mit dem abgesprengten Teil, den man durch die abgeschnittene Spitze hindurch auswäscht. *Untersaucher* [Mikrochemie **18**, 312 (1935)] gibt ein anderes Verfahren an.

Zum Überführen des Halogensilberniederschlags auf das Filter benutzt man die von *Pregl* ersonnene automatische Saugfiltrationseinrichtung (Abb. 193). Sie besteht aus dem Saugkolben *z*, dem Filterröhrchen *x* und dem Heberrohr *y*. Als Filterröhrchen verwenden wir immer noch die von *Pregl* beschriebenen (Abb. 193). Sie sind einfach, billig und durchaus zweckmäßig. Die scheibenförmige Erweiterung wird mit gereinigtem *Gooch*-Tiegelasbest ausgestopft, worauf man das Polster sehr kräftig unter starkem Unterdruck auswäscht, um das zu locker Sitzende fortzureißen. Schließlich dichtet man mit einer Aufschlämmung feiner Asbestfasern wie üblich nach.

An Stelle der besprochenen einfachen Filterrohre sind solche mit Glasfritten empfohlen worden. So ausgezeichnet sich die Fritten in fast allen anderen Fällen bewährt haben, so bieten sie hier doch keinen erheblichen Vorteil; die großporigen müssen, um halogensilberdicht zu sein, noch mit Asbestschlamm nach-

gedichtet werden, bei den feinporigen ist aber wiederum, mit Rücksicht auf die besondere Filtriermethode, die Sauggeschwindigkeit zu gering.

Zur Filtration des Halogensilbers senkt man den Heber direkt in den abgesprengten Teil des Bombenrohres, saugt mit der Pumpe nur so stark, daß Tropfen für Tropfen auf das Filter fällt und vermeidet es zunächst, den Niederschlag aufzuwirbeln. Hat man derart die überstehende Flüssigkeit soweit wie möglich abgehebert, so spritzt man das Rohr mit salpetersäurehaltigem Wasser (1:100) gut ab und läßt jetzt den Heber am Boden aufstoßen. Dabei wird bereits die Hauptmenge des Halogensilbers mit der Flüssigkeit auf das Filter befördert, ohne daß man etwas besonderes dabei zu tun hätte. Ist jetzt die

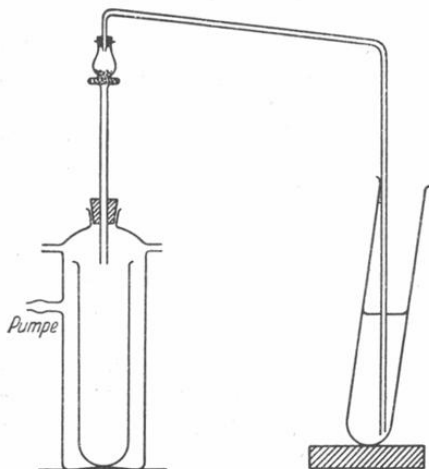


Abb. 193.
Automatische Filtration

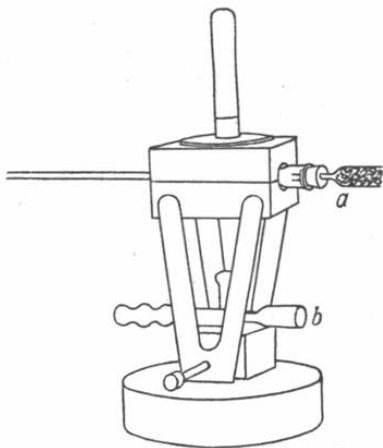


Abb. 194. Trockenblock mit Filterröhrchen *a* und Mikrobrenner mit Regulierschraube *b*; ohne Thermometer

Waschflüssigkeit soweit wie möglich abgehebert, so spült man, genau wie vorhin, mit Alkohol nach und beobachtet wegen der wechselnden Oberflächenspannung eine ganze Menge von vorher scheinbar nicht vorhanden gewesenenen Halogensilberpartikeln, die mehr oder weniger vollständig vom Heber übernommen werden. Mit dem wechselnden Aufspritzen von salpetersäurehaltigem Wasser und Alkohol fährt man fort, bis auch mit der Lupe keine Spur von Halogensilber im Rohr mehr zu erkennen ist. Dann entfernt man den Heber, spült die einmündende Spitze mit Alkohol in den Filterbecher hinein ab, füllt das Filterrohr noch einmal voll mit Alkohol, saugt trocken, nimmt das Röhrchen aus seinem Stopfen und reibt es mit einem sauberen, faserfreien Tuch trocken.

Die zulässige Filtriergeschwindigkeit hängt von den verschiedensten Umständen ab und läßt sich nicht im voraus bestimmen. Man achte jedenfalls sorgfältig darauf, daß das abtropfende Filtrat vollkommen trübungsfrei ist. Läuft das Filtrat im Anfang einmal nicht völlig klar ab, so wechselt man am bequemsten die Vorlage aus und hebert den Inhalt der ersten nochmals in die neue über, bevor man mit den Waschoperationen beginnt.

Das Röhrchen mit dem abgesaugten und gewaschenen Niederschlag wird in einem Metallblock (Abb. 194) getrocknet. Die größere Durchbohrung nimmt

den Becher des Filterröhrchens auf, die engere ein Thermometer. Der Becher wird mit einem ziemlich dicht gestopften Wattefilter versehen, am Stab des Röhrchens saugt man gelinde mit der Wasserstrahlpumpe. Bei 105–110° ist das Röhrchen in etwa 5 Minuten trocken. Da während der Filtration bequeme Zeit ist, den Trockenblock vorzuheizen, ist man also mit dem Trocknen sehr schnell am Ende. Nachdem der den Niederschlag enthaltende Teil 5 Minuten lang in der Bohrung gelegen hat, bringt man auch den Stiel für kurze Zeit hinein, läßt das Röhrchen etwas erkalten, bringt es zur Waage und wischt es dort mit Lederlappen und Wattewickel in genau derselben Weise, wie es für die Absorptionsröhrchen bei der Kohlenstoff-Wasserstoffbestimmung geschildert worden ist. Dann wird es auf die dritte Rast des Gestelles (Abb. 170, S. 601) abgelegt und nach 15 Minuten gewogen.

Natürlich trocknet man das Filterröhrchen in genau der gleichen Weise auch vor der Filtration. Man kann auf einem Röhrchen die Halogensilberniederschläge mehrerer Bestimmungen sammeln; wird die Halogensilbermenge zu groß,

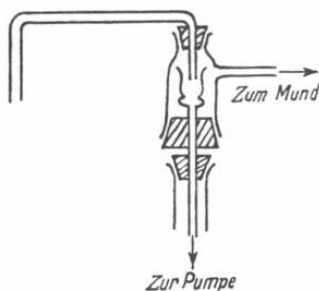


Abb. 195. Saugfiltration 2

so kann man sie entweder mit heißer, konzentrierter Schwefelsäure oder auch mit Kaliumcyanid in Lösung bringen, gut mit salpetersäurehaltigem Wasser und Alkohol auswaschen und dann das Röhrchen ohne weiteres wieder verwenden. Manchmal wird sich allerdings eine Nachdichtung mit Asbestschlamm als zweckmäßig erweisen.

Die zum Aufschluß im Bombenrohr dienende konzentrierte Salpetersäure muß wegen der vergleichsweise sehr großen Menge, in der sie angewendet wird, peinlich auf Halogenfreiheit geprüft werden. Nötigenfalls destilliert man Sal-

petersäure 1,4 mit einigen Dezigrammen Silbernitrat aus einer Retorte und verwirft den Vorlauf. Durch den Tubus der Retorte führt man eine Siedecapillare ein und leitet mit Bicarbonatlösung gewaschene Kohlensäure durch.

Auch das destillierte Wasser muß völlig halogenfrei sein, man versetzt zur Prüfung 10 ccm mit 5 Tropfen halogenfreier Salpetersäure, gibt 5 Tropfen 10%ige Silbernitratlösung hinzu und erwärmt 10 Minuten lang im siedenden Wasserbad. Danach soll keine Opaleszenz aufgetreten sein. Alkohol enthält fast niemals Halogen, immerhin ist es ratsam, ihn in entsprechender Weise zu untersuchen.

Bei der Filtration mit Glas- oder Porzellanfritten von größerer Dichte versagt oft das automatische Verfahren nach *Pregl*, weil die Filtrationsgeschwindigkeit und damit die Ansauggeschwindigkeit zu gering wird. Man kann jedoch durch einen einfachen Kunstgriff die Ansauggeschwindigkeit, unabhängig vom Filtrationsprozeß, beliebig steigern, wenn man an der Mündung des Filterröhrchens eine besondere Abzweigung einrichtet. Dieses vom Arbeiten in indifferenten Gasatmosphäre her bekannte Verfahren hat zuerst *Wintersteiner* [Mikrochemie 2, 14 (1924)] für mikroanalytische Zwecke benutzt. Wir ziehen es vor, die in Abb. 195 gezeigte Anordnung zu benutzen, bei welcher die eigentliche Filtration vom regulierbaren Unterdruck der Pumpe besorgt wird. Die Funktion erhellt ohne weiteres aus der Abbildung; in den oberen Tubus der Haube *H* setzt man den Heber ein, dessen Mündung nicht zu eng sein soll, am mit Wattefilter versehenen Mundstück *M* saugt man mit dem Munde nach, sobald die Füllung des Filter-

bechers fast abgelaufen ist. Für Platin- und Porzellantiegel fertigt man sich entsprechende Vorstöße selbst an, die Tiegel werden in den Vorstoß mit ganz dünnwandigen Schlauchringen eingedichtet.

b) Die Mikroschwefelbestimmung nach Carius

Das Einwägen und Oxydieren der schwefelhaltigen Substanz mit Salpetersäure geschieht auf die gleiche Weise wie auf S. 635 bei Halogen beschrieben, doch hat es sich als zweckmäßig erwiesen, dem Aufschluß einige Körnchen Natriumchlorid zuzusetzen, um die Schwefelsäure als Natriumsulfat zu erhalten. Da bei der Fällung der Schwefelsäure mit Benzidinchlorhydrat der große Überschuß an Salpetersäure störend wirkt, muß diese vorher abgedampft werden. Dazu füllt man den Inhalt der Bombe in ein weites Reagensglas über, das nach Abb. 196 am Boden einen Sack enthält, stellt es in ein siedendes Wasserbad und bläst staubfreie, filtrierte Luft auf. Nachdem nichts mehr abdampft, nimmt man den Rückstand mit 5 ccm destilliertem Wasser auf und setzt 1—2 ccm Benzidinchlorhydratlösung zu. Diese bereitet man nach *R. Guillemet* [Bull. Soc. chim. France (4) **51**, 1611 (1932)] folgendermaßen: 5 g reines Benzidin werden in 40 ccm n-Salzsäure gelöst und mit destilliertem Wasser auf 250 ccm aufgefüllt.

Den bei der Fällung mit diesem Reagens entstehenden Niederschlag läßt man 30 Minuten in der Kälte absitzen und filtriert wie bei der Halogenbestimmung auf ein Filterröhrchen. Hierzu eignen sich außer den Asbestfiltern auch Jenaer Fritten (Nr. 13 f. G. 3) sehr gut. Man wäscht mit Wasser und Alkohol abwechselnd aus und bemüht sich, mit insgesamt 1 ccm Wasser und 1 ccm Alkohol auszukommen. Nach der Überführung spült man die Mündung des Heberrohres mit Alkohol ab. Das Benzidinsulfat wird genau wie das Halogensilber bei 105—110° im Aluminiumblock getrocknet und zur Wägung gebracht. 1 mg Benzidinsulfat entspricht 0,1136 mg S, ($\log f = 05545$).



Abb. 196.
Röhrchen für
Benzidinsulfat

c) Die Halogen- und Schwefelbestimmung nach dem Zentigrammverfahren

Zum Einwägen der 20—30 mg Substanz verwendet man Röhrchen von einem inneren Durchmesser von 2 mm und 2—3 cm Länge. Eingewogen wird nach der auf S. 635 beschriebenen Methode. Das Bombenrohr ist 30 cm lang, hat ein Lumen von 12 mm und kann nach dem Zuschmelzen in einem gewöhnlichen Bombenofen erhitzt werden. Es wird mit 1—1,5 ccm Salpetersäure (1,4) beschickt. Das Abfiltrieren des Niederschlages wird wie auf S. 637 beschrieben ausgeführt. Bei der Schwefelbestimmung nimmt man zum Fällen 5 ccm Benzidinchlorhydratlösung.

Ganz kürzlich hat *A. Schöberl* [Z. angew. Chem. **50**, 334 (1937)] ein Verfahren zur katalytischen Verbrennung der schwefelhaltigen Substanzen angegeben, das vor dem von *Pregl* entschiedene Vorzüge zu haben scheint. Als Kontaktmaterial dient eine Quarzfritte.

d) Verfahren bei gleichzeitiger Anwesenheit von Schwefel und Halogen

In diesem Falle setzt man wie gewöhnlich Silbernitrat zu, arbeitet den Bombeninhalt wie sonst auf, fällt im Filtrat überschüssiges Silber mit Natriumchlorid, filtriert wieder und fällt die Schwefelsäure nach dem Verjagen der Salpetersäure mit Benzidinchlorhydrat.

Bezüglich der bei gleichzeitiger Anwesenheit von Chlor, Brom oder Jod anzuwendenden Methoden muß auf Moser [Mikrochemie, *Pregl-Festschrift*, S. 293 (1929)] verwiesen werden.

e) Die Bestimmung des Jods

Die gravimetrische Jodbestimmung ist wegen des ungünstigen Äquivalenzverhältnisses im Jodsilber bekanntlich eine der am wenigsten genauen. Besser ist die maßanalytische Bestimmung nach Winkler [Mikrochemie, *Pregl-Festschrift*, S. 281 (1929)], bei der das Jod mit Chlor oder Brom zu Jodat oxydiert und nach der Entfernung des Überschusses von Chlor oder Brom mit Thiosulfat titriert wird. Eine Vorschrift für mikroanalytische Zwecke stammt von Leipert [Mikrochemie, *Pregl-Festschrift*, S. 266 (1929)]. Die bei der Zerstörung der Substanz erhaltene Lösung neutralisiert man mit Methylorange genau gegen $\frac{1}{10}$ -n-Schwefelsäure, versetzt noch mit drei weiteren Tropfen Säure bis zur deutlichen Rotfärbung und verdünnt auf etwa 50 ccm. Nun gibt man 2 ccm frisches Bromwasser hinzu und leitet einen lebhaften Strom von Wasserdampf ein. Das Einleitungsrohr trägt am Ende eine mit mehreren Löchern versehene Kugel. Nachdem die Lösung vom Wasserdampf auf Siedetemperatur gebracht ist, wartet man sieben Minuten, zieht das Einleitungsrohr aus der Flüssigkeit, ohne den Wasserdampf abzustellen, spült von außen ab und fängt noch einige Tropfen Kondensat auf. Nach dem Erkalten gibt man 1 g Kaliumjodid hinzu, das in wenig Wasser gelöst ist, und titriert mit $\frac{1}{100}$ -n-Thiosulfatlösung, zunächst bis zum Verschwinden der Gelbfärbung und dann nach Zusatz von Stärke auf völlige Farblosigkeit.

Die Verbesserung der Analysenwerte — durchschnittlich 0,2% zu tief — gegenüber der gravimetrischen Bestimmung ist auf Rechnung der günstigen Äquivalenzverhältnisse zu setzen: 6 ccm $\frac{1}{100}$ -n-Thiosulfat entsprechen 1 ccm $\frac{1}{100}$ -n-Jod.

6. Die Bestimmung des Phosphors

Das Prinzip der Methode besteht darin, die phosphorhaltige Substanz oxydierend zu zerstören, die gebildete Phosphorsäure als Ammoniumphosphormolybdat abzuscheiden und entweder gravimetrisch oder maßanalytisch zu bestimmen.

Zur Zerstörung der Substanz nach H. Lieb und O. Wintersteiner [Mikrochemie 2, 78 (1924)] verwendet man ein Gemisch von Perhydrol und Schwefelsäure; man bringt die, wie bei der Stickstoffbestimmung (S. 608) abgewogene Substanzmenge in einen Kjeldahl-Kolben (S. 615), fügt 0,5 ccm konzentrierte Schwefelsäure und ebensoviel Perhydrol hinzu, erhitzt bis zum Auftreten der schweren Schwefelsäuredämpfe, versetzt nach dem Abkühlen wieder mit Perhydrol und erhitzt von neuem. Dies setzt man fort, bis die Schwefelsäure wasserklar ist und keine Veränderung mehr bemerkt werden kann. Nach erneutem Abkühlen spült man mit Wasser in ein weites Reagensglas über und versetzt mit 2 ccm eines Gemisches von 100 ccm Salpetersäure (1,2) und 3 ccm konzentrierter Schwefelsäure, dann bringt man das Volumen mit Wasser auf 15 ccm und stellt das Reagensglas in ein siedendes Wasserbad. Manchmal ist es praktisch, im Anfang statt Perhydrol einige Tropfen konzentrierter Salpetersäure zuzusetzen.

Das Fällungsreagens zur gravimetrischen Bestimmung wird wie folgt bereitet: 5 g Ammoniumsulfat löst man in 50 ccm Salpetersäure (1,36), 15 g Ammoniummolybdat in 40 ccm heißem Wasser. Die Ammonmolybdat-

lösung wird in einem Zuge in die Salpetersäure gegossen, auf 100 ccm aufgefüllt und 2 Tage im Dunkeln belassen. Dann wird filtriert und kühl im Dunkeln aufbewahrt.

Von dieser Lösung setzt man dem kräftig umgeschüttelten und aus dem Bade genommenen Reaktionsgemisch 15 ccm zu, ohne dabei mit der Pipette die Wandungen zu berühren, läßt drei Minuten lang stehen, schüttelt eine halbe Minute und läßt mindestens 1 Stunde lang absitzen, bei Phosphormengen von weniger als 0,5 mg jedoch 24 Stunden und mehr.

Zum Filtrieren verwendet man das übliche Asbestfiltrerröhrchen, überführt automatisch wie bei der Halogenbestimmung beschrieben (S. 637) und dekantiert mit 2%iger wässriger Ammonitratlösung. Durch Abwechseln mit Alkohol und Ammonitratlösung bringt man den Niederschlag auf das Filter, zuletzt spült man mit reinem, aldehydfreiem Aceton oder rückstandsfreiem Äther.

Bei der Tarierung des Filtrerröhrchens verfährt man genau so, das heißt man wäscht mit Alkohol und Äther, bringt in einen Exsiccator, evakuiert und wägt nach 30 Minuten. Hält man bei beiden Wägungen die gleiche Zeit in Minuten zwischen dem Herausnehmen aus dem Exsiccator und der Ablesung inne, so braucht man bei der geringen notwendigen Wägegenauigkeit von höchstens 0,05 mg nicht auf das Konstantwerden der Wasserhaut zu warten.

Der Aufschluß mit Perhydrol-Schwefelsäure-Salpetersäure erfordert einige Übung, es ist nicht ganz leicht zu beurteilen, ob die Zerstörung vollkommen genug ist. An der klaren Löslichkeit im Schwefelsäure-Salpetersäuregemisch hat man verständlicherweise dafür kein sicheres Anzeichen. Wer nur selten Phosphorbestimmungen auszuführen hat, wird daher vielleicht den Aufschluß mit Soda und Salpeter nach *F. Pregl* und *H. Lieb* (*Pregl-Roth*, Quantitative organische Mikroanalyse, S. 157; Berlin 1935) vorziehen: Die Substanz wird in das Platinschiffchen eingewogen, mit einem Gemisch gleicher Teile von Kaliumnitrat und Natriumcarbonat (wasserfrei) überschichtet, in ein leeres Verbrennungsröhr gebracht und im Sauerstoffstrom, der Stromrichtung entgegen, mit Drahtnetzrolle und Bunsenbrenner vorsichtig erhitzt, bis die Hauptreaktion vorüber ist; zuletzt erhitzt man 3 Minuten lang mit der vollen Flamme. Das Schiffchen wird nach dem Abkühlen in das weite Reagenströhr (siehe oben) gebracht, mit Salpetersäure (1 : 10) ausgekocht und abgespült. Mit dem auf 15 ccm gebrachten Reaktionsgemisch verfährt man im übrigen wie oben.

Für die Umrechnung auf Phosphorsäure werden empirisch ermittelte Faktoren angegeben. *v. Lorenz* [*Z. analyt. Chem.* **46**, 195 (1907)] findet $P_2O_5 = s \cdot 0,03295$ (s = Niederschlagsgewicht), *Pregl* und neuerdings *Lieb* [*Handb. Pflanzenanal.* **1**, 181 (Wien 1931)] finden 0,03326. Im Zweifelsfalle würde man gut tun, sich den Faktor mit Magnesiumammoniumphosphat selbst zu ermitteln.

Die maßanalytische Bestimmung erfolgt derart, daß man in einem kleinen Becherglas ausfällt, nach dem Stehen über Nacht am bequemsten mit einem Filterstäbchen (vgl. S. 94) die klare überstehende Lösung absaugt, mit möglichst wenig gekühltem 50%igem Alkohol dekantiert und mit $\frac{1}{10}$ -n-Natronlauge in Lösung bringt, nachdem man das Filterstäbchen nötigenfalls mit Natronlauge gespült und mit Wasser abgespritzt hat. Nach der erfolgten Auflösung gibt man nochmals die gleiche Menge $\frac{1}{10}$ -n-Lauge zu, erhitzt zum Sieden, bis nach mindestens 30 Minuten das Volumen noch etwa 10 ccm beträgt, versetzt mit 5 Tropfen einer 0,5%igen Phenol- oder Thymol-phthaleinlösung, gibt etwa 5 ccm

$\frac{1}{10}$ -n-Salzsäure im Überschuß hinzu, läßt noch 15 Sekunden lang sieden und titriert in der Kälte auf Rosa bzw. Blau zurück.

Die gegen den Ammoniakgehalt des Niederschlags verbrauchte Menge $\frac{1}{10}$ -n-Natronlauge in Kubikzentimetern gibt, mit dem Faktor 0,1107 multipliziert, die Phosphor- (nicht P_2O_5 -) Menge in Milligrammen.

Sowohl bei der gravimetrischen wie bei der maßanalytischen Phosphorbestimmung ist das Äquivalenzverhältnis ungewöhnlich günstig, im ersten Fall, auf Phosphor berechnet, rund 1:25, im zweiten 1:28. Man erhält daher trotz der nicht immer konstanten Zusammensetzung des Niederschlags Resultate, deren Genauigkeit in den üblichen Grenzen bleibt ($\pm 0,1$ – $0,2\%$).

Weitere Methoden: *R. Strebing*, *H. K. Barrenscheen* [Mikrochemie **7**, 116 (1929), Sammelreferat].

7. Die Bestimmung des Arsens

Das Prinzip der Methode nach *H. Lieb* und *O. Wintersteiner* [Mikrochemie **2**, 80 (1924)] ist dem der Phosphorbestimmung völlig analog, die Fällungsform ist jedoch Magnesium-Ammoniumarseniat.

Zum Aufschluß im *Kjeldahl*-Kölbchen (5–10 mg Einwaage) verwendet man 0,5 ccm Perhydrol und 5 Tropfen 30%iger Schwefelsäure, das Erhitzen und Zugeben von Perhydrol wird ebenfalls wiederholt, man muß nur anfangs vorsichtig sein, damit sich nicht Arsentrioxyd verflüchtigt. Zur Fällung spült man in eine 40 ccm fassende Glasschale mit rundem Boden, gibt etwa 30%iges Ammoniak hinzu, bis die Flüssigkeit deutlich danach riecht (ungefähr 12 bis 15 Tropfen), und dampft auf dem Wasserbad zur Trockne. Der Rückstand wird mit 2 ccm Wasser und 2–3 Tropfen Ammoniak aufgenommen und in der Hitze mit 1 ccm Magnesiummischung gefällt (5,5 g kristallisiertes Magnesiumchlorid, 10,5 g Ammonchlorid, destilliertes Wasser bis 100 ccm). Der amorph ausgefallene Niederschlag bleibt 6–12 Stunden stehen, damit er in die kristalline Form übergehen kann, dann gibt man noch einige Tropfen Ammoniak zu.

Zum Filtrieren verwendet man die automatische Absaugvorrichtung nach *Wintersteiner* (s. S. 638) in modifizierter Form: die ansaugende Capillare hat ein Lumen von 2 mm und eine Länge von höchstens 15 cm. Filtriert wird in einen Mikro-Neubauer- oder Mikro-Frittentiegel. Zum Überführen der letzten Niederschlagsanteile in den Tiegel wechselt man mit 3%igem Ammoniak und Alkohol. Den Tiegel glüht man auf einem Platintiegeldeckel oder im Porzellanglühschälchen heftig, wäscht nach dem Auskühlen mehrfach mit ganz schwach ammoniakalischem Wasser und glüht nochmals scharf. Über eine andere Wägungsform des Niederschlags, nämlich als Magnesiumammoniumarseniat mit 6 H_2O , siehe *J. Dick* [Z. analyt. Chem. **93**, 429 (1933)].

Die maßanalytische Methode nach *O. Wintersteiner* [Mikrochemie **4**, 155 (1926)] ist nicht ganz einfach, aber bei einiger Übung für Serienanalysen geeigneter als die gewichtsanalytische. In das Zersetzungskölbchen (Einwaage 7–12 mg) gibt man 1 ccm 30%ige Schwefelsäure, versetzt mit 4–5 Tropfen konzentrierter Salpetersäure und erhitzt bis zum Auftreten der SO_3 -Schwaden. Dann setzt man erneut einige Tropfen Salpetersäure und 3 Tropfen Perhydrol zu und erhitzt bis zum Auftreten der SO_3 -Dämpfe. Den Perhydrolzusatz wiederholt man mindestens noch einmal, bis schließlich alles wasserklar geworden ist, läßt abkühlen, versetzt mit 1 ccm Wasser und dampft wieder bis zum Auftreten der SO_3 -Schwaden und des „Siederinges“ der Schwefelsäure im Kolbenhals ein. Um alles Peroxyd bzw.

alle Sulfomonopersäure zu zersetzen, wiederholt man die Operation noch zweimal. Nun gibt man in das nur noch Schwefelsäure und Arsensäure enthaltende Kölbchen 1 ccm Wasser, kocht kurz auf, um die Luft zu vertreiben, füllt in einen 150 ccm fassenden Schliffenmeyer um und spült mit reiner, konz. Salzsäure nach, die man vorher zur Entfernung von Chlor und gelöster Luft 2 Minuten lang ausgekocht und nach dem Abkühlen unter Luftabschluß in eine 50-ccm-Bürette eingefüllt hatte. Das Zersetzungskölbchen wird 5-mal mit je 1 ccm Salzsäure gespült. Dann gibt man in das Titriergefäß 2 ccm einer 4%igen jodatfreien Kaliumjodidlösung (mit ausgekochtem Wasser frisch bereitet) und läßt 10 Minuten lang stehen. Dann titriert man das ausgeschiedene Jod mit $\frac{1}{100}$ -n-Thiosulfatlösung. 1 ccm $\frac{1}{100}$ -n-Thiosulfat entspricht 0,3748 mg Arsen.

Trotz der Verwendung von nach Möglichkeit luftfreien Reagenzien muß für jede Versuchsserie ein Blindwert bestimmt werden. Zu 1 ccm 30%iger Schwefelsäure gibt man 1 ccm Wasser, kocht auf, läßt erkalten, spült 5-mal mit je 1 ccm Salzsäure (s. oben) in das Titriergefäß, setzt 2 ccm 4%iger Kaliumjodidlösung zu und titriert nach 10 Minuten mit $\frac{1}{100}$ -n-Thiosulfat. Man verbraucht dabei 0,04 bis 0,08 ccm $\frac{1}{100}$ -n-Thiosulfat. Dieser Wert ist für die gleichen Lösungen lange Zeit konstant.

Weitere Methoden zur Arsenbestimmung siehe *K. Heller* [Mikrochemie **14**, 369 (1933/34)], Sammelreferat.

8. Die Bestimmung des Quecksilbers

Nach *A. Meixner* und *F. Kröcker* [Mikrochemie **5**, 131 (1927)] bringt man in einem Stickstoffrohr zwischen zwei Asbestpfropfen, deren vorderer 5 cm vom Schnabelende entfernt ist, eine 12 cm lange Schicht von Calciumoxyd an, treibt unter Erhitzen mit dem Langbrenner im Luftstrom (1—2 Blasen pro Sekunde alles Wasser aus, läßt abkühlen und führt die in ein Porzellanschiffchen abgewogene Substanz in das vordere Ende ein.

Über den Schnabel schiebt man ein Goldröhrchen, vgl. *F. Hernler* [Mikrochemie, *Pregl-Festschrift* S. 154 (1929)]. Dieses besteht aus dünnwandigem Supremaxglas, hat eine Länge von 45 mm und einen äußeren Durchmesser von 10 mm. An einem Ende ist es etwas aufgetrieben, am anderen zu einem capillaren Schnabel von 35 mm Länge und 3 mm äußerem Durchmesser ausgezogen. Die Füllung besteht entweder aus dünnem Feingolddraht in 15 mm langer Schicht, die bis an den Schnabelansatz fest hineingepreßt ist, oder aus gefeilt, pulverförmigem, metallischem Gold. Das Goldröhrchen wird gewischt und auf 1 γ genau gewogen. Die Auskühlzeit beträgt 20—30 Minuten. Man tariert es am besten mit einem zweiten Röhrchen aus. Das Goldröhrchen wird mit seinem weiten Ende über den Schnabel des Verbrennungsrohres geschoben, mit einer Stativklammer gehalten, mit seinem Schnabel mit der *Mariotteschen* Flasche verbunden und am hinteren Ende mit einem nassen Flanellstreifen gekühlt. Nun saugt man einen Luftstrom von 2—4 Blasen pro Sekunde an und verbrennt die Substanz wie gewöhnlich, nachdem die Kalkschicht auf Rotglut erhitzt ist. Dabei werden Halogene und schweflige Säure gebunden, während Quecksilberdampf hindurchgeht und sich an der verjüngten Stelle des Verbrennungsrohres ohne Oxyd zu bilden kondensiert. Nachdem der Luftstrom noch etwas verstärkt worden ist, treibt man mit kleinstellter Bunsenflamme durch langsames Vorrücken der Drahtnetzrolle am Schnabelende das Quecksilber in das Goldröhrchen über. Ist man bis knapp an das letztere herangekommen, so stellt man den Brenner unter

das weite Ende des Goldröhrchens, um das Einsaugen von heißen Verbrennungsgasen und Feuchtigkeit zu vermeiden. Das Übertreiben der letzten Quecksilberanteile besorgt man mit dem Mikrobrenner. Kondensiert sich Wasser im Schnabel des Goldröhrchens, so saugt man vorübergehend mit der *Mariotteschen* Flasche schneller an, um Störungen zu vermeiden. Nun wiederholt man das Erhitzen des herausragenden Rohranteiles mit Bunsenbrenner und Drahtnetzröllchen noch einmal und treibt schließlich etwa an den Glaswandungen kondensiertes Quecksilber mit dem Mikrobrenner restlos auf die Goldfüllung über. Der Bunsenbrenner soll während aller dieser Operationen so klein gestellt sein, daß die Drahtnetzrolle nicht zum Glühen kommt. Zuletzt läßt man aus der *Mariotteschen* Flasche von 1½ Liter Inhalt in noch stärkerem Tempo den Rest der Füllung auslaufen, wobei die im Goldröhrchen angesammelte Feuchtigkeit restlos verschwindet, nimmt das Röhrchen ab und wägt nach 20—30 Minuten.

Zur gleichzeitigen Bestimmung von Stickstoff und Quecksilber vgl. *F. Hernler* [Mikrochemie, *Pregl-Festschrift* S. 154 (1929)].

9. Die Rückstandsbestimmung

Die Rückstandsbestimmung ist eine besonders einfache Form der Aschenanalyse und immer dann anwendbar, wenn beim thermischen Zersetzen einer Substanz entweder elementare Edelmetalle oder glühbeständige Oxyde zurückbleiben, oder wenn beim Abrauchen mit Schwefelsäure als Wägungsform geeignete Sulfate entstehen. Schwerflüchtige Säuren, also vor allem Phosphorsäure, dürfen natürlich nicht zugegen sein.

Zentigramm- und Milligrammverfahren unterscheiden sich dabei nicht; da beim Milligrammverfahren die Schwefelsäuremengen sehr gering sind, braucht man keinen Abzug.

a) Rückstandsbestimmung im Tiegel

Ob man den Platin- oder den Porzellantiegel wählt, hängt nur von der Natur der Substanz ab, natürlich ist der erstere stets vorzuziehen.

Tiegeldreiecke stellt man sich aus starkem Eisendraht mit Quarzgutröhrchen selbst her. Das Mikrotiegeldreieck liegt zweckmäßig auf einem gewöhnlichen auf. Der Mikrotiegel wird kurz ausgeglüht, nach 5 Minuten Verweilzeit auf dem Aluminiumblock und weiteren 5 Minuten auf dem linken Glanzpapier der Waage wägt man ihn auf 1 γ genau, füllt 3—5 mg Substanz ein und wägt wieder auf 1 γ genau.

Hat man nur zu veraschen, so legt man den Tiegel schräg auf das Quarzdreieck und stellt den Deckel schräg dagegen. Zunächst erhitzt man den Deckel, der die Wärme an den Tiegel weiterleitet. Allmählich kommt man mit der Flamme näher und bringt, wenn nur noch feste kohlige Rückstände unter der Asche vorhanden sind, die Flamme vorsichtig unter den aufrecht gestellten, lose mit dem Deckel bedeckten Tiegel. Stäubt die Analysesubstanz leicht, so befeuchtet man sie mit Salpetersäure (niemals zu viel!). Gegebenenfalls kann man auch Ammoniumnitrat verwenden.

Zur Überführung in Sulfat bringt man auf die im Tiegel befindliche Probe aus einer haarfein ausgezogenen Schmelzpunktschillare einen Tropfen Schwefelsäure (1 Teil konzentrierte Säure + 5 Teile Wasser), so daß alles vollkommen durchfeuchtet wird. Sehr bequem ist es, die Schillare in ein Stück Fahrradventilschlauch zu stecken und den Tropfen auszublasen. Natürlich nimmt man für größere Mengen entsprechend mehr.

b) Rückstandsbestimmung in der Mikromuffel

Der von *F. Pregl* angegebene Apparat (Abb. 197) besteht aus zwei Stücken verschieden weiten Verbrennungsrohres, zwei Drahtnetzröllchen und einer Asbestpapierdichtung. Die Mikromuffel findet hauptsächlich für Sulfatbestimmungen Anwendung. Die Substanz wird in ein sauberes, ausgeglühtes Platinschiffchen eingewogen. Man achte darauf, daß die Substanzmenge (3–5 mg) in der Mitte des Schiffchens auf einem kompakten Häufchen vereinigt bleibt. Auf dieses Substanzhäufchen bringt man in der oben beschriebenen Weise einen Tropfen Schwefelsäure von der angegebenen Konzentration. Ist das Aufsetzen mißlungen, so daß die Substanz nicht vollkommen durchfeuchtet wurde, so raucht man dennoch zunächst ab (s. unten) und gibt erst dann einen zweiten Tropfen Schwefelsäure zu, da es mit mehr Schwefelsäure fast immer zum Überkriechen der Salzlösung über die Schiffchenränder kommt. Das mit Schwefelsäure beschickte Schiffchen wird mit der Platinpinzette in das waagerechte Rohr so eingebracht, daß es, wenn das kurze Drahtnetzröllchen gerade mit dem Rohr abschneidet, in dessen Mitte steht. Dann richtet man die volle rauschende Flamme eines schräggestellten Teklubrenners auf die senkrechte, längere Drahtnetzrolle, wobei infolge der Kaminwirkung des Apparates ein warmer Luftstrom über das Schiffchen streicht, den man noch weiter anheizt, indem man in einer Entfernung von 5 cm vom Schiffchen die kurze Drahtnetzrolle mit dem entleuchteten Bunsenbrenner zum Glühen bringt. Nun führt man die kurze Drahtnetzrolle mit dem Bunsenbrenner so vor, daß man unter ständiger Beobachtung der Reaktion, die natürlich nicht unter zu starkem Schäumen verlaufen darf, eine glatte und schnelle Verdampfung der überschüssigen Säure erreicht, die in Gestalt eines feinen Rauchfadens aus der Rohrmündung aufsteigt. Diese Stellung hält man dann so lange inne, bis das Phänomen abgeklungen ist. Zuletzt vertauscht man den Bunsenbrenner mit dem Teklu, um bei bis an den vorderen Rand gezogenem Drahtnetzröllchen das Schiffchen noch etwa 5 Minuten auszuglühen. Verluste durch Verdampfen treten selbst bei K_2SO_4 nicht ein. Andererseits genügt aber die Temperatur, um Pyrosulfat sicher zu zersetzen. Unverbrannte kohlige Reste beseitigt man durch ganz kurzes, vorsichtiges Erhitzen in der rauschenden Flamme, wobei man das Schiffchen auf einen Makrotiegeldeckel stellen kann. Das Schiffchen ist 5 Minuten, nachdem es vom Aluminiumblock in die Waage übergeführt wurde, wägebereit. Die Gefahr des Überkriechens besteht vor allem bei Alkalibestimmungen, Erdalkalisulfate neigen nicht dazu. An Stelle des Platinschiffchens kann man, wenn Gefahr für das Platin besteht, Porzellanschiffchen verwenden. Nur hat man bei diesen eine längere Auskühlzeit (15 Minuten) abzuwarten. Die Substanzmenge von 3–5 mg kann man auch ohne Gefahr auf 20–30 mg erhöhen. Man hat dann nur ein Schiffchen mit angemessenen Dimensionen zu verwenden.

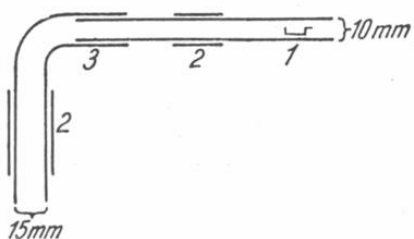


Abb. 197. Mikromuffel.

1: Schiffchen. 2: Drahtnetzrollen. Bei 3: Klammer, Asbestpapierdichtung zwischen den Rohren

Die Fehlergrenze der Methode ist $\pm 0,3\%$.

IV. Die quantitative Bestimmung von Atomgruppen

1. Die Bestimmung der Doppelbindungszahl

Das Prinzip der Methode besteht darin, die ungesättigte Substanz in einem indifferenten Lösungsmittel und bei Gegenwart eines Katalysators mit einer bekannten Menge von Wasserstoff zu hydrieren. Aus der Differenz ergibt sich der verbrauchte Wasserstoff. Einen der ersten geeigneten Apparate zur Bestimmung der Hydrierzahl hat *A. Grün* angegeben (Analyse der Fette und Wachse, Bd. I, 189, Berlin 1925).

Als Hydrierzahl bezeichnet *Grün* die von 10000 Teilen Substanz aufgenommene Gewichtsmenge Wasserstoff, um zu Zahlen zu kommen, die mit den sonstigen „Kennzahlen“ der Fette in der Größenordnung übereinstimmen.

Für wissenschaftliche Zwecke gibt man Mole Wasserstoff auf Mole Substanz an und spricht von der Doppelbindungszahl.

Die Hydriermethoden arbeiten entweder manometrisch oder volumetrisch, einfacher sind die volumetrischen, deren Entwicklung hier nicht im einzelnen geschildert werden kann. Wir nennen die Verfahren von *K. H. Slotta* und *E. Blanke* [J. prakt. Chem. **143**, 3 (1935)] und von *H. Bretschneider* und *G. Burger* [Chem. Fabrik **10**, 124 (1937)]. Namentlich das letztere ist anscheinend sehr exakt, aber ziemlich umständlich. Apparativ sehr einfach ist ein manometrisches, von *R. Kuhn* und *E. F. Möller* [Z. angew. Chem. **47**, 145 (1934)]; *Pregl-Roth* (Die

quantitative organische Mikroanalyse, S. 259 (Berlin 1935)] ausgearbeitetes Verfahren.

Im hiesigen Laboratorium wurde ein volumetrisches Verfahren entwickelt [*C. Weygand* und *A. Werner*, J. prakt. Chem. **149**, 330 (1937)], bei dem nicht wie bisher üblich, geschüttelt, sondern elektromagnetisch gerührt wird. Dadurch vereinfacht sich die Apparatur, und die Methode wird erheblich bequemer. Es können nach dem gleichen Prinzip sowohl Zenti- wie Milligrammen verarbeitet werden.

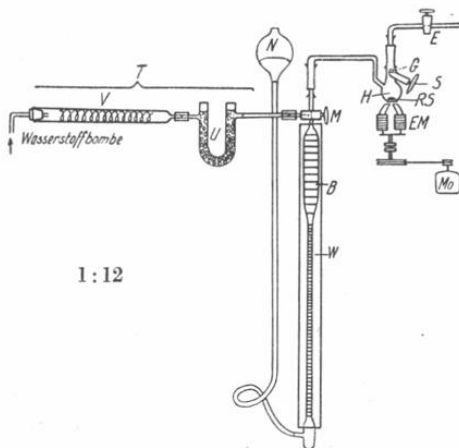


Abb. 198. Hydrierapparatur

<i>T</i> = Reinigungstrakt	<i>E</i> = Capillarrhahn
<i>V</i> = Verbrennungsrohr	<i>H</i> = Hydriergefäß
<i>U</i> = U-Rohr	<i>S</i> = Vollschliffstopfen
<i>N</i> = Niveaubirne	<i>G</i> = Glasschälchen
<i>B</i> = Meßbürette	<i>RS</i> = Rührstab
<i>W</i> = Wassermantel	<i>EM</i> = Elektromagnet
<i>M</i> = Schwanzhahn	<i>Mo</i> = Elektromotor

a) Beschreibung der Apparatur

1. Das Hydrierkölbchen *H* (vgl. Abb. 198) trägt 3 Schliffstutzen (Normalschliff Nr. 7). Der Capillarrhahn *E* dient zum Durchspülen und Evakuieren, der freie Raum bei eingesetzten Kernschliffen beträgt 14 ccm. Der Vollschliffstopfen *S* trägt, während der Katalysator mit Wasserstoff

gesättigt wird, ein Glasschälchen *G* mit der Einwaage, bei einer Drehung um 180° fällt dieses herab.

2. Die Meßbürette *B* ist durch den Schwanzhahn *M* einerseits mit dem Hydrierkölbchen, andererseits mit dem Reinigungstrakt für den Wasserstoff

verbunden. Die Bürette faßt im oberen, grob in ganze Kubikzentimeter geteilten Raum 25 ccm, die kalibrierte Meßstrecke ist 30 cm hoch, faßt 5 ccm und ist in $\frac{1}{100}$ ccm geteilt. Der obere Raum ermöglicht die Herstellung eines Überdruckes bis zu 1,5 Atü. Die Bürette ist vom Wassermantel *W* umgeben.

3. Der Reinigungsstrakt *T* besteht aus dem mit Magnesiumperchlorat-Trihydrat [*C. Weygand* u. *H. Hennig*, Chem. Fabrik **9**, 8 (1936)] gefüllten U-Röhrchen *U* und dem Supremaxglasrohr *V*, das mit Kupferdrahtnetzrollen gefüllt ist und elektrisch beheizt wird.

4. Die Rührereinrichtung besteht aus dem auf der Schnurscheibe *L* fest montierten Elektromagneten *EM*, dessen Wicklung bei einer Klemmenspannung von 4 Volt 1,2 Ampère aufnimmt, und aus dem Rührstift *RS*. Dessen Eisenkern hat einen Durchmesser von 0,3 cm, eine Länge von 1 cm und wiegt etwa 0,5 g. Die Glashülle ist aus Jenaer Glas gefertigt. Bei einer Tourenzahl von 200–250/min folgt der Rührstift am besten dem rotierenden Magneten.

5. Die Schiffe werden mit Apiezonfett *N* (*E. Leybold*, Köln) gedichtet.

b) Beschreibung des Verfahrens

In das reine, trockene Hydriergefäß gibt man die abgewogene Menge Katalysator und das Rührstäbchen, setzt auf die Bürette auf, läßt je nach den Löslichkeitsverhältnissen 2–3 ccm Lösungsmittel zufließen, setzt den Stopfen *S* ein und bringt auf dessen Standfläche das Glasschälchen mit der gewogenen Substanzprobe. Dann setzt man das Winkelstück mit dem Hahn *E* ein und befestigt die Stahlfedern zur Sicherung der Schiffe.

Danach öffnet man Hahn *E*, läßt mit mäßiger Geschwindigkeit (Blasenzähler: 2–3 Blasen/sec) Wasserstoff durchströmen und heizt zugleich das Rohr *V* an. Nach 2 Minuten beginnt man zu rühren. Nach 10 Minuten schließt man durch Drehung des Hahnes *M* das Hydriergefäß gegen den Reinigungsstrakt ab, evakuiert bei *E*, wozu Wasserstrahlvakuum genügt, schließt ab, füllt von neuem mit Wasserstoff und wiederholt die Operation noch zweimal. Zuletzt läßt man in die bisher mit Quecksilber völlig gefüllte Bürette Wasserstoff eintreten, schließt sie wieder ab und beendet bei einem mit der Bombe hergestellten Druck von etwa 1,5 Atü die Wasserstoffsättigung des Katalysators nun in wenigen Minuten. Bei Verwendung von Platinoxid beobachtet man das Klarwerden des Lösungsmittels und das Zusammenballen des Platins. Jetzt unterbricht man die Verbindung mit dem Reinigungsstrakt, stellt die zwischen Bürette und Hydriergefäß her, hebt durch kurzes Öffnen von *E* den Überdruck auf, stellt mit der Niveaubirne Atmosphärendruck her und läßt 15 Minuten lang stehen.

Natürlich steigt die Temperatur im Hydrierkölbchen über dem rotierenden Magneten um einige Grade, und zwar um etwa 3° in der Flüssigkeit und um etwa 0,5° im Gasraum. Man kann vor den beiden entscheidenden Bürettenablesungen den Magneten nach der Seite schwenken und das Kölbchen im Wasserbad temperieren; verzichtet man auf diese Maßregel, so erhält man keine merklich schlechteren Resultate, da die Temperatur, wie durch Versuche festgestellt wurde, bei rotierendem Magneten genügend konstant bleibt und die Volumenabnahme auf die Temperatur der Meßstrecke bezogen wird.

Hat sich nach 15 Minuten nichts geändert, so liest man die Stellung des Meniskus auf 0,001 ccm und die Temperatur auf 0,1° ab, läßt die Substanz in das Lösungsmittel fallen und hebt die Niveaubirne, bis der gewünschte Überdruck vorhanden ist. Steigt das Quecksilber nicht mehr, was meistens schon nach

wenigen Minuten der Fall ist, so geht man wieder auf Atmosphärendruck zurück, wartet 15 Minuten, ob sich der Stand des Meniskus noch ändert, und liest wieder Volumen und Temperatur ab.

Will man das Hydriergefäß mit Wasser temperieren, so unterbricht man natürlich während der Wartezeit das Rühren, anderenfalls liest man bei rotierendem Magneten ab.

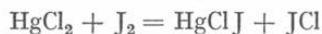
Bei der Hydrierung von Testsubstanzen wurde meist Eisessig, in seltenen Fällen auch Essigester verwendet. Als Katalysator bewährte sich immer das Platinoxyd nach *R. Adams* am besten. Trägerkatalysatoren, wie der Platinkontakt Nr. 17 der Membranfilter G. m. b. H., Göttingen, gaben zu hohe Werte, vermutlich wegen Ringsprengungen und sonstiger Nebenreaktionen.

2. Die Bestimmung der Jodzahl

Das Prinzip der Methode besteht darin, eine bekannte Menge Halogen mit der ungesättigten Substanz reagieren zu lassen und die unverbrauchte Menge Halogen maßanalytisch zu bestimmen.

Die wichtigste Voraussetzung dafür, daß die Methode exakte Resultate liefert, ist selten erfüllt; es wird nämlich das dargebotene Halogen oft nicht nur zur Absättigung der Doppelbindungen, sondern außerdem für die Substitution von Wasserstoff durch Halogen verbraucht. Man kann diesen Fehler zwar beherrschen, indem man die bei der Substitution entstandene Halogenwasserstoffmenge bestimmt, dazu sind aber neutrale Reagenslösungen nötig.

Der eigentlich reagierende Komplex ist Chlorjod. Bei der von *v. Hübl* [*Dingl.* Polyt. J. **253**, 281 (1884)] angegebenen Methode wird eine Lösung von Jod mit Quecksilber-2-chlorid verwendet, die nach



im Gleichgewicht mit Chlorjod steht. Die *Hübl'sche* Jodlösung ist aber wenig beständig, falls nicht das Wasser sehr sorgfältig ausgeschlossen wird. Anderenfalls findet Hydrolyse von JCl statt, die schließlich auch zu Veränderungen des als Lösungsmittel verwendeten Alkohols führt.

Durch Zusatz von konzentrierter Salzsäure wird die *Hübl'sche* Jodlösung nach *Waller* [*Chemiker-Ztg.* **19**, 1786, 1831 (1895)] beständiger, doch liefert die *Waller'sche* Lösung niedrige Jodzahlen.

Am besten bewährt sich die von *Wijs* [*Z. angew. Chem.* **11**, 291 (1898); *Z. analyt. Chem.* **37**, 277 (1898); *Ber. dtsh. chem. Ges.* **31**, 750 (1898)] vorgeschlagene Lösung von Chlorjod in Eisessig. Nach *Meigen* und *Winogradoff* [*Z. angew. Chem.* **27**, 241 (1914)] bestehen die Vorzüge in erhöhter Reaktionsgeschwindigkeit, Zurückdrängung der Substitution und Unveränderlichkeit des Titors.

Allen Lösungen gemeinsam ist die Hauptreaktion nach dem Schema



Über Nebenreaktionen vergleiche: *Meigen* und *Winogradoff* [*Z. angew. Chem.* **27**, 241 (1914)]; *van Leent* [*Z. analyt. Chem.* **43**, 661 (1904)]; *Ingle* (*C.* **1908**, I, 2060).

Die *Wijs'sche* Lösung ist zur Bestimmung der durch Substitution verbrauchten Halogenmenge nicht verwendbar. Hierfür dient die *Meigen'sche* Lösung von Chlorjod in Tetrachlorkohlenstoff oder die Lösung von *Mc. Ilhiney*, Brom in Tetrachlorkohlenstoff,

Die Anwendbarkeit der Methode ist verschiedentlich beschränkt. In der Nähe von Carboxylgruppen befindliche Doppelbindungen z. B. lagern nur Bruchteile der theoretischen Menge Halogen an.

Wir geben im folgenden einige Vorschriften zur Herstellung der meist gebrauchten Lösungen.

1. *Hübl*. 25 g Jod und 30 g Sublimat werden in je 500 ccm aldehydfreiem, gewöhnlichem Alkohol gelöst. 48 Stunden vor der Bestimmung mischt man gleiche Teile und stellt erst unmittelbar vorher den Titer, der anfangs $\frac{2}{10}$ -n ist; wenn er auf weniger als $\frac{14}{100}$ -n zurückgegangen ist, so daß weniger als 35 ccm $\frac{1}{10}$ -n-Thiosulfat von 25 ccm Lösung verbraucht werden, muß der Rest verworfen werden.

2. *Waller*. 25 g Jod werden in 250 ccm, 25 g Sublimat in 200 ccm gewöhnlichem Alkohol gelöst, die Sublimatlösung wird mit 25 g Salzsäure 1,19 versetzt. Nach dem Vermischen wird mit Alkohol auf 500 ccm aufgefüllt. Die Lösung ist $\frac{4}{10}$ -n und haltbar.

3. *Wijs*. 7,8 g Jodtrichlorid und 8,5 g Jod werden in 1000 ccm wasserfreiem Eisessig gelöst. Die Normalität ist 0,2.

4. *Hanus*. 20 g gepulvertes Jod werden mit etwas Eisessig übergossen, mit 8 g Brom versetzt und auf 1000 ccm aufgefüllt.

5. *Aschmann-Margosches*. Man löst 15 g Kaliumjodid in 50 ccm Wasser, leitet Chlor ein, bis alles zunächst ausgeschiedene Jod wieder in Lösung gegangen ist, filtriert von ausgeschiedenem Kaliumbiodat ab und füllt auf 500 ccm auf.

6. *Meigen-Winogradoff*. Es wird wie bei der Herstellung der *Wijs*schen Lösung verfahren, nur dient Tetrachlorkohlenstoff als Lösungsmittel.

7. *Mc Ilhiney*. Man stellt eine etwa $\frac{35}{100}$ -n-Brom-Eisessiglösung her und bestimmt den Titer jedesmal im Blindversuch.

Ausführung der Bestimmung

Je nach dem Molekulargewicht und nach der Zahl der Doppelbindungen wägt man 0,1–1 g Substanz in kleine Präparatengläser von 5–10 mm Durchmesser und 10–15 mm Höhe ein, läßt sie in einen 300–500 ccm fassenden Erlenmeyer mit Schliffstopfen gleiten und gibt 25 ccm Jodlösung zu. Ist die Probe in Alkohol oder Wasser unlöslich, so versetzt man mit Tetra, der mit p-Dimethylamino-azobenzol auf Salzsäure geprüft ist. Nach *D. Vorländer* löst sich der Farbstoff in neutralem Tetra rein gelb. Die zugesetzte Menge Jodlösung muß mindestens das Doppelte der erforderlichen Menge Halogen enthalten, es ist also unter Umständen noch nachzufüllen. Zugleich stellt man einen Blindversuch an. Der Inhalt des Erlenmeyers wird durch Umschwenken, nicht durch Umschütteln vermischt, danach läßt man für die *Hübl*sche Lösung 6–12 Stunden, für die *Wijs*sche 15–30 Minuten, bei stark ungesättigten Stoffen 1–2 Stunden, für die *Hanussche* Lösung 15 Minuten stehen.

Sofort anschließend versetzt man mit 20 ccm jodatfreier 10%iger Kaliumjodidlösung und 150–300 ccm Wasser. Scheidet sich bei der *Hübl*schen Lösung Hg_2 aus, so nimmt man mehr. Dann titriert man wie üblich mit $\frac{1}{10}$ -n-Natriumthiosulfatlösung und ermittelt aus der Differenz zwischen Blindversuch und Bestimmung den Halogenverbrauch.

Als Jodzahl bezeichnet man diejenige Menge Jod in Prozenten, die eine Substanz anlagert. Aus der Jodzahl findet man die Doppelbindungszahl mit der Formel $\frac{Z \cdot M}{100}$, Z ist die Jodzahl, M das Molekulargewicht.

Zur Eliminierung des Substitutionsfehlers bestimmt man mit der *Meigen-Winogradoff*schen Lösung die Jodzahl, an Stelle des Erlenmeyers nimmt man aber einen 500-ccm-Meßkolben. Nach Beendigung der Titration füllt man auf, entnimmt einen aliquoten Teil der wässrigen Flüssigkeit und titriert mit $\frac{1}{10}$ -n-Lauge oder nach Zusatz von Kaliumjodat mit Thiosulfat. Für die Berechnung bringt

man das Volumen der Tetrachlorkohlenstofflösung in Abzug. Das Volumen des Wägegläschens wird vernachlässigt. Die gefundene Säuremenge ist der Hälfte des zur Substitution verbrauchten Halogens äquivalent.

Mc. Ilhiney verwendet Titrierflaschen mit Schliffhohlstopfen und Glashahn, die ein zweimal rechtwinklig gebogenes Glasrohr tragen. Zur Substanz bringt man 10 ccm Tetra und 20 ccm der Bromlösung, schwenkt um und läßt 18 Stunden verschlossen im Dunkeln stehen. Ebenso verfährt man beim Blindversuch. Dann bringt man in Kältemischung, läßt nach ausgebildetem Unterdruck 25 ccm Wasser eintreten, verschließt wieder und schüttelt gut um. Anschließend setzt man noch 75 ccm Wasser und 20—30 ccm 10%ige Kaliumjodidlösung zu, titriert mit Thio-sulfat und verfährt genau so beim Blindversuch. Schließlich gibt man je 5 ccm 5%ige Kaliumjodatlösung zu beiden Lösungen und titriert von neuem.

Die Bestimmung der Jodzahl läßt sich wegen ihrer Einfachheit ohne besondere Abänderungen mit viel kleineren Einwaagen durchführen, so daß hier nichts Näheres darüber gesagt zu werden braucht.

3. Die Bestimmung des aktiven Wasserstoffes

Das Prinzip der von *Tschugaeff* und *Zerewitinoff* angegebenen und von *B. Flaschenträger* [Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **146**, 219 (1925); Mikrochemie, *Pregl*-Festschr., S. 87 (1929)] auf Mikromaßstab übertragenen Methode besteht darin, die Hydroxyl-, Carboxyl-, Amino- oder Iminogruppen enthaltende Substanz mit einer Lösung von Methylmagnesiumjodid umzusetzen und das dabei entwickelte Methan gasvolumetrisch zu bestimmen.

Die Apparatur (Abb. 199) besteht aus dem zwischenkeligen Reaktionsgefäß *A*, dem Verbindungsstück und der Gasbürette mit Niveaubirne.

Das Meßrohr hat ein Lumen von 3,5 mm, faßt 4 ccm, ist in $\frac{1}{100}$ ccm eingeteilt und mit einem Schutzzylinder umgeben, den man durch Füllen mit Wasser von 18° annähernd auf dieser Temperatur hält. Da die Fehlergrenze der Methode etwa 3% beträgt, hat es wenig Sinn, bei geringeren Abweichungen von dieser der Berechnung zugrunde liegenden Temperatur andere Faktoren einzusetzen. Das als Sperrflüssigkeit dienende Quecksilber muß gereinigt und getrocknet sein.

Von großer Bedeutung für das Gelingen der Bestimmung ist die sorgfältige Herstellung der Methylmagnesiumjodidlösung in Diisoamyläther:

Man stellt aus 5 g *Grignard*-Magnesium, 15 ccm Jodmethyl mit einem Körnchen Jod und 65 ccm Diisoamyläther (pro analysi) am Rückflußkühler eine Methylmagnesiumjodidlösung her, wobei man darauf achtet, daß kein Jodmethyl abdestilliert. Sollte das doch stattfinden, so ersetzt man den Verlust, bis das Magnesium nahezu vollkommen verbraucht ist. Nach 30—60 Minuten ist die Reaktion abgeklungen, nun verschließt man den Kühler mit einem Phosphor-pentoxydrohr und läßt über Nacht stehen. Dann erhitzt man anfangs vorsichtig noch eine Stunde lang am Rückflußkühler auf dem Wasserbad und destilliert anschließend das überschüssige Jodmethyl, zuletzt im Vakuum der Wasserstrahlpumpe, völlig ab, was eingetreten ist, wenn man das Pumpenvakuum erreicht hat. Die trübe, noch warme Lösung verteilt man auf Zentrifugengläser und verschließt diese mit vorher eingepaßten Korkstopfen. Nötigenfalls wärmt man die inzwischen ausgekühlte Lösung noch einmal auf etwa 60° an und zentrifugiert eine Stunde lang bei etwa 3000—4000 Touren. Die nach dem Zentrifugieren überstehende, klare Lösung wird in eine braune Kappenflasche übergehebert, zur nachher

sich gut verteilt hat, wonach die Volumenzunahme im Meßrohr annähernd konstant geworden sein soll. Wegen der im Zersetzungsgefäß entstandenen Wärme bringt man für 10 Minuten erneut in das Wasserbad und liest dann die Volumenzunahme ab. Sie soll nicht mehr als 0,3 ccm betragen und zwei hintereinander ausgeführte Blindwerte sollen höchstens um 0,04 ccm voneinander abweichen. Zweckmäßig hält man sich zwei Zersetzungsgefäße vorrätig, von denen das eine in der Ruhepause jeweils gereinigt, mit Alkohol und Äther gespült und im Vakuumexsiccator getrocknet wird. Ebenso verfährt man mit den Pipetten. Zum Reinigen der 1-ccm-Pipette für die Grignardlösung und für das Zersetzungsgefäß dient Salzsäure.

Den aus 3 bis 4 Blindbestimmungen als Mittel gefundenen Blindwert kann man an der gleichen Apparatur immer wieder einsetzen, solange man mit demselben Reagenzienvorrat arbeitet.

Zur Bestimmung verfährt man genau wie oben beschrieben, mit dem einzigen Unterschied, daß zunächst die Substanz, auf 10 γ genau wie bei der Molekulargewichtsbestimmung (S. 693) in ein langgestieltes Wägeröhrchen eingewogen und in den längeren Schenkel eingebracht wird. Das Gewicht bestimmt man aus der Differenz. Flüssigkeiten läßt man aus Capillarpipetten einlaufen und ermittelt im Vorversuch das Gewicht der abfließenden Menge. Ist nach dem Beschicken des Zersetzungsgefäßes mit Reagens und Pyridin alles gelöst, so temperiert man im Wasserbad, bringt Lösung mit Reagens zusammen, klopft erst kräftig, dann langsamer, bis nach 20–30 Sekunden der Quecksilbermeniscus nur noch langsam, etwa 0,03 ccm je 10 Sekunden, absinkt. Dann temperiert man wieder 10 Minuten und liest die Volumenzunahme ab.

Schwerlösliche Substanzen reagieren überhaupt nicht, man muß daher gegebenenfalls vor dem Einfüllen der Grignardlösung im Wasserbad erwärmen und wieder abkühlen. Imidwasserstoff reagiert genau wie Hydroxylwasserstoff, für Aminogruppen verwendet man ein Grignardreagens von doppelter Konzentration, ebenso für Kristallwasser. Beide treten nur mit einem Wasserstoffatom in Reaktion; will man Aminowasserstoff bestimmen, so muß man bei der Reaktion außerdem auf etwa 50° erwärmen, weswegen ein besonderer Blindwert festzustellen ist. Die Berechnung geschieht nach der Formel

$$\% \text{ OH} = \frac{0,000719 \cdot V_0 \cdot 17 \cdot 100}{16 \cdot S}.$$

Hierin ist 0,000719 das Gewicht von 1 ccm Methan bei 0° und 760 mm, 17 das Gruppengewicht von OH, 16 das Molekulargewicht von Methan, S das Gewicht der Substanz in Grammen. V_0 ist das reduzierte Volumen des entwickelten Methans. Man vermindert die abgelesene Volumenzunahme um den Blindwert, den reduzierten Barometerstand um den Dampfdruck des Pyridins bei 18° = 16 mm und rechnet mit diesen Werten nach *Küster-Thiel* auf 0° und 760 mm um. Zusammengesogen lautet die Formel:

$$\% \text{ OH} = 0,07605 \frac{V_0}{S} \quad \text{oder} \quad \% \text{ H} = 0,004506 \frac{V_0}{S}.$$

Die Fehlergrenzen der Methode lassen sich etwas verringern, wenn man die Apparatur mit Stickstoff füllt. Dafür ändert *H. Roth* [*Mikrochemie* **11**, 140 (1932)] das Verfahren wie folgt ab:

Das Reaktionsgefäß erhält eine Vorrichtung mit Glasschliff zum Einleiten von Stickstoff wie Abb. 204, S. 662.

Der Stickstoff muß sauerstofffrei gemacht werden. Dazu leitet man Bombenstickstoff über in einem Verbrennungsrohr erhitztes Kupfer. Der Stickstoffstrom passiert noch eine Waschflasche mit 50%iger Kalilauge, dann eine zweite mit konzentrierter Schwefelsäure und schließlich ein Röhrchen mit Phosphorpentoxyd. Nur wenn der Stickstoff 99,9%ig ist, erübrigt sich diese Reinigungsoperation.

Als Lösungsmittel wird über Natrium destilliertes und aufbewahrtes Anisol genommen. Vor Beginn der Analyse werden 20 g Anisol mit 1 g Phosphorpentoxyd zweimal durchgeschüttelt. Bei in Anisol schwer löslichen Substanzen kann man einige Tropfen Pyridin (getrocknet) zusetzen.

Zur Bestimmung wird das Reaktionsgefäß sowie je eine 1- und eine 3-ccm-Pipette bei 100° getrocknet, das Reduzierventil einer Stickstoffbombe so eingestellt, daß in der Minute etwa 40 ccm ausströmen, der Apparat zusammengesetzt und mit Stickstoff gefüllt. Die Substanz wird in einem gestielten Wägetröhrchen mit Schliff abgewogen, Flüssigkeiten in einem kleinen Wägegläschen, das ohne Schliffdeckel in den längeren Schenkel gebracht wird. Das Lösungsmittel, 3 ccm mit Phosphorpentoxyd getrocknetes Anisol, erhitzt man unter Umständen bis zum Sieden, um die Probe in Lösung zu bringen. In den kürzeren Schenkel bringt man 1 ccm Grignardreagens, dann leitet man 5 Minuten Stickstoff ein, sichert den mit Vaseline gedichteten Schliff mit Stahldrahtfedern, stellt das Quecksilber auf die 0-Marke, setzt das Reaktionsgefäß in ein Wasserbad von Zimmertemperatur, schließt den Stickstoffzuleitungshahn, verbindet Bürette und Reaktionsgefäß und wartet den Druckausgleich ab; nach 3 Minuten stellt man durch Lüften des Bürettenhahnes Atmosphärendruck her, schließt wieder und kontrolliert, ob nach nochmals 3 Minuten die Stellung des Quecksilbermeniscus unverändert geblieben ist; ist das nicht der Fall, so müssen bei der Herstellung der Reagenzien, beim Trocknen der Apparatur usw. Fehler vorgekommen sein. Aus dem Vorgetragenen ist zu entnehmen, daß *Roth* nur mit einem auftretenden Überdruck rechnet, da sonst beim Lüften des Bürettenhahnes Luft eintreten müßte, was gerade vermieden werden soll.

Ist nach 3 Minuten keine Volumenänderung mehr festzustellen, so leitet man, wie oben beschrieben, durch Vermischen der Lösungen und öfteres Schütteln die Reaktion ein, bringt aber auf jeden Fall in ein fast zum Sieden erhitztes Wasserbad. Dabei senkt man die Niveaubirne. Die Volumenausdehnung ist so stark, daß die Bürette im linken Schenkel unterhalb der Teilung erweitert sein muß, um den Zuwachs vorübergehend aufnehmen zu können. Nach 10 Minuten nimmt man das Heizbad fort, kühlt unter Schütteln auf Zimmertemperatur, wobei man mit der Niveaubirne dem steigenden Quecksilbermeniscus folgt und liest ab, wenn keine Änderung mehr eintritt. Das Kühlwasser wird natürlich mehrfach gewechselt; man entnimmt es einem 20–30 Liter fassenden Vorrat, mit dem auch der Glasmantel der Bürette temperiert wird.

Der kritische Punkt der Methode liegt in dem verhältnismäßig geringen Volumenzuwachs bei der Bestimmung. Da das Reaktionsgefäß immerhin 17 ccm faßt, sollte das entbundene Methanvolumen wenigstens 0,5 ccm, möglichst 1 ccm betragen. Dabei ist vor und nach der Bestimmung auf vollkommene Temperaturgleichheit in den Wasserbädern zu achten. *Roth* berücksichtigt den Dampfdruck des Anisols bei der Berechnung nicht, der Blindwert fällt gleichfalls fort.

Die Resultate sind recht genau, die Abweichungen betragen selten mehr als 3% des Wertes, es kommt allerdings sehr auf die Natur der untersuchten Stoffe an, und nicht immer liefert die bei 95° durchgeführte Zersetzung den besseren Wert.

Chlorhämmin mit drei errechneten, aktiven H-Atomen zeigt bei 17° 3,00 H, bei 35° aber 5,73. Hier wurde allerdings zur Erhöhung der Löslichkeit mit einem Zusatz von 6 Tropfen Pyridin gearbeitet.

Wegen verschiedener Einzelheiten muß auf die Originalarbeit verwiesen werden.

4. Die Bestimmung der Methoxyl- und Äthoxylgruppe

Das Prinzip der von *Zeisel* angegebenen Methode besteht darin, die Substanz mit konzentrierter Jodwasserstoffsäure zu destillieren, das dabei gebildete Jodmethyl bzw. Jodäthyl in alkoholischer Silbernitratlösung aufzufangen und als Silberjodid zur Wägung zu bringen.

a) Gewichtsanalytische Methoxylbestimmung nach Pregl

Mikroanalytisches Verfahren

Der zur Bestimmung verwendete Apparat ist aus einem Stück geblasen, was sehr große Vorzüge hat (Abb. 200).

Das Zersetzungskölbchen faßt 3—4 ccm, es trägt einen schrägen Ansatz mit losem Glasstöpsel zum Einleiten von Kohlendioxyd und geht nach oben in ein als Rückflußkühler für die Jodwasserstoffsäure wirkendes Steigrohr über. Dieses ist unterhalb des oberen Bogens zu einer kleinen Kugel erweitert und mündet in dem etwa 5 ccm fassenden Waschgefäß. Von diesem führt eine waagerechte Verbindung nach dem Einleitungsrohr, das einen Stutzen mit capillarer Verjüngung oberhalb der Einmündungsstelle trägt. Die Vorlage ist im unteren Teil so eng, daß sie noch eben bequem das Einleitungsrohr aufnimmt und erweitert sich dann bauchig. Waschgefäß und Stutzen des Einleitungsrohres werden mit Korkstöpfchen verschlossen. Die Originalapparatur trug statt des zweimal rechtwinklig nach oben umgebogenen Einfüllstutzens einen nach unten gerichteten Tubus. Die gezeichnete Abänderung hat sich bewährt.

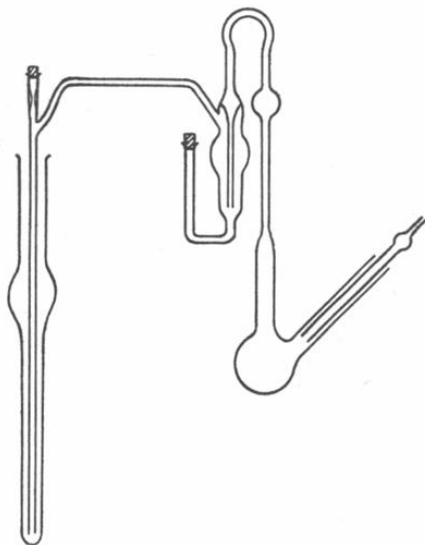


Abb. 200. Methoxyl-Apparat nach Pregl

Die zur Bestimmung nötigen Reagenzien sind folgende:

1. Jodwasserstoffsäure von der Dichte 1,7, im Dunkeln aufzubewahren.
2. 5%ige Lösungen von Cadmiumsulfat und Natriumthiosulfat.
3. 4%ige alkoholische Silbernitratlösung, erhalten durch 3—4stündiges Erhitzen von 10 g Silbernitrat mit 250 g gewöhnlichen Alkohols, mehrtägiges Stehenlassen und Abgießen der über ausgeschiedenem Silber stehenden klaren Lösung, in einer braunen Flasche aufzubewahren.

4. Durch Destillieren über Silbernitrat halogenfrei gemachte Salpetersäure.

Zum Abwägen von festen Substanzen benutzt man aus Stanniol über einem Glasstab geformte Hütchen von etwa 5 mm Durchmesser. Man faltet die Hütchen nach dem Wägen einfach zusammen. Das Gewicht eines Hütchens soll nicht mehr als 20 mg betragen, damit nicht zuviel Jodwasserstoffsäure beim Auflösen verbraucht wird.

Der Apparat wird mit Chromsäuremischung gereinigt, wobei besonders darauf zu achten ist, daß das Einleitungsrohr absolut fettfrei wird, mit destilliertem Wasser gespült und unter Durchsaugen von Luft und Fächeln mit der Flamme getrocknet. Man stellt einen gewöhnlichen Kohlensäurekipp mit Bicarbonat-waschflasche bereit und bringt in die Vorlage 2 ccm Silbernitratlösung. Dann füllt man mit einer Pipette in das Waschgefäß 1,5 ccm eines frisch bereiteten Gemisches von gleichen Teilen Cadmiumsulfat- und Thiosulfatlösung, wobei man den Apparat in geeigneter Weise schräg hält, damit keinesfalls Flüssigkeit in das Ableitungsrohr gelangt; verschließt mit dem Korkstöpfchen und klammert an der waagerechten Strecke mit Hilfe eines durchbohrten, halbdurchschnittenen Flaschenkorkens fest. Dann setzt man die Vorlage an, läßt aus einem kleinen, fein ausgezogenen Tropfrohr einen Tropfen Wasser in den Tubus fallen, der die capillare Verjüngung gasdicht abschließt und setzt den zugehörigen Korkstopfen ein. Nun gibt man in das Siedekölbchen zunächst die in Stanniol verpackte Substanz, dann einige Phenolkristalle sowie 2 Tropfen Essigsäureanhydrid, die bei schwerlöslichen Substanzen die Reaktion vermitteln, und zuletzt aus einer Pipette 1,5 ccm Jodwasserstoffsäure. Dann zieht man schnell den Verbindungsschlauch vom Kohlensäureapparat über, den man zur Verdrängung der Luft aus der Waschflasche schon einige Minuten vorher in Gang gesetzt hatte. Der lose Glasstöpsel im Einleitungsrohr des Methoxylapparates enthält zwei Einkerbungen in seinem Kropf, um den Kohlendioxyddurchlaß zu gewährleisten, man regelt den Strom mit einem Quetschhahn derart, daß in der Vorlage niemals mehr als 2 Blasen zu gleicher Zeit hochsteigen, was bedeutet, daß in der Waschflasche nur ganz langsam Blase für Blase passiert.

Nun beginnt man mit einem Mikrobrenner den Siedekolben vorsichtig an zuheizen, bis die Jodwasserstoffsäure in ganz gelindes Sieden gerät. Der gewöhnliche Fehler Ungeübter ist es, zu heftig zu erhitzen, dann steigt das beim Auflösen des Hütchens gebildete Zinndioxyd, das im übrigen als Siederleichterer wirkt, an den Wandungen des Steigrohres hoch und kriecht unter Umständen sogar nach dem Waschgefäß über, womit die Bestimmung verloren ist. Man erhitzt also 25—30 Minuten lang ganz vorsichtig und gelinde, dann mag man die Säure kurze Zeit etwas stärker sieden lassen. Ohne den Kohlensäurestrom zu unterbrechen, senkt man die Vorlage, bis das Einleitungsrohr frei wird, bzw. man hebt den Methoxylapparat entsprechend an und nimmt den Korkstopfen aus dem Tubus des Einleitungsrohres. Nun spült man, ohne den Kohlensäurestrom zu unterbrechen, das Einleitungsrohr äußerlich mit Wasser, setzt die Spitze einer kleinen Spritzflasche auf den Tubus und spült mit kräftigem Stoß das Einleitungsrohr auch innen aus. Dann wechselt man mit geringen Mengen von Alkohol und Wasser, bis mit der Lupe keine Niederschlagspartikeln mehr zu erkennen sind; war das Einleitungsrohr nicht vollkommen fettfrei, so gelingt das Spülen gewöhnlich nicht.

Die Vorlage, welche jetzt die Doppelverbindung des Jodmethyls mit Silbernitrat zum Teil noch gelöst, zum anderen, größeren Teil schon auskristallisiert enthält, setzt man für 2—3 Minuten in ein siedendes Wasserbad, nachdem man noch 5 Tropfen halogenfreie Salpetersäure (S. 654) zugegeben hat. Dabei soll der innere Flüssigkeitsmeniscus niemals unter die Wasseroberfläche kommen, damit nicht Jodsilber am Glas festbäckt. Der Alkohol soll gelinde sieden. Man vermeidet es, länger als 2—3 Minuten zu erhitzen, weil es sonst zur Bildung von schwerlöslichem (polymerem) Glyoxal kommen kann, und filtriert das ent-

standene Jodsilber in der auf S. 637 beschriebenen Weise. Natürlich kann man das für Halogensilberniederschläge sonst benutzte Filtrerröhrchen auch hier verwenden.

Die Fehlergrenzen der Methoxylbestimmung sind etwas höher als die einer Elementaranalyse, man wird sich namentlich mit einem Defizit von 0,5% unter Umständen abzufinden haben. Da die Werte fast stets zu tief ausfallen und da vermutet wird, daß entgegen den Angaben von *Pregl* die Zerlegung der Doppelverbindung doch nicht quantitativ erfolgt, schlägt *Friedrich* [*Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem.* **163**, 141 (1927)] einen Korrekturfaktor von 0,06—0,07 mg Ag J je Kubikzentimeter der verwendeten alkoholischen Silbernitratlösung vor. Wir haben uns allerdings von der Notwendigkeit einer solchen Korrektur nicht überzeugen können.

Bekanntlich geben verschiedene Substanzen aus sehr verschiedenen Gründen keine gut stimmenden Methoxylwerte. Das kann einmal an zu geringer Löslichkeit liegen, wogegen empfohlen wird, die Essigsäureanhydridmenge zu vergrößern, man wird dann aber gut tun, statt der gewöhnlichen Jodwasserstoffsäure von der Dichte 1,7 die höherkonzentrierte 1,9 zu verwenden. Eine andere Komplikation kann an stickstoffhaltigen Substanzen auftreten. Sind von vornherein Aminogruppen vorhanden, oder werden sie durch Reduktion im Laufe der Bestimmung gebildet, so kann sich Jodmethyl an den Stickstoff addieren, es entstehen also aus Methoxyl- Methylimidgruppen, die dann gegen Jodwasserstoffsäure 1,7 ziemlich resistent sind. Auch hier hilft nur die Verwendung der höherkonzentrierten Jodwasserstoffsäure.

Mit der beschriebenen Methode lassen sich ebensogut Äthoxylgruppen bestimmen, bei noch höheren Alkylgruppen beginnt das Verfahren indessen mangelhafte Resultate zu liefern.

Für schwerlösliche Substanzen wird ferner empfohlen, sie zu Pastillen zu pressen, in das Siedekölbchen zu bringen und zunächst in einem Essigsäureanhydrid-Phenolgemisch aufzulösen. Danach gibt man jedoch außer der Jodwasserstoffsäure stets noch etwas Stanniol als Siederleichterer zu.

Der Schwefelwasserstoffgehalt der käuflichen Jodwasserstoffsäure ist im allgemeinen unbedenklich, wenn man ein für allemal Cadmiumsulfat als Waschflüssigkeit verwendet. Einen unerlaubt hohen Schwefelwasserstoffgehalt erkennt man außerdem leicht an der Graufärbung der ausfallenden Doppelverbindung in der Vorlage.

b) Die maßanalytische Mikromethoxylbestimmung

Von *F. Vieböck* und *C. Brecher* [*Ber. dtsch. chem. Ges.* **63**, 3207 (1930)] ist zur Methoxylbestimmung eine maßanalytische Methode ausgearbeitet worden, die sich zur Ausführung von Serienanalysen sehr gut eignet. Das Prinzip ist folgendes: Die Methoxyl oder Äthoxyl enthaltende Substanz wird in bekannter Weise zersetzt. Das Jodalkyl wird mit einer Brom-Kaliumacetat-Eisessigmischung in Jodat übergeführt und nach Zugabe von Jodkalium das freie Jod mit Natriumthiosulfat titriert. Da auf ein Jodalkyl sechs Atome Jod kommen, ist es möglich, selbst Mengen unter 1 mg noch genau zu bestimmen.

Da es sich um eine Apparatur für Serienanalysen handelt, wird der *Pregl'sche* Mikromethoxylapparat etwas abgeändert. Das Destillationskölbchen hat einen Durchmesser von 22 mm und ist nicht angeschmolzen, sondern mit einem Schliff verbunden. Es faßt 3—4 ccm Jodwasserstoffsäure. Das Waschfläschchen wird durch ein kommunizierendes Rohr (Abb. 200, S. 654) von oben her gefüllt und am Ende der Bestimmung durch Absaugen entleert. Diese Abänderung kann nach Belieben natürlich auch am *Pregl-Apparat* angebracht werden. An Stelle der leicht schadhafte werdenden Korkstopfen werden Glasschliffe verwendet. Der dichtende

Wassertropfen am oberen Ende des Einleitungsrohres wird jedoch beibehalten. Die bauchige Eprovette hat am unteren Ende einen Glashahn, der ein leichtes Entleeren und Ausspülen ermöglicht.

Reagenzien: Jodwasserstoffsäure, $d: 1,7$; 10%ige Lösung von Kaliumacetat in Eisessig; jodfreies Brom in einer kleinen Tropfflasche; grober roter Phosphor; 5%ige Cadmiumsulfat- und 5%ige Natriumthiosulfatlösung für die Waschflasche; 80–100%ige reine Ameisensäure; jodatfreies Jodkalium; $\frac{1}{30}$ -n-Natriumthiosulfatlösung. Die $\frac{1}{30}$ -n-Thiosulfatlösung erhält man durch Auflösen von 8,3 bis 8,5 g Natriumthiosulfat (zur Analyse, mit Garantieschein, *Kahlbaum*) in 1 Liter ausgekochtem, destilliertem Wasser. Haltbar wird die Lösung durch Zugabe von 0,5 g reinem Kaliumfluorid gemacht.

Ausführung der Bestimmung: Die Einwaage (3–5 mg) der Substanz erfolgt in 5–6 mm weiten und ebenso hohen Näpfchen aus dünnwandigem Glas. Das Siedekölbchen beschickt man mit 3–4 ccm Jodwasserstoffsäure und etwas grobem Phosphor, dazu etwas Phenol und Essigsäureanhydrid (S. 655). Als Waschflüssigkeit ziehen wir das Cadmium–Natriumthiosulfatgemisch der angegebenen Phosphoraufschlammung vor. In die Vorlage bringt man 3–4 ccm des Essigsäureacetatgemisches mit 2–3 Tropfen Brom (zum Schutz gegen Bromdampf kann man über die Vorlageprovette einen mit sehr verdünnter Ameisensäure befeuchteten Wattebausch legen). Man destilliert im CO_2 -Strom 20–30 Minuten lang, dabei soll stets nur eine Blase in der Vorlage hochsteigen. Nach beendeter Destillation wird das Einleitungsrohr mit Wasser ab- und ausgespült. Den Inhalt der Vorlage läßt man in einen 100-ccm-Schliffstopfen-erlenmeyer ab, der eine konzentrierte Lösung von 0,5–1 g Natriumacetat enthält. Nun setzt man, nachdem die Vorlage auch ausgespült ist, 4–5 Tropfen Ameisensäure zu und schwenkt den Erlenmeyer eine Minute lang um. Nach dem Abspülen der Kolbenwände wartet man noch 1–2 Minuten. Von der vollständigen Vernichtung des Broms überzeugt man sich durch eine Spur Methylrot, das bei Gegenwart auch nur von Spuren an Brom zerstört wird. Zu der bromfreien Lösung gibt man 0,1–0,2 g Jodkalium, säuert mit Schwefelsäure an und titriert mit Thiosulfat wie üblich aus einer Mikrobürette.

Mit einer Jodwasserstoffsäurefüllung könnte man 7 bis 8 Analysen ausführen. Man wechselt jedoch das Siedekölbchen bereits nach 3 Analysen aus, da die Wägeschälchen Anlaß zum heftigen Stoßen geben.

1 ccm $\frac{1}{30}$ -n-Natriumthiosulfatlösung entsprechen 0,17235 mg OCH_3 ,
1 ccm $\frac{1}{30}$ -n-Natriumthiosulfatlösung entsprechen 0,25020 mg OC_2H_5 .

c) Die Methoxylbestimmung nach dem Zentigrammverfahren

Das von *F. Vieböck* und *A. Schwappach* [Ber. dtsh. chem. Ges. **63**, 2818 (1930)] ausgearbeitete Verfahren ist dem oben beschriebenen Mikroverfahren sehr ähnlich. Die Maße und die Form der Apparatur sind aus Abb. 201 ersichtlich. Das Siedekölbchen faßt etwa 6 ccm Jodwasserstoffsäure. Eingewogen werden 20–30 mg Substanz. Reagenzien siehe bei der Mikromethode (S. 654). In das Absorptionsgefäß füllt man etwa 10 ccm der Essigsäureacetatmischung und 6–7 Tropfen Brom. Durch leichtes Schwenken bringt man etwa $\frac{1}{3}$ davon in das zweite Vorlagegefäß. Im dritten, offenen Gefäß löst man eine kleine Menge Natriumacetat und Ameisensäure zur Zerstörung von mitgerissenem Bromdampf. In das Siedekölbchen füllt man 5 ccm Jodwasserstoffsäure und etwa 0,2 g roten Phosphor. Die Jodwasserstoffsäure wird so stark ins Sieden gebracht, daß

nach $\frac{1}{4}$ Stunde auch die Waschflüssigkeit warm wird. Nach einer knappen Stunde ist alles Alkyljodid übergetrieben. Den Inhalt der Vorlagen entleert man in einen 250-ccm-Erlenmeyerkolben, in dem 1–1,5 g Natriumacetat aufgelöst waren. Die Vorlage wird mehrfach mit Wasser nachgespült, so daß das Volumen nun 100–150 ccm beträgt.

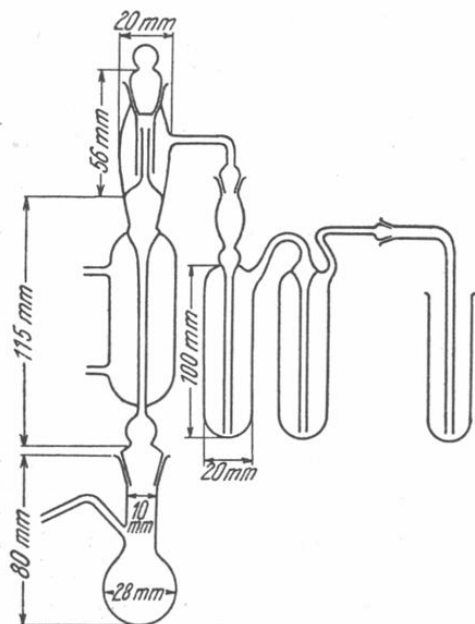


Abb. 201. Apparat zur Methoxylbestimmung nach Vieböck

Jetzt gibt man etwa 0,5 ccm Ameisensäure zu, schwenkt um, prüft nach einiger Zeit auf Abwesenheit von Brom (siehe Mikrobrombestimmung, S. 657). Die Bromfarbe ist meistens nach wenigen Sekunden verschwunden, anderenfalls ist noch Natriumacetat zuzusetzen. Dann fügt man noch $\frac{1}{2}$ bis 1 g Jodkalium zu, säuert mit Schwefelsäure an und titriert wie üblich mit $\frac{1}{10}$ -n-Thiosulfatlösung.

1 ccm $\frac{1}{10}$ -n-Thiosulfatlösung entspricht 0,51706 mg OCH_3 ,

1 ccm $\frac{1}{10}$ -n-Thiosulfatlösung entspricht 0,75067 mg OC_2H_5 .

Nach 2 Analysen muß man das Siedekölbchen auswechseln, da die Wägegefäße sonst Stoßen verursachen. Die Jodwasserstoffsäure kann regeneriert werden.

Die Überführung der Methode von Pregl auf den Zentigrammaßstab braucht nicht besonders beschrieben zu werden.

5. Die Bestimmung der Acetylgruppen am Sauerstoff und am Stickstoff

Für die Acetylgruppenbestimmung sind im Laufe der Zeit zahlreiche Verfahren angegeben worden, bei denen das Acetyl teils als freie Essigsäure, teils als Essigester entbunden wird.

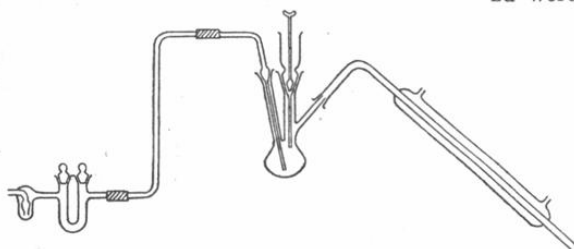


Abb. 202. Apparatur zur Acetylbestimmung nach Kuhn und Roth

In jedem Falle endet das Verfahren, sei es, daß übergetriebene Essigsäure direkt titriert, sei es, daß der Essigester erst verseift wird, in einer acidimetrischen Bestimmung.

a) Mikroanalytisches Verfahren

Wir beschreiben nur das Verfahren von R. Kuhn und H. Roth [Ber. dtsch. chem. Ges. 66, 1274 (1933); Pregl-Roth, Die quantitative organische Mikroanalyse, Berlin 1935, S. 235].

Die Apparatur (Abb. 202) besteht aus einem dreihalsigen Zersetzungskolben von 45 ccm Inhalt, dem angeschliffenen, durch Austausch der Schliffkappen sowohl aufsteigend wie absteigend verwendbaren Kühler aus Quarz, der Trockenapparatur für den als Transportmittel dienenden Gasstrom (Stickstoff oder Sauerstoff) und aus dem Schlifftrichter *S*. Der Schenkel *A* des Zersetzungskolbens ist 80 mm lang und hat 6 mm Lumen, er trägt einen Kernschliff mit bis dicht auf den Boden reichendem Gaseinleitungsrohr; der Schenkel *B* ist ebensolang. Sein Mantelschliff hat einen Durchmesser von 10 mm, der Schlifftrichter hat bei eingesetztem Schliffstab ein Fassungsvermögen von 8 ccm und trägt je eine Marke bei 2 und 7 ccm. Der Schenkel *C* ist 65 mm lang und hat ein Lumen von 5 mm, der Kühler ist aus klarem Quarz in einem Stück geblasen, die Gesamtlänge beträgt 36 cm. Die drei Schlitze und der den Trichter verschließende Schliffstab werden mit Stahlfedern gesichert.

Reagenzien: Zur sauren Verseifung dient ein Gemisch von konzentrierter Schwefelsäure mit Wasser 1:2 oder eine 25%ige Lösung von reiner p-Toluolsulfosäure in Wasser. Zur alkalischen Verseifung nimmt man entweder wässrige, 5-n-Natronlauge oder eine 1-n-Lösung von Natriumhydroxyd in wässrigem Methanol, die wie folgt bereitet wird:

Man kocht Methanol 15 Minuten lang unter Rückfluß mit festem Kaliumhydroxyd, destilliert ab und löst 4 g Natriumhydroxyd in einem Gemisch von 50 ccm Wasser mit 50 ccm destilliertem Methanol.

Zum Titrieren dient $\frac{1}{100}$ -n-Natronlauge und eine 1%ige alkoholische Phenolphthaleinlösung.

Bei der Bestimmung werden Meßpipetten von 1, 2, 3, 4, 5 und 10 ccm Inhalt gebraucht. Zum Schmieren der Schlitze dient Metaphosphorsäure, zur Prüfung auf etwa übergegangene Schwefelsäure wird kristallisiertes Bariumchlorid benutzt.

Methode: Da in jedem Falle die entstandene Essigsäure aus saurem Milieu abgetrieben wird, unterscheiden sich die einzelnen Variationen des Verfahrens nur bezüglich der Verseifungsart. Mit den vier zur Verfügung stehenden Verseifungsmitteln, 1. wässrige Schwefelsäure, 2. p-Toluolsulfosäure, 3. wässrige und 4. verdünnt methylalkoholische Natronlauge wird die zweckmäßige Verseifungsart im Vorversuch ermittelt, wobei insbesondere auf die Löslichkeit der Substanz zu achten ist. Über die notwendige Verseifungsdauer läßt sich nur in großen Zügen sagen, daß am Sauerstoff haftendes Acetyl ein 20 Minuten langes Erhitzen mit den sauren, ein 15 Minuten langes mit den alkalischen Mitteln verlangt. Es kommen jedoch auch sehr hartnäckige Fälle vor, bei denen das Erhitzen bis über 2 Stunden ausgedehnt werden muß. Stickstoffständige Acetylgruppen lassen sich am besten mit methylalkoholischer Natronlauge verseifen. Sehr schwer lösliche Substanzen nimmt man mit Pyridin auf und verseift sie mit methylalkoholischer Natronlauge.

Die Substanzmenge wird so bemessen, daß 3—6 ccm $\frac{1}{100}$ -n-Lauge zur Titration verbraucht werden. Zum Abwägen der Probe verwendet man das Wägeröhrchen mit langem Stiel (Abb. 174, S. 601), aus dem man die nötige Menge auf den Boden des Zersetzungskolbens befördert, wonach das Röhrchen zurückgewogen wird. Man kann auch im Platinschiffchen einwiegen und dieses durch den Schenkel *B* einführen. Flüssigkeiten bringt man in der auf S. 632 geschilderten Weise in Capillaren zur Wägung, führt in das schon mit dem Verseifungsmittel beschickte Kölbchen bei aufgesetztem Kühler ein, zerbricht die Capillare und spült den benutzten Glasstab nötigerweise mit 1 ccm Wasser ab.

Vor jeder Bestimmung spült man die Glasteile mit destilliertem Wasser und trocknet, bis auf den Kühler, der nur gespült wird.

Für die Bestimmung verbindet man das Gaseinleitungsröhrchen mit der Trockenapparatur; das U-Rohr wird mit Natronasbest, der Blasenähler mit 50%iger Kalilauge gefüllt, und leitet mit einer Frequenz von 50 Blasen je Minute Sauerstoff oder Stickstoff ein. Dann bringt man den Kühler in Rückflußstellung an und sichert ihn in halber Höhe durch eine Klammer; der Kühlerschliff wird nur mit Wasser gedichtet, die beiden anderen werden mit Metaphosphorsäure geschmiert, der Innenschliff des Trichters braucht nicht gedichtet zu werden. Dann gibt man durch den mittleren Schenkel *B* das Verseifungsmittel, und zwar je 1 ccm Schwefelsäure oder p-Toluolsulfosäure, 1 ccm 5-n-Natronlauge, aber 4 ccm methylalkoholische Lauge, setzt den Trichter ein, in diesen den Glasstab und füllt den Becher mit 1—2 ccm Wasser. Alle Schliffe werden gesichert.

Nun taucht man das Zersetzungskölbchen bis zum Ansatz der Schenkel in siedendes Wasser und läßt die Verseifung in der gegebenenfalls durch Ausprobieren ermittelten Zeit vor sich gehen.

Nach beendeter Verseifung entfernt man das Bad, läßt abkühlen, lüftet den Schliffstab, spritzt 4—6 ccm Wasser zu, setzt den Stab wieder ein und entfernt den Kühler. Diesen spült man gut mit Wasser und setzt ihn in umgekehrter Richtung wieder an. Ist mit Schwefelsäure verseift worden, so läßt man aus dem Trichter jetzt 1 ccm 5-n-Natronlauge zufließen, bei Toluolsulfosäure nur 0,5 ccm 1-n-Natronlauge. Ist alkalisch verseift worden, so gibt man 1 ccm Schwefelsäure 1 : 2 hinzu.

Natronlauge und Schwefelsäure läßt man durch Lüften des Schliffstabes eintreten, spült mit 2—3 ccm Wasser nach und befördert dabei einige kleine Bimssteinkörnchen mit hinein. Nach dem Wiedereinsetzen des Schliffstabes füllt man den Trichter bis zur Marke 7 ccm mit Wasser.

Zum Überdestillieren der Essigsäure erhitzt man das Kölbchen im Babotrichter oder im Metallbad derart, daß 5—6 ccm in der Minute übergehen. Das Destillat sammelt man in einem 25 ccm fassenden Meßzylinder mit Trichter, beide aus Jenaer Geräteglas. Wenn bis auf 2—3 ccm eingengt ist, läßt man, ohne die Destillation zu unterbrechen, aus dem Becher 5 ccm Wasser zufließen, ohne dabei den Schliffstab mehr als nötig zu lüften. Danach destilliert man in der gleichen Weise weiter, bis wieder 5 ccm übergegangen sind und fährt fort, bis man im ganzen 20 ccm gesammelt hat. Nun tauscht man, ohne einen Tropfen zu verlieren, Meßzylinder und Trichter gegen ein 100 ccm fassendes Quarzkölbchen aus, überführt den Trichter in das Quarzkölbchen, gießt den Inhalt des Meßzylinders hinein und bringt in gleicher Weise, ohne zu spülen, Meßzylinder und Trichter wieder unter die Kühlermündung.

Während die Destillation weitergeht, wobei in der geschilderten Weise jeweils Wasser nachgegeben wird, titriert man das im Quarzkölbchen befindliche Destillat mit Natronlauge, deren Titer wie folgt gestellt ist: 3—4 mg reinste wasserhaltige Oxalsäure ($2\text{H}_2\text{O}$) werden im Quarzkolben mit 20 ccm destilliertem Wasser 7 Sekunden lang über freier Flamme zum Sieden erhitzt, vom Siedebeginn an gerechnet. Nach Zusatz von 4—5 Tropfen Phenolphthaleinlösung titriert man rasch mit $\frac{1}{100}$ -n-Natronlauge bis zur eben auftretenden Rosafärbung und prüft, ob der nächste Tropfen von 0,01—0,02 ccm einen deutlichen Umschlag bewirkt. Vor der Titration des ersten Destillates setzt man diesem etwas Bariumchlorid zu und beobachtet, ob nach dem 7 Minuten langen Sieden etwa eine Trübung auf-

tritt. Sollte das der Fall sein, so ist die Bestimmung verloren, der Grund dafür sind Siedeverzüge, die aber nur selten vorkommen.

Je nachdem, wieviel Natronlauge man bei der ersten Titration verbraucht, fängt man für die zweite mehr oder weniger Destillat auf. Bei weniger als 4 ccm Lauge sammelt man 10 ccm, andernfalls 15. Im Zersetzungskölbchen befindet sich jetzt noch etwa 1% der Gesamtessigsäure; tritt beim Titrieren der dritten Portion von in jedem Falle 5 ccm Destillat der Umschlag beim ersten Tropfen ein, so bricht man ab, sonst sammelt man noch einmal 5 ccm.

Der Vorteil dieser Arbeitsweise liegt darin, daß man bereits bei der ersten Titration die Abwesenheit von Acetylgruppen feststellt, daß man den weiteren Verlauf übersehen kann und daß man jedenfalls sicher ist, die gesamte Essigsäuremenge abdestilliert zu haben. Die Prüfung mit Bariumchlorid wird natürlich bei jeder Einzeltitration wiederholt.

b) Zentigrammverfahren

H. Brederick [Z. angew. Chem. **45**, 241 (1932)] gibt folgendes, auf den Versuchen von K. Freudenberg und E. Weber [Z. angew. Chem. **38**, 280 (1925)] beruhendes Verfahren an:

Der obere Kolben in Abb. 203 faßt 50 ccm, der untere ist 50 cm entfernt, der linke Kühler trägt ein Natronkalkrohr.

Die zur Titration verwendete $\frac{1}{20}$ -n-Natronlauge wird, um den bei der Bestimmung obwaltenden Umständen zu entsprechen, mit der gleichen Menge Alkohol gemischt und in der Hitze mit Phenolphthalein gegen $\frac{1}{20}$ -n-Schwefelsäure eingestellt.

Zur Bestimmung bringt man in den Siedekolben 0,06–0,08 g Substanz, gibt für sauerstoffständiges Acetyl 0,4 g und für stickstoffständiges 2 g p-Toluolsulfosäure, 10 ccm säurefreien, absoluten Alkohol und einige Siedesteinchen hinzu. Im unteren Kolben legt man 40 ccm $\frac{1}{20}$ -n-Natronlauge und 20 ccm Alkohol vor und kühlt gut mit Eis. Dann werden beide Kühler in Betrieb gesetzt, für O-Acetyl wird 15 Minuten, für N-Acetyl 45 Minuten im siedenden Wasserbad erhitzt, dann wird der im Kolbenhals befindliche Kühler entleert und 10 Minuten überdestilliert. Danach stellt man das Kühlwasser wieder an, läßt

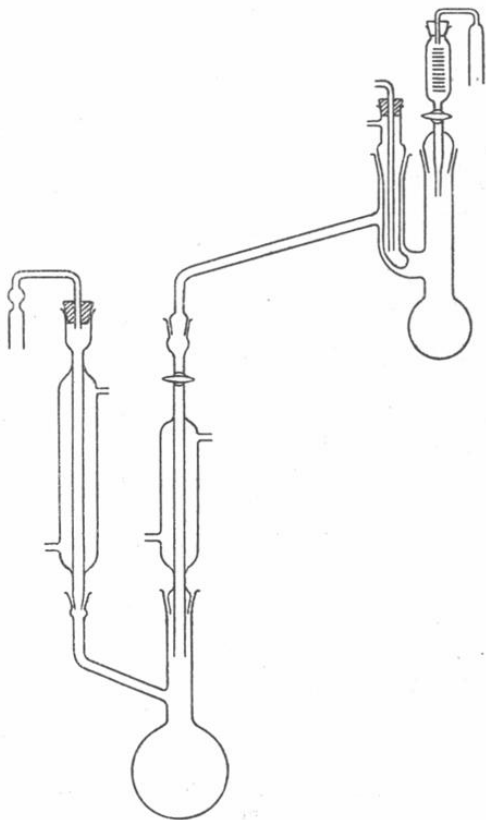


Abb. 203. Apparat zur Acetylbestimmung nach Brederick

aus dem Tropftrichter 8 ccm absoluten Alkohol zufließen, kocht 10 Minuten lang für O-Acetyl, 45 Minuten für N-Acetyl und destilliert bei entleertem Kühler wieder 10 Minuten lang über. Dann läßt man, ohne den Kühler wieder zu füllen, während 5 Minuten nochmals 8 ccm Alkohol zufließen und destilliert danach weitere 5 Minuten. Schließlich läßt man noch 6 ccm Alkohol zufließen und destilliert 10 Minuten lang. Jedesmal ist darauf zu achten, daß im Reaktions-

kölbchen nicht durch allzu weitgehendes Eindampfen (5 ccm) Zersetzungen eintreten, wobei SO_2 gebildet wird.

Nun schwenkt man die Vorlage vorsichtig um, entfernt die Kühlung und erhitzt 10 Minuten lang im siedenden Wasserbad, um den Essigester zu verseifen. Sofort anschließend titriert man, nachdem der Kolben abgenommen und das am Hals etwa Anhaftende mit heißem Wasser nach unten gespritzt ist, mit Phenolphthalein und $\frac{1}{20}$ -n-Natronlauge die unverbrauchte Lauge zurück. Zur Sicherheit stellt man vor Beginn einer Versuchsserie eine Blindbestimmung an.

6. Die Bestimmung der Carbonylgruppe

Mikroanalytisches Verfahren

Das Prinzip der auf Anregung von B. Flaschenträger von F. v. Falkenhausen [Z. analyt. Chem. **99**, 241 (1934)] ausgearbeiteten Methode besteht darin, die Carbonylverbindung mit überschüssigem Phenylhydrazin umzusetzen und das Reaktionsgemisch mit Fehlingscher

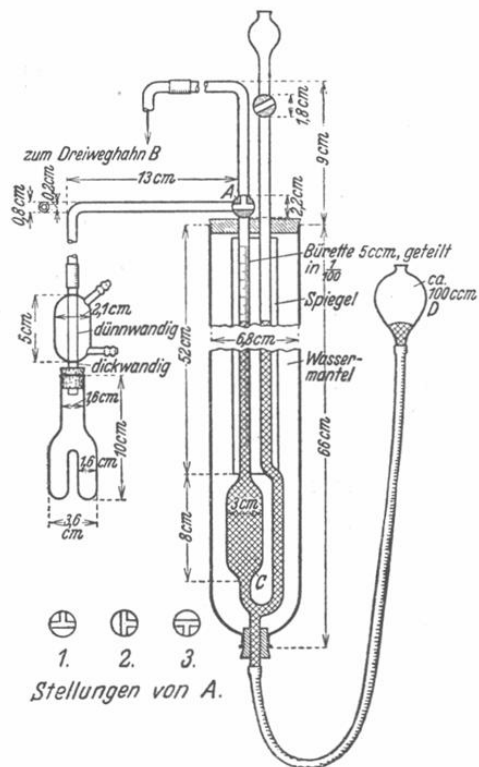


Abb. 204. Apparat zur Carbonylgruppenbestimmung

Lösung zu behandeln, wobei nur das noch freie Phenylhydrazin, nicht aber das gebildete Phenylhydrazon oder Osazon, unter Abspaltung von elementarem Stickstoff zerfällt. Der Stickstoff wird volumetrisch bestimmt. Das Verfahren ist zuerst von H. Strache [Z. analyt. Chem. **81**, 340 (1930); Z. Unters. Lebensmittel **55**, 50 (1928)] angegeben worden.

Die Apparatur ähnelt weitgehend der von B. Flaschenträger zur mikroanalytischen Bestimmung der Hydroxylgruppen angegebenen (vgl. S. 651); sie unterscheidet sich von dieser dadurch, daß, wie aus Abb. 204 ersichtlich, die Meßbürette im unteren Teil eine Erweiterung trägt, und daß zwischen Reaktionskölbchen und Bürette ein kurzer Rückflußkühler angebracht ist. Die beiden Schenkel des Reaktionsgefäßes fassen je 4 ccm. Außerdem ist zum Evakuieren und zum Wiederfüllen der Apparatur mit Stickstoff ein nicht mit gezeichneter

Dreiweghahn *B* vorhanden, der einerseits mit einem Stickstoffvorrat, andererseits mit einer Saugvorrichtung verbunden ist.

Die Phenylhydrazinlösung wird wie folgt bereit: 0,1446 g ganz reines, mindestens zweimal umkristallisiertes und im Dunkeln aufbewahrtes Phenylhydrazinchlorhydrat wird jedesmal frisch in einen 5 ccm fassenden Meßkolben eingewogen, mit Wasser gelöst und bis zur Marke aufgefüllt.

Die *Fehlingsche* Lösung wird durch Mischen gleicher Teile von I. 6,928 g Kupfervitriol in 100 ccm Wasser, und II. 34,6 g Seignettesalz und 10 g Natriumhydroxyd in 100 ccm Wasser hergestellt. Für stark reduzierende Substanzen nimmt man die Kupfervitriollösung in der doppelten Konzentration.

Weiterhin wird Benzol und reinstes Pyridin (*Merck*) gebraucht.

Die Substanzmenge richtet sich nach dem Molekulargewicht und nach der Anzahl der Carbonylgruppen, man wägt wie üblich 5—15 mg in den einen Schenkel des Reaktionskölbchens ein und gibt dazu 1 ccm Pyridin sowie genau 0,5 ccm der Phenylhydrazinchlorhydratlösung. Sowohl in den gefüllten wie in den leeren Schenkel bringt man weiterhin eine Glasperle und hängt das Gefäß mit dem vollen Schenkel für 15 Minuten in eine Schale mit siedendem Wasser, wobei der innere und der äußere Meniscus gleichhoch stehen müssen. Nach dem Abkühlen in zimmerwarmem Wasser gibt man in den vollen Schenkel noch 0,2 ccm Benzol, mischt durch und läßt in den leeren Schenkel 3 ccm *Fehlingsche* Lösung fließen, ohne daß es dabei zur Vermischung der Inhalte beider Schenkel kommt.

Das so vorbereitete Reaktionskölbchen verbindet man mit dem noch leeren Rückflußkühler durch einen sehr genau passenden Kautschukstopfen, der fest eingedreht werden muß. Nun bringt man den Hahn *A* in Stellung 1, schließt Hahn *B* gegen die Apparatur ab und evakuiert die mit einem Manometer versehene, ebenfalls nicht gezeichnete Saugvorlage mit der Wasserstrahlpumpe. Sobald 90 mm erreicht sind, legt man *B* zum Druckausgleich gegen die Apparatur kurz um, läßt aber sofort danach durch entsprechendes Schwenken von *B* aus einem Gasometer Stickstoff eintreten, der durch Leiten über glühendes Kupfer sauerstofffrei gemacht worden ist. Das Evakuieren und Füllen mit Stickstoff wiederholt man noch fünfmal in genau der gleichen Weise. Jetzt ist der Raum vom Reaktionsgefäß bis zum Hahn *B* mit Stickstoff gefüllt; im Original wird nicht angegeben, wie man mit der Meßburette verfährt, doch ergibt sich aus dem bisher Gesagten, daß diese wohl bis unter den Hahn mit Quecksilber gefüllt war, so daß man nun durch Umlegen von *A* in Stellung 2 auch in das Meßrohr, jedenfalls bis unter die Nullmarke, Stickstoff eintreten läßt. Dann bringt man *A* in Stellung 3, nimmt die Zuleitungen bei *B* ab und setzt das Reaktionsgefäß so tief wie möglich in ein Temperiergefäß mit mindestens 1 Liter zimmerwarmen Wassers, wofür ein *Dewar*-Gefäß besonders empfohlen wird. Nach 15 Minuten bringt man *A* in Stellung 2 und hebt die Niveaubirne, bis beide Quecksilbermenisken in den kommunizierenden Rohren gleichhoch stehen und der linke auf die Nullmarke einspielt, womit in der ganzen Apparatur Atmosphärendruck hergestellt ist. Schließlich bringt man *A* wieder in Stellung 3, senkt die Birne zur Prüfung auf Dichtigkeit, bis das Quecksilber links in Höhe der Erweiterung steht, und wartet 5 Minuten. Hebt man jetzt die Birne erneut an, so müssen, wenn das Quecksilber links auf die Nullmarke einspielt, wiederum beide Menisken gleichhoch zu stehen kommen. Trifft das nicht zu, so muß man entweder warten, bis der Temperatúrausgleich schließlich doch noch eingetreten ist, oder die Apparatur überprüfen, vor allem die Dichtigkeit des Hahnes *A*.

War die Prüfung befriedigend ausgefallen, so stellt man das Kühlwasser an und bringt an Stelle des Temperiergefäßes ein siedendes Wasserbad, das elektrisch oder mit überhitztem Wasserdampf geheizt wird, nicht aber mit untergestellter Flamme, weil sonst die Temperatur des Wassermantels der Meßbürette steigen könnte. Nach einer Minute entfernt man das Bad, vermischt durch Anschlagen des Reaktionskölbchens gegen die Hand die bisher noch immer getrennten Flüssigkeiten der beiden Schenkel und wartet, bis die Stickstoffentwicklung nicht mehr sichtbar fortschreitet. Dabei senkt man die Niveaubirne ständig derart, daß die Quecksilbermanisken in beiden Rohren gleich hoch stehen, daß also weder Über- noch Unterdruck gegen die Atmosphäre zustande kommt.

Nun bringt man wieder in das Bad, erhitzt noch genau 5 Minuten und schüttelt dabei öfters gut um, so daß die Mischung emulgiert wird. Dann läßt man den Kühler leerlaufen, setzt Reaktionsgefäß und Kühler in ein Gefäß mit Eiswasser, wartet 15 Minuten und temperiert danach wie vorher, wobei auf gleiche Temperatur des Wassers zu achten ist. Nach 20 Minuten liest man ab, obwohl das Volumen sich noch ständig vermindert, etwa um 0,01 ccm in 5 Minuten.

Zur Ausrechnung dient die folgende Formel:

$$\% \text{ CO} = \frac{1}{S} \left[280 - \frac{50,26 \cdot v \cdot (b - p)}{273 + t} \right].$$

Darin ist v das abgelesene Stickstoffvolumen, t die Temperatur des Temperierbades, b der reduzierte Barometerstand, p der Dampfdruck des Reaktionsgemisches (vgl. unten), S das Gewicht der Substanz in Milligrammen, die Zahlen 280 und 50,26 sind zusammengezogen aus der Menge des angewandten Phenylhydrazins in Millimolen (0,1) und einem empirischen Faktor 1,12, der die Selbstzersetzung des unverbrauchten Phenylhydrazins in Rechnung stellt, sowie dem Molekulargewicht 28 des Stickstoffes. Die Ausgangsgleichung, auf deren Ableitung nicht im einzelnen eingegangen wird, lautet:

$$\% \text{ CO} = \frac{28 \cdot 100}{S} \left[0,1 - \frac{1,12 \cdot 273 \cdot v \cdot (b - p)}{(273 + t) \cdot 760 \cdot 22,412} \right].$$

Die folgende Tabelle gibt die Dampfdrucke des Systems Pyridin-Wasser-Benzol-Fehlische Lösung.

Temperatur:	16,5	17,0	17,5	18,0	18,5	19,0	19,5	20,0	20,5	21,0	21,5	22,0	22,5	23,0	23,5
Druck, mm:	61,5	63,0	64,5	66,5	67,5	69,0	70,6	72,1	73,6	75,2	77,0	78,8	80,7	82,7	85,0

B. PHYSIKALISCHE KENNZEICHNUNG

I. Die Bestimmung des Schmelzpunktes

Allgemeines

Es wäre exakter, statt vom Schmelzpunkt bei den in der überwiegenden Mehrzahl keineswegs besonders reinen Stoffen, mit denen im organischen Laboratorium experimentiert wird, von einem Schmelzintervall zu reden. — Daß mit den üblichen Hilfsmitteln des Laboratoriums ein Intervall gemessen wird, geht schon aus der häufig in der Literatur zu findenden Angabe F. (z. B.) 73—74° hervor.

Die beim Übergang einer hierbei nicht zersetzlichen, bereits weitgehend reinen und trockenen organischen Substanz vom festen in den flüssigen Zustand auftretenden Phänomene, soweit man sie mit bloßem Auge oder mit einer gewöhnlichen Lupe in einer der üblichen Schmelzpunktskapillaren beobachten kann, sind etwa folgende:

1. Das sog. Schwinden der Substanz: Ohne daß eine Verflüssigung sichtbar wird, verändert der Substanzzylinder seine Form, indem er sich zusammenzieht und von den Wänden der Capillare ablöst.

2. Das Sintern: Es treten namentlich am Glas feinste Flüssigkeitströpfchen auf, die Substanz bückt zusammen, ohne indessen ihren Zusammenhalt zu verlieren.

3. Das Schmelzen: Der Schmelzvorgang ist vom Sintern klar unterschieden; geschmolzen ist eine Substanzprobe, wenn die Capillare neben festen Anteilen von einer meniscusbildenden Flüssigkeit im ganzen Querschnitt erfüllt ist.

Von diesem Zustand wiederum unterschieden ist der des subjektiv vollkommenen Aufgeschmolzenseins, er tritt im allgemeinen erst bei einem um mehrere Zehntelgrade höheren Thermometerstand ein.

Der Beginn der Erscheinungsfolge ist objektiv kaum scharf zu erfassen und auch nicht zu reproduzieren. Einer der charakteristischsten und am besten reproduzierbaren Vorgänge ist die meistens ruckartig erfolgende Meniscusbildung; den damit zusammenfallenden Thermometerstand pflegen viele organische Chemiker (*Winkler*, *Ausgewählte Untersuchungsverfahren für das chemische Laboratorium*, Die chemische Analyse, XXIX. Band; Stuttgart 1931) daher als konventionellen „Schmelzpunkt“ anzugeben. Er läßt sich bei Beachtung einiger Vorsichtsmaßregeln auf etwa $\pm 0,5^\circ$, vielfach genauer, im Schmelzpunktsapparat festlegen.

Der Übergang vom kristallisierten in den flüssigen Zustand vollzieht sich nach *J. Straub* und *Malotau* [*Recueil Trav. chim. Pays-Bas* **52**, 275 (1933); **53**, 128 (1934)] derart, daß zunächst das Eutektikum aus Hauptbestandteil und Verunreinigung innerhalb eines engen Temperaturintervalles schmilzt (Sintern), danach steigt die Temperatur in Abhängigkeit vom Verhältnis des festen zum geschmolzenen Anteil hyperbolisch an. Theoretisch läßt sich aus der Schmelzlinie der Gehalt an Verunreinigungen sowie der wahre Schmelzpunkt des reinen Hauptbestandteiles angenähert errechnen. Die Aufnahme der Schmelzlinie nach *Straub* und *Malotau* stellt gegenwärtig wohl die empfindlichste Reinheitsprüfung dar, die an organischen Substanzen überhaupt vorgenommen werden kann, sie eignet sich allerdings wegen der experimentellen Umständlichkeit weniger als Laboratoriumsmethode.

Der an verschiedenen Proben festgestellte Verunreinigungsgrad beträgt durchschnittlich 0,2–0,5 Mol-% bei den guten Handelspräparaten. Es folgt daraus, daß es zwecklos ist, „Schmelzpunkte“ solcher Produkte mit übertriebener Genauigkeit anzugeben. Interessanterweise zeigte sich bei der Reinheitsprüfung, daß durch sorgfältige fraktionierte Destillation vorbereitete und vollkommen konstant siedende Präparate doch noch mangelhaft waren. Es ist also danach theoretisch richtig, als Schmelzpunkt die Temperatur anzugeben, bei der die letzten festen Anteile verschwunden sind. Sinnvoll ist ein solches Verfahren nur, wenn die Schmelztemperatur gleichzeitig korrigiert, und wenn die Heizung in der letzten Phase ganz besonders langsam gesteigert wird; so verfährt *H. Wieland* (*Praxis des organischen Chemikers*).

Nicht selten kommt man zu einer überraschend guten Definition der Schmelztemperatur durch eine einfache Wiederholung nach dem Erstarren der Probe. Nunmehr liegt die Substanz meistens fest an den Wänden, so daß die Wärmeleitung verbessert ist, man ist von der

Korngröße unabhängiger und findet gewöhnlich capillar hochgesaugte Anteile, deren Herabfließen das herannahende Schmelzphänomen ankündigt. Bei guter Beleuchtung und Betrachtung mit der Lupe ist auch die Meniscusbildung, obwohl weniger einschneidend für das Gefüge, doch mit völliger Schärfe wahrnehmbar. Durch eine zweite und dritte Wiederholung überzeugt man sich schließlich davon, ob etwa eine Zersetzung der Substanz eingetreten ist.

Bei der Beurteilung des Reinheitsgrades von Substanzen nach der Ausdehnung ihres Schmelzintervalles ist grundsätzlich zu beachten, daß ein großes Schmelzintervall keineswegs notwendigerweise nur bei stark verunreinigten Substanzen auftritt, und daß andererseits ein „scharfer Schmelzpunkt“, das ist ein enges Schmelzintervall, nicht immer die Gewähr für einen besonders hohen Reinheitsgrad bietet.

Die Gründe dafür sind mannigfaltiger Art. So sind bekanntermaßen verschiedene Stoffe gegen Beimengungen ganz verschieden empfindlich, wobei der Einfluß der Beimengungen außerdem noch von ihrer chemischen Natur abhängt. Viele Substanzen zeigen auch in hochgereinigtem Zustand überhaupt keinen scharfen Schmelzpunkt, weil sie sich während des Schmelzvorganges umlagern, ohne sich dabei im mindesten zu zersetzen. Auf die Umlagerungsgeschwindigkeit wiederum hat das Material der Schmelzpunktschcapillare einen oft weit unterschätzten Einfluß: es ist zu erwägen, ob man sich nicht daran gewöhnen sollte, Schmelzpunkte nur in Capillaren aus Jenaer Geräteglas zu bestimmen, da die gewöhnlichen, aus billigem Glas gezogenen Röhren stets freies Alkali enthalten, das bekanntlich die meisten desmotropen Umwandlungsvorgänge katalytisch beschleunigt. Vgl. dazu *A. Georg* [Helv. chim. Acta **15**, 924 (1932)] und S. 460.

Aber nicht nur desmotrope, sondern auch polymorphe Umwandlungen können häufiger als angenommen wird, ein „unscharfes Schmelzen“ vortäuschen. Eine so einfache Substanz wie das Benzalacetophenon z. B. kristallisiert aus Lösungen gewöhnlich in einer metastabilen Form vom F. 57°, die sich sehr träge in die stabile Form vom F. 59° umlagert. Führt man die Schmelzpunktsbestimmung mit einem nur teilweise umgewandelten Produkt aus, so reicht die Anheizperiode unter Umständen nicht hin, um die Metamorphose zu vervollständigen; das (an sich völlig „scharfe“) Schmelzen der noch unverwandten metastabilen Anteile bei 57° täuscht ein Sintern bei tieferer Temperatur vor. Da manche polymorphe Formen eine enorm geringe Umwandlungsgeschwindigkeit auch in der Nähe des Schmelzpunktes haben, kann geradezu der Anschein erweckt werden, als ob man es mit zwei ganz verschiedenen Substanzen zu tun habe. Das ist z. B. bei der p-Methoxydiphenylelessigsäure der Fall, deren metastabile Form vom F. 90° ebenso wie die stabile vom F. 103° eine so geringe Kristallisationsgeschwindigkeit hat, daß ein Gemenge der beiden Modifikationen ein scheinbares Schmelzintervall von 10° zeigt.

Auch die Korngröße hat einen Einfluß auf die Schmelzpunktsbestimmung, vgl. dazu *N. Schoorl* [Z. physik. Chem. Abt. A **160**, 158 (1932)].

1. Die Schmelzpunktsbestimmung in der Capillare

Die Methode der Schmelzpunktsbestimmung in der Capillare ist für eine sehr große Anzahl von Fällen durchaus angebracht und wegen ihrer Bequemlichkeit, der geringen notwendigen Substanzmengen und der Schnelligkeit, mit der sie ausgeführt werden kann, auch neben feineren Methoden unentbehrlich.

Die Schmelzpunktsapillaren sind in zugeschnittener Form im Handel, man kann sie sich, wenn nötig, selbst aus dünnwandigen Reagensgläsern durch Ausziehen vor der Lampe herstellen. Das Lumen betrage ~ 1 mm, die Länge 10 mm. Meist bedürfen die Capillaren keiner besonderen Reinigung, man kann sie in Zweifelsfällen ausdämpfen oder mit Salzsäure auskochen und scharf trocknen. Zur Füllung werden sie einseitig verschlossen, indem man sie über der Sparflamme des Bunsenbrenners nahe am engeren Ende auszieht, den entstehenden Faden abschmilzt und auflaufen läßt. Fehlerhaft ist es, das offene Ende zulaufen zu lassen, weil dabei Kondenswasser aus der Flamme ins Innere gerät.

Nach dem Abkühlen stößt man das offene Ende in eine feingepulverte, natürlich trockene Probe der Substanz, kehrt die Capillare um und läßt sie durch ein Kühlrohr mehrfach auf die Tischplatte fallen; diese Manipulation wiederholt man gegebenenfalls, bis sich am Boden eine etwa 2–3 mm hohe Schicht mäßig fest versetzter Substanz befindet. Gelingt es nicht, auf diese Weise die Substanz auf den Boden der Capillare zu bringen, so stellt man sich einen im Durchmesser passenden Glasfaden her, mit dem man die gelegentlich wegen der elektrostatischen Aufladung hartnäckig an den Wandungen haftenden Partikeln nach unten befördert.

Die so beschickte Capillare kann in den verschiedensten Apparaten verwendet werden; es existieren fast zahllose Vorschläge, die sämtlich das gleiche leisten. Von allen mit Flüssigkeitsfüllung arbeitenden Apparaten ist nach Ansicht des Vf. der nach *Joh. Thiele* benannte am bequemsten; Abb. 205 zeigt die im Leipziger Laboratorium gebräuchliche Form. Eintretendenfalls läßt sich ein Schmelzpunktsapparat aus beliebigen im Laboratorium vorhandenen Geräten improvisieren; Abb. 206 zeigt eine zweckmäßige Zusammenstellung mit von Hand bewirkter Rührung der Heizflüssigkeit. Beim *Thieleschen* Apparat bringt man vielfach als Auflage für die Schmelzpunktsapillare einen Glasstab an, der unten zum Ring gebogen ist oder einen angeschmolzenen Platinring trägt. Dagegen wird eingewendet, daß der Ring die Zirkulation der Heizflüssigkeit gerade in der Nähe der Thermometerkugel behindert. Wer derartige Bedenken hat, führt die Capillare ein, berührt sie unmittelbar am Ansatzröhrchen des Apparates mit der Sparflamme und läßt den freien Teil nach unten absinken; das Wichtigste ist jedenfalls, Substanz und Thermometerkugel einander so nahe wie nur möglich zu bringen.

Von der Schilderung anderer, keinen Vorzug bietender Ausführungen kann abgesehen werden. Eine Verfeinerung des Apparates von *Thiele* beschreibt *K. S. Markley* [Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **6**, 475 (1934)]; es ist zuzugeben, daß die Vorrichtung zweckentsprechend arbeitet, fraglich erscheint es, ob man nicht für feinere Schmelzpunktsbestimmungen besser tut, zu einer in sich zuverlässigeren Methode zu greifen.

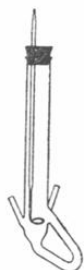


Abb. 205. Apparat zur Schmelzpunktsbestimmung nach *Thiele*

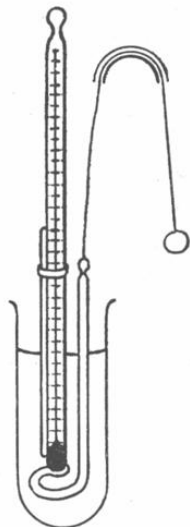


Abb. 206. Improvisierter Schmelzpunktsapparat

Nicht unwichtig ist das verwendete Thermometer. Stücke mit großem Quecksilbergefäß werden besser vermieden. Mit Rücksicht auf die Genauigkeit der Methode genügen in ganze Grade geteilte Skalen vollauf. Selbstverständlich soll die Substanzprobe in möglichste Nähe des Quecksilbergefäßes und mit ihm auf genau gleiche Höhe gebracht werden.

Beim Apparat von *Thiele* wird die Capillare von oben her angewärmt, was den Vorteil hat, daß man das Herannahen der Schmelztemperatur an der Verflüssigung von Substanzpartikeln erkennt, die im leeren Teil an den Wandungen hängen bleiben.

Über das Tempo des Anheizens lassen sich keine allgemeinverbindlichen Vorschriften geben. Jedoch wird man immer dann, wenn die zu prüfenden Stoffe ohne jegliche Zersetzung schmelzen, die Temperatur in der Nähe des Schmelzpunktes um nicht mehr als 1° je Minute steigern, damit der Temperatenausgleich vollkommen ist. Bei zersetzlichen Stoffen ist man oft darauf angewiesen, viel schneller vorzugehen, man kann auch dann zu einigermaßen vergleichbaren Angaben kommen, wenn man die Temperatursteigerung je Minute konstant hält und z. B. angibt: F. 234° (unter Zersetzung), 20— 100° 3 Minuten, 100— 200° 3 Minuten, 200— 234° 2 Minuten. Noch zweckmäßiger ist es, die Capillare in ein vorgeheiztes, auf konstanter Temperatur gehaltenes Bad einzubringen und anzugeben: F. 234° , unter Zersetzung, 5 Sekunden nach dem Einbringen. Bei diesem wohl exaktesten Verfahren muß man allerdings mehrere Proben zur Verfügung haben, um sich an die richtige Temperatur heranzutasten. Am besten aber arbeitet man mit einer Vergleichssubstanz von bekanntem, naheliegendem Schmelzpunkt (vgl. unten).

Man unterscheidet unkorrigierte und korrigierte Schmelzpunkte, genau wie bei den Siedepunkten. Die nachträgliche Korrektur einer Temperaturablesung für den herausragenden Faden ist beim Schmelzpunktsapparat genau so unsicher wie sonst. Viel sicherer und bequemer eicht man sich den Schmelzpunktsapparat mit Testsubstanzen von bekanntem Schmelzpunkt und von garantierter Reinheit. Eine solche Testskala ist z. B. nach *J. Timmermans* und *F. Burriel* [Chim. et Ind. **25**, 196 (1931); C. **1931**, II, 875]:

Salol	$41,70^{\circ}$	Mannit	$166,0^{\circ}$
Benzophenon	$47,85^{\circ}$	Anthracen	$216,1^{\circ}$
Naphthalin	$80,1^{\circ}$	Carbazol	$240,3^{\circ}$
Benzoessäure	$122,45^{\circ}$	Anthrachinon . . .	$284,8^{\circ}$
Phthalsäureanhydrid	$131,6^{\circ}$		

Bei Temperaturen wesentlich über 200° wird das Arbeiten mit dem Flüssigkeitsbade unbequem. Man kann zwar statt der üblichen konzentrierten Schwefelsäure höhersiedende Gemische mit Kaliumsulfat oder Salzgemische, wie KNO_3 — NaNO_3 , verwenden, doch läßt sich die Schmelzpunktsbestimmung bei Temperaturen um 300° unbedingt besser und keinesfalls ungenauer im Schmelzpunktsblock ausführen.

Das älteste Modell dieser Art ist von *L. Maquenne* [Bull. Soc. Chim. ind. (2) **48**, 771 (1887); (3) **31**, 417 (1904)] angegeben worden und wird von französischen Chemikern noch viel benutzt, gewöhnlich wird man durch das Zeichen (b. M.) = bloc *Maquenne* darauf hingewiesen. Beim bloc *Maquenne* liegt das Thermometer in der mittleren Bohrung eines Metallblockes mit Grübchen in gleichmäßigen Abständen und wird auf Grund von Vorversuchen so weit herausgezogen, daß die zu erwartende Schmelztemperatur gerade abzulesen ist; die Substanzprobe kommt in das der Kugel zunächst befindliche Grübchen, man erhält also unmittelbar korrigierte Schmelzpunkte, und die Wärmeübertragung ist theoretisch ideal. Über

die Zuverlässigkeit der Angaben hat eine Diskussion stattgefunden [A. Muther und B. Tolens, Ber. dtsch. chem. Ges. **37**, 313 (1904)], mangels eigener Erfahrungen beschränken wir uns auf den Hinweis. Dennis und Shelton [J. Amer. chem. Soc. **52**, 3128 (1930)] beschreiben einen elektrisch heizbaren Apparat zur thermoelektrischen Schmelzpunktsbestimmung von ähnlichem Prinzip.

Die meisten sonst angegebenen Modelle von Schmelzpunktsblöcken dienen dazu, wie üblich die Substanzprobe in einer Glascapillare zu erhitzen, und bringen diese möglichst dicht neben dem Thermometer in zwei Bohrungen des Metallblockes unter. Am schwersten zu lösen ist dabei die Beleuchtungsfrage. H. Thiele [Z. angew. Chem. **15**, 780 (1902)] beobachtet die Substanzprobe in der Durchsicht, er erkennt das Schmelzen am Klarwerden des Inhaltes, was in vielen Fällen, aber nicht immer, ausreicht. E. Berl und A. Kullmann [Ber. dtsch. chem. Ges. **60**, 813 (1927)] geben ein vervollkommenes Modell an, bei welchem insbesondere der Beobachtungskanal mit Glasfenstern verschlossen ist. W. Friedel [Biochem. Z. **209**, 65 (1929)] gibt einen Schmelzpunktsblock an, bei dem die Fenster am Beobachtungskanal fehlen, er projiziert das Bild des Schmelzpunktsröhrchens auf eine Mattscheibe, um es nötigenfalls noch mit einer Lupe zu betrachten.

F. Linström [Chem. Fabrik **7**, 270 (1934)] bringt Thermometer und Capillare in einen gemeinsamen, vom eigentlichen Heizblock durch ein Luftpolster getrennten, zentralen Innenraum und verschließt den Beobachtungsschacht wie den schräg dazu angebrachten Beleuchtungskanal mit Glasfenstern (Abb. 207). Die Beleuchtung erfolgt im seitlichen Streiflicht, was vor der Durchsichtbeobachtung manchen Vorteil hat. Wir haben mit diesem Modell recht gute Erfahrungen gemacht.

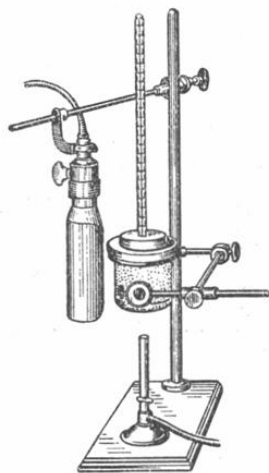


Abb. 207.
Schmelzpunktsblock

2. Schmelzpunktsbestimmung unter dem Mikroskop

Alle Versuche, Schmelzpunkte unter dem Mikroskop zu bestimmen, bleiben mit schwer kontrollierbaren und erkennbaren Ungenauigkeiten behaftet, wenn man den Schmelzvorgang in der Durchsicht verfolgen will. Seit aber die optische Industrie einfache und preiswerte Beleuchtungseinrichtungen zu Beobachtungen im auffallenden Licht liefert, die an jedes vorhandene Mikroskop adaptiert werden können, ist diese Schwierigkeit vollkommen erledigt. Man kann sich aus einem Kupferblock, in dem eine Bohrung für das Thermometer angebracht ist, und der nach Entfernung der Durchsichtsbeleuchtungsvorrichtung, eventuell auch des Mikroskoptisches, von unten mit einer kleinen Flamme geheizt wird, nach Abb. 208 einen mikroskopischen Schmelzpunktsapparat leicht selbst improvisieren. Seitdem im Handel fokussier-

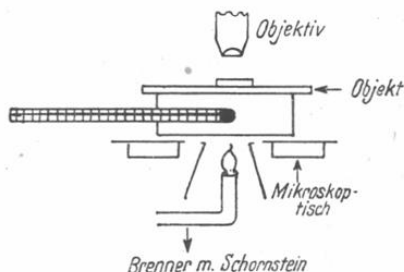


Abb. 208. Mikroschmelzpunktsapparat
mit Laboratoriumsmitteln

bare Taschenlampen zu haben sind, kann man bei den schwachen vorkommenden Vergrößerungen oft sogar auf eine besondere Aufsichtsbeleuchtung verzichten.

Vollkommener und bequemer gestaltet sich das Arbeiten allerdings unter Benutzung eines modernen, elektrisch betriebenen Mikroskopheiztisches. Für alle mikroskopischen Schmelzpunktsbestimmungen gilt das oben bereits Gesagte, daß man sich von den Fehlern der Temperaturmessung mit dem Quecksilberthermometer am besten und bequemsten durch unmittelbaren Vergleich mit einer Testsubstanz von bekanntem, korrigiertem Schmelzpunkt unabhängig macht. Bei der mikroskopischen Schmelzpunktsbestimmung können Probe und Test gleichzeitig im Gesichtsfeld untergebracht werden, so daß alle die Grenze der wünschenswerten Genauigkeit beeinträchtigenden Fehlermöglichkeiten ausgeschaltet sind.

Wir beschreiben etwas eingehender den von *E. Leitz* hergestellten Chemischen Mikromanipulator, mit welchem Vf. seit mehreren Jahren arbeitet (Abb. 209); vgl. *C. Weygand* [Z. angew. Chem. **49**, 245 (1936)].

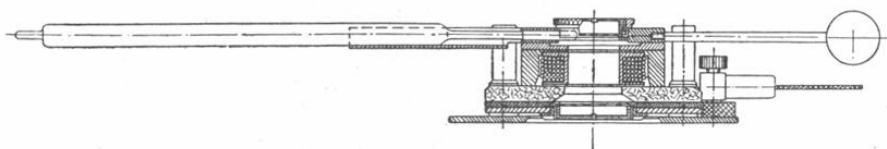


Abb. 209. Mikroskopheiztisch zur Schmelzpunktsbestimmung

Das Instrument besteht aus zwei Teilen, dem eigentlichen Heiztisch und dem darüber angebrachten, auf drei Füßen stehenden hier nicht abgebildeten Manipulator.

Das Heizelement ist ringförmig ausgebildet, um die Beobachtung in der Durchsicht zu gestatten, und enthält im Inneren eine mit Widerstandsdraht bewickelte Metallspule. Es ist auf der isolierten Grundplatte mit drei Stiften befestigt, damit nochmals zwischen Grundplatte und Heizring eine isolierende Luftschicht bleibt. Die Wärmekapazität des Heiztisches ist gering gehalten, so daß die Temperatur mit etwa der gleichen Geschwindigkeit gesteigert werden kann wie in einem *Thieleschen* Schmelzpunktsapparat. Sehr viel schneller läßt sich der Heiztisch wieder abkühlen, indem man ihn mit gegebenenfalls vorgekühlten Metallstücken bedeckt und diese auswechselt. Um während der Abkühlung gleichzeitig beobachten zu können, sind Kühlringe vorgesehen.

Auf dem Heizringe gleiten in Schwalbenschwanznuten, mit dem isolierenden Griffknopf zu bedienen, der Durchsichts- und der Aufsichtsschlitten (Abb. 210), deren

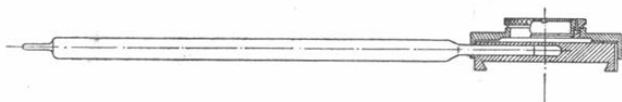


Abb. 210. Aufsichtsschlitten zum Mikroskopheiztisch mit Wärmeschutzkappe

Temperatur mit dem gleichen, in halbe Grade geteilten Thermometersatz bestimmt wird. Der Durchsichtsschlitten enthält unter 90° zur Schwalbenschwanzführung eine Aussparung für den Objektträger und eine zentrale Bohrung von 18 mm Durchmesser, so daß ein Deckglas von 14×14 mm Kantenlänge mit Hilfe der

beiden gekreuzten Verschiebungsmöglichkeiten an jedem seiner Punkte in die optische Achse des Mikroskopes gebracht werden kann. Die obere Durchbohrung des Schlittens und die untere des Heizringes sind mit kreisförmigen Glasplättchen gegen Ausstrahlung geschützt.

Der Durchsichtsschlitten ist nicht für exakte Absolutbestimmungen der Temperatur mit dem Quecksilberthermometer bestimmt, das von dünnem Kupferschablonenblech in die vorgesehene Bohrung eingedichtet wird, es lassen sich aber mit ihm nach zwei Methoden völlig genaue Temperaturbestimmungen ausführen:

1. Man bringt die Probe als „Schmelzpräparat“ zwischen Objektträger und Deckglas, auf das Deckglas eine Spur der Testsubstanz, läßt erstarren und ermittelt die Temperaturdifferenz zwischen Probe und Test.

2. Man bringt nach Aufsetzen des Manipuliertisches die Spitze eines Thermoelementes auf diejenige Stelle, deren Temperatur bestimmt werden soll.

Die Temperaturdefinition im Durchsichtsschlitten ist aber an sich keineswegs schlecht, man kann sich bei mittleren Temperaturen nach Ermittlung einer Korrektur für orientierende Messungen oftmals mit den Thermometerangaben begnügen.

Der Aufsichtsschlitten ist kompakt und enthält lediglich die Bohrung für den Thermometerstiel, der wie beim Durchsichtsschlitten mit Schablonenkupfer gedichtet wird. Diese einfache und saubere Temperaturübertragung hat sich vollkommen bewährt. Die Thermometerkugel liegt im Zentrum der Metallplatte, in der optischen Achse des Mikroskopes, dicht unterhalb der metallischen Oberfläche.

Zur Beleuchtung der Proben dienen Vertikalilluminator oder Ultropak-Illuminator. Der Vertikalilluminator liefert bei der Beobachtung zwischen gekreuzten Nicols bessere Polarisationsstöne, was für das Arbeiten mit Deckglaspräparaten günstig sein kann, während der Ultropak-Kondensor, der eine Art von Dunkelfeldbeleuchtung erzeugt, dann vorzuziehen wäre, wenn aufgestreute Pulver zu beobachten sind.

Die Substanzprobe kann an sich auf einer beliebigen Unterlage beobachtet werden, also, um eine ideale Temperaturübertragung zu erreichen, auf einem dünnen metallenen Objektträger, der von der mit einem Glasfenster versehenen Wärmeschutzkappe (Abb. 210) fest gegen die Unterlage gedrückt wird. Vielfach genügt indessen ein gewöhnlicher gläserner oder auch ein Objektträger aus dem besser wärmeleitenden Quarzglas.

Die Substanzprobe wird in beliebig kleiner Menge mit dem Spatel auf dem Objektträger aufgestrichen, so daß die Einzelpartikeln fest auf der Unterlage haften. Es ist unter Umständen auch angebracht, sie zwischen zwei Objektträger, von denen der obere natürlich durchsichtig sein muß, festzupressen. Zu achten ist lediglich darauf, daß der Aufsichtsschlitten sich mit seinem Zentrum annähernd in der optischen Achse befindet.

Da bei dieser Anordnung zwischen Objekt und Thermometer ein gewisser, mit steigender Temperatur anwachsender Temperaturabfall stattfindet, kompensiert man den Fehler des herausragenden Fadens zum Teil — es wäre aber falsch, die Temperaturmessung etwa hierauf abstellen und die Korrektur automatisch erfolgen zu lassen. Um beim Arbeiten mit dem drehbaren Objektisch der Polarisationsmikroskope nicht durch ein allzulanges Thermometer behindert zu sein, ist außerdem das Intervall von 0—300° in drei Bezirke untergeteilt.

Es genügt für die normale Genauigkeit vollständig, das Instrument mit den beigegebenen Testsubstanzen in geeigneten Abständen durchzueichen und ein Fehlerkorrekturdiagramm für die drei Thermometer anzulegen.

Die Schmelzerscheinungen bestehen im Flüssigwerden staubfeiner Partikeln, wenn solche vorhanden sind, und im Zusammenfallen etwas größerer Körner, völlig vergleichbar mit dem ruckartigen Zusammensinken in der Capillare unter Meniscusbildung. Die Exaktheit, mit der das Phänomen erfaßt werden kann, hängt nur von den individuellen Eigenschaften der Substanz ab, und es gilt dafür alles oben bereits Gesagte.

Die elektrische Heizung geschieht mit dem Netz unter Zwischenschaltung von Widerständen. Vf. schließt den Netzstrom (220 Volt Gleichstrom) über einen Widerstand von 100 Ω kurz und nimmt in durch Probieren ermittelten Abständen (Potentiometerschaltung) vier Stufen ab, wobei 0,45, 0,85, 1,35 und 2,35 Amp. durchfließen. Mit Stufe 1 erreicht man maximal 55°, mit 2 110°, mit 3 210°, mit Stufe 4 > 300°. Der Strom wird weiter durch einen in Serie geschalteten Drehwiderstand gedrosselt, so daß bei voll eingeschaltetem Regulierwiderstand sich vier Temperaturbereiche gegenseitig überschneiden.

Die vollkommenste Form der mikroskopischen Schmelzpunktsbestimmung ist wieder der Vergleich mit reinen Substanzen. Wir benutzen dazu sog. Schmelzpunktsobjektträger, die 2 oder 4 dicht nebeneinanderliegende Grübchen enthalten. Man bringt in eines die Probe, in ein anderes den Test und stellt nur noch die Differenz der Schmelztemperaturen fest. Damit fallen sämtliche Korrekturen heraus.

3. Schmelzpunktsbestimmung mit eintauchendem Thermometer (Erstarrungspunkt)

Die genaueste und im Grunde bequemste aller Schmelzpunktsbestimmungsmethoden ist jedoch die mit in die schmelzende Substanz eintauchendem Thermometer bzw. Thermoelement. Die nötige Menge beträgt bei Verwendung von Quecksilberthermometern etwa 20 g. Landolt [Z. physik. Chem. 4, 357 (1889)] hat diese Methode schon vor langer Zeit als die einzig zuverlässige bezeichnet.

Über die Ausführung ist nicht viel zu sagen, man wird die Probe am besten in ein weites Reagenrohr bringen, dieses in ein Flüssigkeitsbad einhängen und außen mit einem Rührer, innen mit dem Thermometer selbst durchrühren, bis ein möglichst homogener Brei von festen und flüssigen Anteilen vorhanden ist. Da man bei steigendem Thermometer ablesen soll, empfiehlt es sich nicht, vorher zu überhitzen. Mit Vorteil kann man aber, wenn die Natur der Substanz es erlaubt, zunächst homogen aufschmelzen, dann um einige Grade unterkühlen lassen und mit dem Thermometer einige Impfpartikeln einführen. Man liest dann ebenso wie bei der Kryoskopie (S. 693) den höchsten Thermometerstand als Schmelzpunkt bzw. Erstarrungspunkt ab.

Sorgfältige Beachtung aller für die Temperaturmessung nötigen Vorsichtsmaßregeln vorausgesetzt, ist es angängig, die beobachtete Temperatur auf Zehntel-, in besonderen Fällen auch auf Hundertstelgrade anzugeben.

Die nötige Substanzmenge läßt sich bei der Temperaturmessung mit dem Thermoelement auf wenige Gramm herabdrücken. Die Manipulation ist die gleiche, nur wird man nicht mit dem Thermoelement selbst rühren können, sondern dafür einen Platindraht verwenden, vgl. dazu K. Seelis [Z. physik. Chem. 86, 697 (1914)].

Man unterscheidet den Schmelzpunkt, das ist diejenige Temperatur, bei der eine Probe gerade homogenflüssig wird, vom Erstarrungspunkt, der wie eben geschildert bestimmt wird. Der Erstarrungspunkt liegt stets tiefer als der Schmelzpunkt, er rückt diesem um so näher, je einheitlicher die Probe ist. In der Theorie müßten beide zusammenfallen.

Auf Spezialmethoden zur Bestimmung von „Schmelzpunkten“ technischer Produkte, z. B. der Fette, die in der Praxis stets Gemische sind, kann hier nicht eingegangen werden. Es handelt sich dabei um reine Konventionen, die zur Charakterisierung unentbehrlich sind, aber keine allgemeine methodische Bedeutung haben. Vgl. dazu z. B. *W. Normann* [Chem. Umschau Fette, Öle, Wachse, Harze **38**, 17 (1931)].

II. Die Bestimmung des Siedepunktes

Allgemeines

Was vom Chemiker als Siedepunkt bezeichnet wird, ist in vielen Fällen genau genommen gleichbedeutend mit der Angabe: beim Destillieren, bzw. beim Fraktionieren wurde der innerhalb eines oder zweier Grade übergehende Anteil als rein angesehen. Daß solche Proben beim nochmaligen Destillieren wieder in Fraktionen mit viel weiteren Siedegrenzen zerfallen können, leuchtet ohne weiteres ein. Gegen die eingewurzelte Gewohnheit ist, wenn die Angabe als solche richtig verstanden wird, schließlich nicht viel einzuwenden; eigentliche Siedepunktbestimmungen sollten indessen nur an solchen Proben gemacht werden, von denen man sich überzeugt hat, daß sie vom ersten bis zum letzten Tropfen konstant sieden. Scharfe, absolute Siedepunktbestimmungen lassen sich ohne sehr umständliche Vorsichtsmaßregeln nur bei gewöhnlichem Druck ausführen.

1. Siedepunktbestimmung bei gewöhnlichem Druck

Ist eine reichliche Menge der betreffenden Flüssigkeit verfügbar, so bringt man sie in einem Erlenmeyerkolben oder auch in einem Birnenkolben (S. 99, Abb. 106) mit dem *Kahlbaumschen* Aufsatz (Abb. 108), dessen inneres Siederohr durch einen äußeren Dampfmantel vor Abkühlung geschützt ist, unter Verwendung von reichlich Siederleichtern zum Kochen und stellt fest, bei welcher Marke sich das verwendete Thermometer einstellt. Das Erhitzen geschieht am besten im Bad, bei tiefsiedenden Flüssigkeiten auf einer Asbestplatte, um die Überhitzung der Dämpfe sicher zu vermeiden. Der Thermometerfaden taucht vollkommen in den Dampf ein; ist kein abgekürztes Thermometer vorhanden, so kann man anschließend im gleichen Apparat eine Flüssigkeit von bekanntem, in der Nähe der beobachteten Siedetemperatur liegendem Siedepunkt kochen lassen und sich so von der immer mißlichen Fadenkorrektur unabhängig machen. Die Flüssigkeit soll ruhig, nicht stürmisch sieden, damit keine Dampfstaunungen eintreten können, die den Siedepunkt zu hoch erscheinen lassen. Der *Kahlbaum-*sche Siedeaufsatz bestimmt die Siedetemperatur bei wäherender Destillation, man spricht daher auch von dynamischer Siedepunktbestimmung.

Für kleinere Flüssigkeitsmengen, etwa 15 ccm, ist der Siedeaufsatz von *Th. Paul* und *K. Schantz* [Arch. Pharmaz. Ber. dtsh. pharmaz. Ges. **257**, 87 (1919); Ber. dtsh. chem. Ges. **47**, 2285 (1914)] geeignet, der entweder eine dynamische oder aber eine statische Siedepunktbestimmung unter Rückfluß des Kondensates erlaubt.

Mit noch kleineren Flüssigkeitsmengen lassen sich Siedepunktsbestimmungen, bei denen das Thermometer vom Dampf direkt geheizt wird und die Kondensationswärme die Ausstrahlung nach der Umgebung deckt, nicht durchführen. Die Abmessungen würden zu gering sein und Dampfstaunungen wären die unvermeidliche Folge. Vf. hat gute Erfahrungen mit dem in

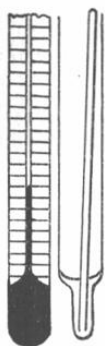


Abb. 211.
Mikro-
siedepunkts-
bestimmung
nach Siwoloboff

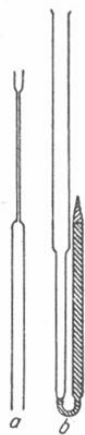


Abb. 212.
Siedepunkts-
bestimmung
nach
Schleiermacher

Abb. 211 gezeigten Apparat von Siwoloboff [Ber. dtsch. chem. Ges. **19**, 795 (1886)] gemacht, der in einem nicht zu kleinen Schmelzpunktsapparat (vgl. S. 667) benutzt werden kann. Die Probe befindet sich im verjüngten Teil des Glasröhrchens A, das direkt am Thermometer befestigt wird (am besten nicht mit einem Kautschukring, sondern mit einer Stahldrahtfeder). B ist ein oben zugeschmolzenes Schmelzpunktsröhrchen. Bei Annäherung an den Siedepunkt beginnen einzelne Luftbläschen aus dem Capillarrohr auszutreten, als Siedetemperatur gilt der Thermometerstand, bei dem eine regelmäßige Schnur von Dampfperlen auftritt. Selbstverständlich sind alle bei der Schmelzpunktsbestimmung besprochenen Vorsichtsmaßregeln sorgfältig einzuhalten.

Schleiermacher [Ber. dtsch. chem. Ges. **24**, 944 (1891)] bestimmt die Siedetemperatur aus der Gleichheit der Dampftension mit dem Atmosphärendruck (Abb. 212). Man zieht ein Stück Glasrohr von 6—8 mm Lumen zunächst einseitig zu einer 1—2 mm weiten Capillare aus, verjüngt in der Mitte auf etwa 50 mm haarfein und schneidet das weitere Ende bis auf wenige Millimeter ab (Abb. 212a). Nun biegt man um, wie in Abb. 212b gezeichnet, füllt eine kleine Substanzprobe in den weiten, offenen Schenkel, gibt Quecksilber nach, bis die Probe sich, vom Quecksilber getragen, etwas unterhalb der haarfeinen Capillare befindet, erhitzt zum Sieden, um die Luft aus dem Haarfaden zu verdrängen, füllt so viel Quecksilber nach, daß nun das feine Lumen von Flüssigkeit erfüllt ist und noch etwas in das kurze, offene Ende hinüberreicht. Dann schmilzt man ab, schüttet das Quecksilber aus, bis nur noch der linke Teil damit gefüllt ist und bringt in den rechten offenen Schenkel das Thermometer. Bei Annäherung an die Siedetemperatur beim Erhitzen im Flüssigkeitsbad beginnt das Quecksilber im linken Schenkel zu fallen, die Thermometerkugel taucht rechts in das ansteigende ein. Man steigert die Temperatur sehr langsam weiter und gibt als Siedepunkt den Thermometerstand an, bei dem das Quecksilber in beiden Schenkeln gleich hoch steht. Eine besondere Genauigkeit der Ablesung ist natürlich nicht möglich, aber auch nicht nötig, da man je Millimeter Quecksilber mit einer Siedepunktsverlagerung von nur etwa $0,04^\circ$ zu rechnen hat.

Schließlich gibt F. Emich [Wien. Mh. **38**, 219 (1917)] ein einfaches Verfahren zur Siedepunktsbestimmung an, das mit den gleichen Mengen ausführbar ist, die zu einer Schmelzpunktsbestimmung in der Capillare nötig sind. Man stellt sich ein 7—8 cm langes Capillarröhrchen von 0,5—1 mm Lumen bei 0,1 mm Wandstärke her, zieht es an einem Ende zu einer 2 cm langen, feinen Spitze aus, läßt von dieser eine Spur der Probe aufsaugen, bis etwa $\frac{1}{2}$ cmm eingetreten ist,

was unter Umständen mehrere Minuten dauert, schmilzt das feine Ende durch Ausziehen oder in der Sparflamme ab und stellt fest, ob dabei ein winziges Gasbläschen, dessen Volumen im Vergleich zur Flüssigkeitsmenge klein sein muß, mit eingeschmolzen worden ist. Wenn dies nicht zutrifft, also entweder ein zu großes oder gar kein Luftvolumen bemerkbar ist, muß das Röhrchen verworfen werden. Die Probe kann man durch Ausschleudern mit der Zentrifuge zurückgewinnen. Das kunstgerecht beschickte Röhrchen bringt man am Thermometer befestigt in ein Flüssigkeitsbad, das sehr gut gerührt werden muß, die Flüssigkeit soll 4–5 cm hoch stehen. Beim Erhitzen beobachtet man, daß von einer in der Nähe des Siedepunktes gelegenen Temperatur an der Tropfen in der Capillare unruhig wird, sich hebt und schließlich bis zum Flüssigkeitsspiegel des Bades emporsteigt; den mit diesem Phänomen zusammenfallenden Thermometerstand nimmt man als Siedepunkt an. Die Genauigkeit der Bestimmung beträgt — abgesehen von den nicht durch die Methode selbst bedingten Fehlern — $\pm 1-2^\circ$.

Bei den bisher besprochenen Methoden der Siedepunktsbestimmung ist auf den herrschenden Atmosphärendruck keine Rücksicht genommen worden. Man kann entweder den zufälligen Barometerstand angeben oder aber die Normal-siedetemperatur bei 760 mm Hg errechnen, wozu verschiedene Formeln und Tabellen dienen. Vgl. z. B. *v. Rechenberg*, Einfache und fraktionierte Destillation in Theorie und Praxis, Leipzig 1923, S. 332 ff.

Streng genommen mißt man die Siedetemperatur immer unter dem Drucke der Dampfsäule und beachtet nicht, daß die aus einem Flüssigkeitsvolumen aufsteigenden Gase den über ihnen lastenden Druck der Flüssigkeit zu überwinden haben. Aus diesem Grunde ist der Erlenmeyerkolben mit großer Flüssigkeitsoberfläche bei geringem Tiefstand vorzuziehen. Vgl. auch S. 99.

2. Siedepunktsbestimmung bei Unterdruck

Die Definition der Siedetemperatur im Vakuum ist aus drei hauptsächlichen Gründen schlechter als bei Atmosphärendruck. Erstens ist es schwieriger, bei Unterdruck zu vermeiden, daß Überhitzungen der siedenden Flüssigkeit stattfinden; zweitens ist die Druckabhängigkeit der Siedetemperatur bei 15 mm um Größenordnungen höher als bei 760 mm; drittens mißt man bei der üblichen Anordnung am Manometer keineswegs den an der Thermometerkugel herrschenden Druck, sondern einen viel niedrigeren, weil die Dämpfe der siedenden Flüssigkeit eine ganz andere Dichte haben wie die verdünnte Atmosphäre bei Zimmertemperatur. Die ersten beiden Einflüsse lassen sich durch sorgfältige Maßnahmen weitgehend ausschalten, der dritte nur angenähert.

Vor allem *v. Rechenberg* (Einfache und fraktionierte Destillation in Theorie und Praxis; Leipzig 1923) hat sich in eingehenden Untersuchungen mit den Möglichkeiten, Siedepunkte im Vakuum der Wasserstrahlpumpe besser zu definieren, beschäftigt. Man müßte dazu den wirklichen Druck im Siederaum kennen, und *v. Rechenberg* zweigt daher die Kommunikationsleitung zum Manometer nicht wie üblich zwischen Vorlage und Pumpe, sondern vom Dampfraum selbst ab, was schon *Kahlbaum* [Ber. dtsch. chem. Ges. **29**, 71 (1896)], allerdings ohne besondere Begründung, vorgeschlagen hatte. Wieweit man mit dieser Anordnung den tatsächlichen Verhältnissen gerecht werden kann, muß unentschieden bleiben. Jedenfalls lehren die Ergebnisse *v. Rechenbergs*, daß man mit der von ihm benutzten Anordnung zu besser definierten und zweifellos der Wahrheit näher kommenden Siedetemperaturen gelangt als ohne sie. Theoretisch müßte man das Manometer

natürlich im Dampfraum selbst anbringen, was mit dem Quecksilbermanometer untunlich ist, mit einem Membraninstrument oder mit dem Korrektionsbarometer von *Pirani* (vgl. S. 39) aber durchführbar sein sollte.

v. Rechenberg ermittelt die Druckabhängigkeit der Siedetemperatur zwischen 10 und 20 mm für verschiedene Substanzen und gibt Koeffizienten zur Umrechnung von Siedepunkten, die bei 15 ± 4 mm gefunden worden sind, auf die von ihm vorgeschlagene Standardtemperatur von 15° . Er empfiehlt, den Arbeitsdruck so zu regulieren, daß die Destillation bei einem nicht allzuweit abliegenden Unterdruck vonstatten geht. Die Koeffizienten wechseln mit der chemischen Natur, sind aber innerhalb großer Gruppen merklich konstant. Wir entnehmen aus dem zitierten Werk die folgenden:

1. Kohlenwasserstoffe, Äther, Oxyde, Senföle, Thiophenole, Sulfide, Nitrite, Säurechloride: $\alpha = 0,004197$.
2. Ketone: $\alpha = 0,004009$.
3. Ester, Amine: $\alpha = 0,003967$.
4. Aldehyde: $\alpha = 0,003924$.
5. Phenole: $\alpha = 0,003574$.
6. Alkohole: $\alpha = 0,003458$.

Man errechnet die Siedetemperatur bei 15 mm nach der Formel

$$K = \alpha (15 - p) (273 + t),$$

worin K das Korrektionsglied, α einer der obigen Koeffizienten, p der herrschende Druck und t die ermittelte Siedetemperatur in Celsiusgraden ist. Die rechnerisch mögliche Ungenauigkeit bei Fehlerhäufungen beträgt maximal etwa $0,4^{\circ}$, was sicherlich weit weniger ist als aus den sonstigen Unvollkommenheiten der Methode folgt.

Der Siedepunkt des Hexans wurde z. B. bei 15 mm zu $-18,90^{\circ}$ gefunden, bei 11 mm zu $-23,55^{\circ}$. Die obige Formel gibt eine Korrektur von $+4,26^{\circ}$, der korrigierte Siedepunkt würde also $-19,29^{\circ}$ sein. Je näher der Arbeitsdruck an 15 mm liegt, um so genauer fällt die Korrektur natürlich aus.

Die Druckmessung sollte bei solchen Arbeiten natürlich mit geprüften, nicht zu engen und sehr sauberen Quecksilberbarometern ausgeführt werden. *v. Rechenberg* fordert ein Lumen der Barometerschenkel von 16 mm. Die Destillationsgeschwindigkeit soll 1 Tropfen je Sekunde nicht überschreiten, die lichte Weite des Kühlrohres soll mindestens 7 mm betragen, die des Siederohres 20 mm.

Unterhalb von 10 mm hört die Möglichkeit, Siedepunkte zu bestimmen, bald auf. Schon bei 4 mm beträgt die Temperaturabhängigkeit $4-5^{\circ}$ je mm Hg, im hohen Vakuum treten andere Schwierigkeiten hinzu. Es wäre bei entsprechenden Beschreibungen wohl genauer, sich mit der Angabe zu begnügen: Die Substanz ging bei einem Pumpenvakuum von 0,1 mm und einer Destillationsgeschwindigkeit von 1-2 Tropfen je Sekunde zwischen 180 und 182° über. — Die Temperatur des Heizbades und die Steighöhe der Dämpfe mit anzugeben, lohnt sich kaum.

Die statische Bestimmung des Siedepunktes bei Unterdruck kann nur orientierenden Charakter haben. Am bequemsten läßt sich der Apparat von *Siwoloboff* (S. 674) verwenden, indem man die Siederöhre an die Pumpe anschließt.

III. Die Bestimmung des spezifischen Gewichtes

Im organischen Laboratorium wird die Bestimmung der Gasdichte am häufigsten für eine Molekulargewichtsbestimmung vorkommen. Technische Methoden der Dichtebestimmung an Gasgemischen können hier nicht im einzelnen beschrieben werden. Auch die Dichtebestimmung an festen Substanzen spielt keine sehr große Rolle, um so wichtiger aber ist die Bestimmung der Flüssigkeitsdichte.

Stehen größere Mengen der Probe zur Verfügung und ist nur eine mäßige Genauigkeit notwendig, so bedient man sich der Meßspindeln oder Aräometer, deren Angaben bei Berücksichtigung der Temperatur zur Herstellung von Verdünnungen mit Säuren, Alkalien oder Ammoniak, zur orientierenden Prüfung von Handelsprodukten usw. vielfach auslangen. Am bequemsten sind Spindel-sätze, für den Bereich von etwa 0,7 bis 2,0 braucht man 4 bis 6 Einzelstücke. Die mit der Spindel gemessenen Dichten lassen sich durch eine Korrektur, die für jede Probe von den betreffenden Capillaritätseigenschaften abhängt, verbessern. Tabellen findet man im Chemiker-Kalender.

Mit einer für sehr viele Zwecke mehr als ausreichenden Genauigkeit bestimmt man die Flüssigkeitsdichte mit der *Mohr-Westphalschen* hydrostatischen Waage (Abb. 213). Mit der *Mohrschen* Waage wird der Auftrieb eines Senkkörpers bestimmt, den man zugleich als Thermometer benutzt. Die zur Waage gelieferten Gewichte sind mit dem Gewicht des Senkkörpers so abgestimmt, daß die drei schwersten diesen (einzeln) beim Eintauchen in destilliertes Wasser von 15° gerade im Gleichgewicht halten: Die Waage spielt in Luft aufgestellt bei angehängtem Senkkörper auf Null ein, in Wasser tauchend erst nach Belastung mit einem der drei Grundgewichte in der betreffenden Stellung. Das vierte Gewicht ist zehnmals, das fünfte hundertmal leichter als die drei Grundgewichte. Die Waage mißt also Dichten bis zu etwa 3, was bei organischen Flüssigkeiten nie und praktisch nur bei bestimmten anorganischen Salzlösungen vorkommt, die für die Dichtebestimmung fester Stoffe gebraucht werden (siehe unten, S. 679).

Bei sorgfältiger Einhaltung der Temperatur, bzw. bei Anbringung einer Korrektur für Abweichungen ist die Dichte bequem auf drei Dezimalen zu bestimmen, die vierte kann geschätzt werden. Eine Genauigkeitsgrenze ist vor allem durch die am eintauchenden Platinfaden auftretenden Capillarkräfte gegeben. Zu beachten ist auch, daß die Eintauchtiefe des Senkkörpers bei den Messungen die gleiche ist wie bei der Kontrolle mit destilliertem Wasser, da ja der Aufhängedraht am Auftrieb teilnimmt.

Genauere Dichtebestimmungen werden mit Pyknometern ausgeführt. *W. Ostwald* [J. prakt. Chem. **16**, 396 (1877)] gab dem von *Sprengel* [Pogg. Ann. **150**, 459 (1873)] die in Abb. 214 gezeigte Form: der rechte, die Marke tragende Schenkel soll von der Biegung an nicht weiter als 1 mm im Lichten sein, der Inhalt beträgt 26–27 ccm, das Gewicht mit Füllung etwa 40 g. Zur Eichung füllt man durch Ansaugen durch den linken Schnabel mit destilliertem Wasser und hängt das Instrument so tief wie möglich in ein Wasser- oder Luftbad von 20° (*Ostwaldscher* Thermostat, S. 31). Um nach dem Temperaturausgleich die Flüssigkeit auf die Marke einzustellen, saugt man bei *S* entweder mit Filtrierpapier oder man läßt einen am Glasstab hängenden Tropfen aufsaugen.

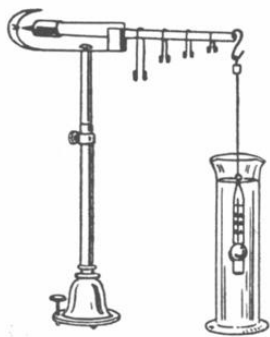


Abb. 213.
Mohr-Westphalsche Waage

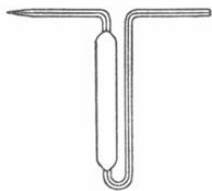


Abb. 214.
Pyknometer nach
Ostwald

Nach dem Entleeren und Trocknen verfährt man genau so mit einer Probe der zu untersuchenden Flüssigkeit. Die Verweilzeit des Pyknometers im Thermostaten beträgt etwa eine Viertelstunde, wenn die Ausgangstemperatur nicht sehr von der üblichen Normaltemperatur 20° verschieden war. Die Genauigkeit ist von den Abmessungen bestimmt. Bei einem Inhalt von 30 ccm liegt das Optimum, die fünfte Stelle hinter dem Komma kann dann unter Berücksichtigung des Luftauftriebes noch auf eine Einheit festgelegt werden. Begnügt man sich wie üblich mit einer Einheit der vierten Dezimale, so kann man mit Pyknometern von 5 ccm Inhalt auskommen.

Nicht beachtet wird manchmal der Umstand, daß Pyknometer, die zum Trocknen auf etwa 100° erhitzt worden sind, auch nach dem völligen Abkühlen nicht sofort wieder das Ausgangsvolumen zeigen, sondern genau wie Thermometer einer thermischen Nachwirkung unterworfen sind. Am sichersten vermeidet man daher das Erwärmen gänzlich, was, da Pyknometer kaum jemals im Eigensinne verunreinigt werden, durch Nachspülen mit Alkohol und frisch destilliertem Äther sowie anschließendes Trockensaugen geschieht.

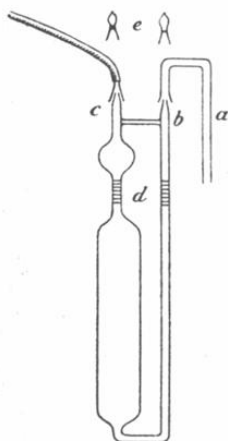


Abb. 215.
Pyknometer mit
Verschlusskappen



Abb. 216.
Flaschen-
pyknometer

Ziemlich häufig wird man nicht, wie eigentlich wünschenswert, bei tieferer Temperatur wägen können, vielmehr wird die Temperatur des Wägezimmers höher liegen als die des Thermostaten, so daß Vorkehrungen gegen das Austreten von Flüssigkeit getroffen werden müssen (Abb. 215). Die Füllung erfolgt durch den Heber *a*, es ist schwieriger, auf eine bestimmte Marke einzustellen, deswegen sind bei *d* mehrere übereinander angebracht. Zur Wägung verschließt man mit den Kappen *e*.

Flaschenpyknometer leiten sich sämtlich von der Grundform (Abb. 216) her: die Flasche wird randvoll gefüllt, der Capillarstopfen *K* so eingesetzt, daß keinerlei Gasreste im Pyknometerraum zurückbleiben, der Überschuß wird abgewischt, dann wird temperiert, mit der Haube *H* verschlossen und gewogen. Flaschenpyknometer haben meist ein Fassungsvermögen von 5–10 ccm.

Vielfach kommt man ohne weiteres dadurch zum Ziel, daß man die Probe aus einer gewöhnlichen Pipette ausfließen läßt, in einem Wägeglaß auffängt und zur Wägung bringt. — Nach *W. Ostwald* bestimmt man mit einer Pipette von 1 ccm Inhalt, deren Schnabel und Ansaugrohr ein sehr feines, fast capillares Lumen haben, die Dichte noch mit einer Einheit in der dritten Dezimale. Wischt man nach dem Füllen die Mündung trocken, so kann man das Instrument ohne weiteres waagrecht hinlegen, ohne daß Flüssigkeit austritt.

Um das spezifische Gewicht fester, kristallisierter oder auch amorpher Substanzen festzustellen, benutzt man ebenfalls Flaschenpyknometer. Man eicht das Pyknometer mit einer Flüssigkeit, welche die zu untersuchenden Stoffe weder löst noch sonstwie verändert, wägt eine passende Menge der Probe in das leere Pyknometer ein, füllt mit der Eichflüssigkeit und bestimmt das Gewicht. Wenn g_1 das Gewicht der Eichflüssigkeit und d deren Dichte ist, g_2 das Gewicht der Probe und g_3 das Gewicht der Menge Eichflüssigkeit, die bei der zweiten

Füllung noch hinzugefügt wurde, so ist $g_1 - g_3$ gleich dem Gewicht der verdrängten Flüssigkeitsmenge. Die Dichte d der festen Substanz ist also: $d_s = \frac{d \cdot g_2}{g_1 - g_3}$. Kennt man die Dichte der Eichflüssigkeit und ist das Pyknometer früher mit Wasser geeicht worden, so braucht g_1 natürlich nicht besonders bestimmt zu werden.

Ein anderes Prinzip zur Dichtebestimmung an festen Stoffen, die sog. Schwebemethode, ist theoretisch noch einfacher: man suspendiert das Pulver der Probe in einer Flüssigkeit von geringerer Dichte und mischt so viel von einer spezifisch schwereren Flüssigkeit zu, bis die Substanzpartikeln im Schweben sind, dann ist die Dichte des Flüssigkeitsgemisches gleich der der Substanz, man bestimmt also die erstere nach den üblichen Methoden.

IV. Die Bestimmung der inneren Reibung (Viskosimetrie)

Die Zähigkeit oder Viskosität wird nach *Poiseuille* durch die Formel

$$[\eta] = \frac{\pi \cdot r^4 \cdot p \cdot t}{8 \cdot v \cdot l}$$

ausgedrückt, worin r der Radius einer Capillare, l deren Länge, p der Druck und v das in der Zeit t ausfließende Flüssigkeitsvolumen ist. $[\eta]$, der absolute Koeffizient der inneren Reibung, ist temperaturabhängig, er beträgt für Wasser bei 0° 0,01789, bei 20° 0,01005, bei 40° 0,00653, bei 60° 0,00470, bei 80° 0,00356 und bei 100° 0,00282. — Beim Siedepunkt beträgt also die innere Reibung weniger als ein Drittel des Zimmertemperaturwertes; wegen der indirekten Proportionalität von η mit v leuchtet leicht ein, daß die Filtrationsgeschwindigkeit kalter Flüssigkeiten um ebensoviel kleiner sein muß als die von heißen.

Die Messung des absoluten oder spezifischen Koeffizienten der inneren Reibung kommt im Laboratorium nicht in Frage, man begnügt sich mit einem Vergleich gegen Wasser. Die Methode besteht darin, die Ausflußgeschwindigkeit der Probe mit der von Wasser im gleichen Apparat und bei derselben Temperatur zu vergleichen.

Am einfachsten benutzt man eine Capillarpipette mit oberer und unterer Marke und stellt mit der Stoppuhr die Zeit fest, innerhalb derer der Meniscus die beiden Marken passiert. Dabei ist es schwer, die Temperatur genau zu definieren.

W. Ostwald gibt ein Instrument an, das bequem im Thermostaten untergebracht werden kann (Abb. 217). Der weite Schenkel wird mit einer genau abgemessenen Flüssigkeitsmenge beschickt, dann wird angesaugt, bis der Meniscus oberhalb der Marke im linken Schenkel steht. Nun läßt man die Flüssigkeit unter ihrem eigenen Druck ausfließen und stoppt das Passieren der Marken ab. — Die Capillare soll 10–12 cm lang sein, die Ausflußzeit muß mindestens 100 Sekunden betragen.

Da die Probe eine im allgemeinen von der des Wassers verschiedene Dichte hat und daher unter einem anderen Druck ausfließt, wird der relative Reibungskoeffizient nach der Formel $\eta = \eta_0 \frac{s \cdot t}{s_0 \cdot t_0}$ bestimmt. Darin sind s_0 und t_0 Dichte und Ausflußzeit des Wassers, s und t Dichte und Ausflußzeit der Probe, beide bei der gleichen Temperatur bestimmt. Durch Multiplikation mit dem absoluten



Abb. 217.
Viskosimeter nach
Ostwald

Wert von $[\eta]$ des Wassers bei der Versuchstemperatur erhält man den absoluten Reibungskoeffizienten der untersuchten Flüssigkeit.

Für tiefsiedende oder luftempfindliche Substanzen läßt sich das *Ostwaldsche* Instrument leicht abändern. *F. Hein* und *H. Schramm* [Z. physik. Chem. Abt. A **149**, 415 (1930)] beschreiben eine sehr zweckmäßige Form.

Die innere Reibung ist ungemein empfindlich gegen Verunreinigungen, die sich an der inneren Oberfläche der Meßinstrumente festsetzen. Es ist also auf möglichste Sauberkeit der verwendeten Proben zu achten; Filterfasern, Staubbäsechen usw. können das Resultat empfindlich beeinflussen.

Es fehlt nicht an zahlreichen Konstruktionen für praktische und technische Bedürfnisse, die meist Viscosimeter genannt werden. Bei ihnen sind die Ausflußbedingungen aus Bequemlichkeitsgründen andere, statt einer Capillare bringt man kurze und weite Ausflußstutzen an, was für sehr zähe Flüssigkeiten auch kaum zu vermeiden ist, und begnügt sich mit relativen Vergleichswerten, die mit der inneren Reibung absolut nicht mehr viel zu tun haben. Ein Eingehen auf diese rein praktischen Bedürfnissen entsprechenden Methoden liegt nicht im Sinn dieses Buches.

V. Die Bestimmung der Oberflächenspannung

Die Oberflächenspannung von Flüssigkeiten wird durch die Capillaritätskonstante γ gemessen. Da die Capillaritätskonstante eine wichtige Funktion der molekularen Eigenschaften ist und bei der Bestimmung des sog. Parachors, einer vom Molvolumen abgeleiteten und in neuerer Zeit verschiedentlich zu Konstitutionsermittlungen herangezogenen Größe eingeht (vgl. S. 713), ist eine kurze Darstellung der betreffenden Methoden tunlich.

Um die Oberfläche einer Flüssigkeit zu vergrößern, ist eine Arbeit a zu leisten, die der neu gebildeten Oberfläche w und einer spezifischen Materialkonstante γ direkt proportional ist, daraus folgt $\gamma = \frac{a}{w}$.

Die Bezeichnung Capillaritätskonstante ist von der Erscheinung abgeleitet, daß solche Flüssigkeiten, welche Glas benetzen, in engen Glascapillaren gegen die Schwere hochsteigen, bis die Oberflächenspannung dem Gewichte des gehobenen Flüssigkeitszylinders die Waage hält. Da bei Kenntnis des Radius r dieses Zylinders, seiner Höhe h und der Dichte s der Flüssigkeit das gehobene Gewicht bekannt ist ($r^2 \cdot \pi \cdot h \cdot s$) und die Oberflächenspannung am oberen Umkreis des Meniscus ($2 r \cdot \pi$) angreift, gilt

$$2 r \cdot \pi \cdot \gamma = r^2 \cdot \pi \cdot h \cdot s \quad \text{oder} \quad \gamma = \frac{r \cdot h \cdot s}{2}.$$

Die praktische Durchführung der auf diese Beziehung gegründeten Methode erfordert ziemliche Sorgfalt.

Die Capillare muß ein möglichst gleichmäßiges Kaliber haben, für Absolutmessungen ist der Durchmesser an der Teilmaschine oder durch Auswägen mit Quecksilber zu ermitteln. Da solche Arbeiten im organischen Laboratorium nicht gut durchgeführt werden können, ist es praktischer, die Capillare mit Flüssigkeiten von bekannter Capillaritätskonstante empirisch zu eichen und eine entsprechende Teilung anzubringen. Wichtig ist es, die Stelle, an der sich der Meniscus bildet, genau auf der Meßtemperatur zu halten, was mit Hilfe eines kleinen, von Wasser durchflossenen Kühlers geschieht. Die Temperatur des unteren Teiles ist nicht sehr wesentlich, wenn sie sich nicht gar zu sehr von der Meßtemperatur entfernt, sie beeinflußt nur das spezifische Gewicht, nicht die Capillarität als solche.

Es leuchtet ein, daß die Sauberkeit des oberen Meniscus für den Erfolg der Messung entscheidet. Wasser und wässrige Lösungen sind gegen Spuren von Äther, Carbonsäuren, Kohlenwasserstoffe u. a. m. sehr empfindlich. Es müssen daher sämtliche Glasoberflächen mit Chromsäuremischung sorgfältig entfettet werden, man spült nicht mit destilliertem Wasser, das stets fetthaltig ist, sondern mit Leitungswasser und trocknet auch nicht, sondern verdrängt die Feuchtigkeit (wenn nötig, unter Zwischenschaltung von Alkohol) mit der zu untersuchenden Flüssigkeit. Bei der Messung selbst erneuert man öfters den Meniscus, man drückt durch das Rohr die Flüssigkeit in der Capillare hoch und saugt mit einem Streifen ganz fettfreien Filtrierpapiers das Übergetretene ab. Die stets fettigen Finger dürfen keinesfalls mit der Capillare in Berührung kommen, aber auch nicht mit dem Filtrierpapierstreifen, den man aus der Mitte eines unbenutzten Bogens entnimmt.

Zur Einstellung verschiebt man die Capillare im Stopfen, bis der untere Flüssigkeitsmeniscus mit einem ganzen Teilstrich der Skala zusammenfällt. Um bequem beobachten zu können, nimmt man eine Kantflasche und schleift die eine Facette eben; man kann auch eine Spiegelglasplatte mit Kanadabalsam aufkitten. Durch Drücken und Saugen läßt man die Einstellung bei steigendem und bei fallendem Meniscus vor sich gehen, bei einer Steighöhe von 100 mm kann man die Ruhelage so auf etwa 0,1 mm definieren, wobei es genügt, die Mitte zwischen dem tiefsten Meniscuspunkt und der Berührungszone zu schätzen.

Diese statische Methode der Capillaritätsmessung ist also schon bei Zimmertemperatur ziemlich anspruchsvoll. Bei höheren Temperaturen sind andere Anordnungen nötig, wir verweisen diesbezüglich auf die Spezialliteratur.

Einfacher und daher für Parachorbestimmungen beliebter ist die sog. Tropfenmethode. Das Gewicht eines Tropfens im Augenblick des Abfallens ist von der Capillaritätskonstanten sowie vom Radius der (kreisförmigen) Tropfenbasis derart abhängig, daß bei konstanter Basisfläche γ dem Gewicht des abreißen Tropfens direkt proportional ist.

Die Schwierigkeit liegt darin, daß der fallende Tropfen stets kleiner ist als der hängende im Augenblick des Abreißen. Gibt man der Basis eine geeignete Form und poliert man ihre Flächen sorgfältig, so ist wenigstens das Gewicht des abfallenden Tropfens genau definiert und der Oberflächenspannung proportional.

Zur Messung hängt man nach Abb. 218 das im Stopfen befestigte Capillarrohr lose (nicht luftdicht) in das Kölbchen ein, welches eine geringe Menge der zu untersuchenden Flüssigkeit enthält und vorher tariert ist, läßt aus einer feinen Pipette langsam Flüssigkeit zufließen, bis ein Tropfen abgefallen ist und bestimmt die Gewichtszunahme. Die Tropfenbildung soll sehr langsam, in mindestens einer halben Minute vonstatten gehen. Natürlich kann man mehrere Tropfen sammeln und das Mittel nehmen.

Der Apparat kann in genau der gleichen Weise mit Wasser, Alkohol, Benzol oder anderen geeigneten Testflüssigkeiten geeicht werden. — Eine besonders große Genauigkeit wird man schon wegen der mangelnden Temperaturdefinition nicht erwarten können. Erschütterungen während der Messung sind streng zu vermeiden.

Noch bequemer aber wiederum ungenauer ist die Bestimmung der Capillarität im sog. Stalagmometer (Abb. 219). Stalagmometer sind Pipetten, die statt

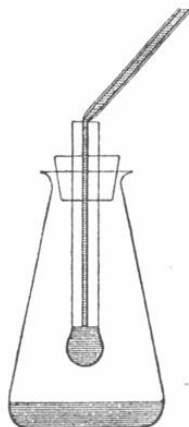


Abb. 218. Apparat zur Tropfenbestimmung



Abb. 219. Stalagmometer

einer verjüngten Ausflußspitze eine plan geschliffene Tropfenbasis haben und oberhalb wie unterhalb des erweiterten Raumes eine Teilung besitzen. Man saugt die zu prüfende Flüssigkeit an, bis der Meniskus im Bereich der oberen Teilung steht, liest die Stellung im Augenblick ab, wo der erste Tropfen fällt, zählt die einzelnen Tropfen und liest, wenn der letzte abgefallen ist, den Meniskus an der unteren Teilung ab. Da man nun das abgetropfte Volum kennt, ermittelt man daraus das Volum des Einzeltropfens und korrigiert die Tropfenzahl um die im Anfang fehlende und die am Ende zurückgebliebene Menge, ausgedrückt in Tropfenbruchteilen.

Durch Vergleich mit der Tropfenzahl für eine Testflüssigkeit eicht man das Stalagmometer in der gleichen Weise wie das Capillarrohr.

VI. Die Bestimmung der Löslichkeit

Hauptsächlich kommt die Bestimmung der Löslichkeit von festen Stoffen in Flüssigkeiten in Frage. Die erste Aufgabe ist dabei die Herstellung von gesättigten Lösungen von bestimmter Temperatur.

Für sorgfältige Bestimmungen wird man sich des Apparates von *Noyes* [Z. physik. Chem. **9**, 606 (1892)] bedienen, der aus der Abb. 220 ohne weiteres

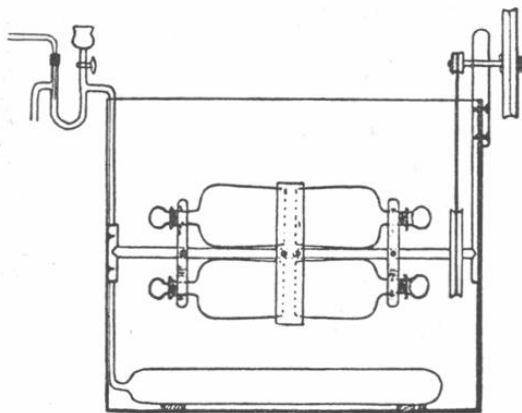


Abb. 220. Löslichkeitsbestimmung nach *Noyes* im Thermostaten mit Temperaturregler

verständlich ist. Es ist nicht gleichgültig, ob man bei solchen Versuchen von festen Stoffen und dem reinen Lösungsmittel ausgeht oder ob man zunächst eine übersättigte Lösung herstellt, die beim Schütteln und Abkühlen den Überschuß ausscheidet. In Zweifelsfällen wird man die eine mit der anderen Methode kontrollieren. Für die mit mäßiger Genauigkeit auszuführenden, häufig nur orientierenden Laboratoriumsbestimmungen genügen sehr einfache Anordnungen: Herstellung einer bei der Meßtemperatur übersättigten Lösung, abkühlen unter

Rühren, nötigenfalls in einem Thermostaten, Entnahme einer Probe und quantitatives Verdampfen des Lösungsmittels. Zu beachten ist, daß die abgeschiedene Kristallmenge weder zu groß noch zu klein ausfällt, im ersten Fall wird die Probeentnahme schwierig, im zweiten werden Übersättigungen nicht schnell genug beseitigt. Zur Probeentnahme pipettiert man, wenn der Bodenkörper sich gut absetzt, oder man filtriert durch ein trockenes Filter, wobei die ersten Anteile verworfen werden, in ein gewogenes Taragefäß. Dabei können Wägepipetten bequem sein; mit Hilfe des in Abb. 221 skizzierten kleinen Apparates nach *Rothmund* [Z. physik. Chem. **69**, 530 (1909)] vereinigt man in unter Umständen sehr bequemer Weise Filtrieren und Pipettieren. Als Taragefäße eignen sich weite Wägegläschen, praktisch kann auch die Verdampfungsentse sein (Abb. 222), durch die man noch Gase zum Wegführen der Dämpfe leiten kann.

Daß Reinheit von Substanz und Lösungsmittel hier besonders unerlässlich sind, leuchtet ein. Unterschätzt wird oft die Flüchtigkeit zahlreicher Stoffe mit dem Lösungsmittel, liegt ein solcher Verdacht nahe, so prüft man durch Abwägen einer Probe, Überschichten mit dem Mittel und Abdampfen. Über die anwendbaren Methoden zur Entfernung des Lösungsmittels vgl. den Abschnitt Trocknen. Nach *Schiff* [*Liebigs Ann. Chem.* **118**, 365 (1861)] läßt man, um das Verspritzen beim Eindampfen zu vermeiden, die gesättigte Lösung von reinem Quarzsand aufsaugen, der in passender Menge das Taragefäß füllt. An Stelle von Sand kann auch Glaswolle dienen.

Die Löslichkeit steigt im allgemeinen mit der Temperatur, ist das Umgekehrte der Fall, so wird man nicht von heiß, sondern von kalt gesättigten Lösungen ausgehen können.

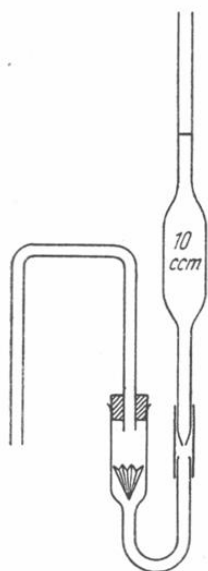


Abb. 221.
Apparat zur Löslichkeits-
bestimmung

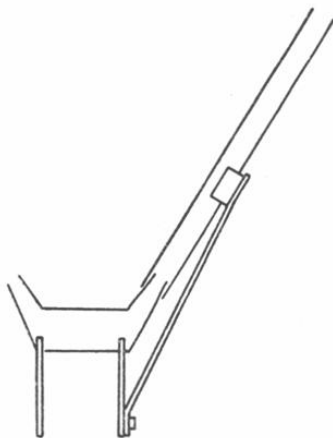


Abb. 222.
Verdampfungsente
nach *Liebig*

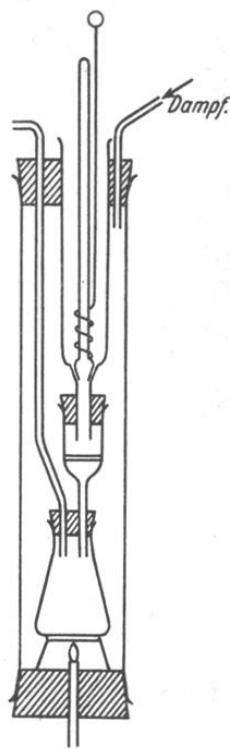


Abb. 223. Apparat zur
Löslichkeitsbestimmung
nach *Rheinboldt*

Die Bestimmung der Löslichkeit bei erhöhter Temperatur geschieht am besten durch Heizung mit den Dämpfen des Lösungsmittels selbst oder mit denen einer anderen Flüssigkeit. Der von *V. Meyer* [*Ber. dtsch. chem. Ges.* **8**, 1001 (1875)] vorgeschlagene Apparat hat als Modell für viele Um- und Abänderungen gedient. *Rheinboldt* (*Houben-Weyl*, 3. Aufl., Bd. 1, 873) empfiehlt, mit eingeblasenen Gasen nach Abb. 223 zu rühren, wenn die Lösung in geschlossenem Gefäß hergestellt werden muß, natürlich kann auch ein Quecksilberschluß am Rührer angebracht werden. Der Mantel wird mit einem geeigneten Dampf gespeist, man kann aber auch die ganze Vorrichtung in einen Thermostaten setzen. Selbstverständlich stellt man die heißgesättigte Lösung der Substanz außerhalb her und gibt sie dann mit Bodenkörper zusammen in den Apparat, der schon seinerseits vorgewärmt ist.

Über die Dauer der Lösungs- bzw. der Auskristallisationsvorgänge läßt sich gar nichts allgemeines sagen. Man kann unter Umständen in wenigen Stunden praktisch Sättigung erreicht bzw. Übersättigung aufgehoben haben, es kann aber auch tagelang dauern, bis der Gleichgewichtszustand hergestellt ist. Sicherer erfährt man darüber allein durch Kontrolle auf dem umgekehrten Weg, wie oben schon erwähnt wurde.

Eine Methode zur schnellen Löslichkeitsbestimmung in sehr kleinen Mengen beschreibt *T. J. Ward* [Analyst **44**, 137 (1919)]. Der unterscheidende Handgriff besteht darin, nicht abzufiltrieren, sondern ein kleines spitzgefaltetes Papierfilter in die Lösung, die sich im Reagenzglas befindet, von oben hineinzuschieben, so daß man aus dem Filterinneren einige Zehntelkubikzentimeter klare Lösung leicht abpipettieren kann. Heute wird man sich mit Vorteil dazu einer kleinen Fritte bedienen können.

Indirekte Methoden zur Löslichkeitsbestimmung beruhen auf Messung der Leitfähigkeit, der Dichte, des Brechungskoeffizienten, der Refraktion, der Absorption usw. Sie können unter Umständen sehr wichtig sein, man vergleiche darüber die betreffenden Abschnitte.

Die Löslichkeit von Flüssigkeiten in flüssigen Stoffen ist stets wechselseitig, so daß zur vollkommenen Kenntnis der Verhältnisse zwei Angaben gehören. Was in solchen Fällen als Lösungsmittel, was als gelöster Stoff zu bezeichnen ist, wird einigermaßen willkürlich. Man pflegt etwa anzugeben: Löslichkeit von Hexan in Methanol bei 15°: $\frac{28,60\%}{96,53\%}$, womit gemeint ist, daß an Hexan gesättigtes Methanol davon 28,60% enthält, an Methanol gesättigtes Hexan aber 96,53% Hexan.

Bei Flüssigkeiten treten keine erheblichen Übersättigungserscheinungen auf, die Dauer einer Einzelbestimmung ist daher viel kürzer, aber die Analyse der beiden gesättigten Flüssigkeitsgemische würde fast stets eine verlustbringende und mühsame Fraktionierung bedeuten. Das Sicherste ist es, sich die Löslichkeitskurve des binären Gemisches aus mehreren Einzelbeobachtungen zusammensetzen und dann in der Gegend der gewünschten Temperatur zu interpolieren.

Die Ausführung ist einfach: Gewogene Mengen der beiden Flüssigkeiten werden in ein Glasrohr eingefüllt bzw. in einem tarierten Rohr gewogen, das zugeschmolzen und im Bad erhitzt wird, bis die Mischung vollkommen homogen geworden ist. Nun läßt man abkühlen, wobei kräftig geschüttelt wird, und notiert die Temperatur, bei welcher eben wieder eine Trübung auftritt. Durch mehrmalige Wiederholung ermittelt man die Trübungstemperatur mit großer Schärfe. Nun geht man mit Gemengen von anderer Zusammensetzung genau so vor, bis die Löslichkeitskurve bzw. der interessierende Teil aus genügend vielen Punkten konstruiert werden kann. Durch vorher angestellte rohe Proben unterrichtet man sich natürlich von vornherein über die ungefähren Mischungsverhältnisse bei der in Frage stehenden Temperatur.

Irrtümer können durch Verwechselung mit einem bei der kritischen Lösungstemperatur auftretenden Phänomen entstehen: Die kritische Lösungstemperatur ist die niedrigste, bei der vollkommene Mischbarkeit in allen Lösungsverhältnissen herrscht, für Methanol-Hexan (vgl. Abb. 224) z. B. 42,8°. Mischungen, welche in der Nähe der kritischen Zusammensetzung (also 30,4% Methanol und 69,6% Hexan) liegende Konzentrationen haben, trüben sich kurz

oberhalb dieser Temperatur opaleszierend (kritische Trübung), erst etwa einen Grad tiefer tritt die milchige Sättigungstrübung ein.

Bekanntlich können bei binären Flüssigkeitsgemischen folgende Verhältnisse der wechselseitigen Löslichkeit vorkommen:

1. Vollkommene Mischbarkeit bis herab zum Schmelzpunkt der einen: Benzol-Alkohol, bei tieferer Temperatur liegen dann Lösungen vor.

2. Vollkommene Mischbarkeit oberhalb einer kritischen Lösungstemperatur: Methanol-Hexan, Wasser-Äther, darunter unvollkommene Mischbarkeit.

3. Unvollkommene Mischbarkeit, bzw. praktische Unmischbarkeit bei allen Temperaturen bis zum Siedepunkt. Kann der Siedepunkt durch Drucksteigerung noch erhöht werden, so tritt unter Umständen die vollkommene Mischbarkeit doch noch ein.

4. Vollkommene Mischbarkeit unterhalb und oberhalb zweier kritischer Lösungstemperaturen, dazwischen unvollkommene Mischbarkeit: Wasser-Nicotin (Abb. 225).

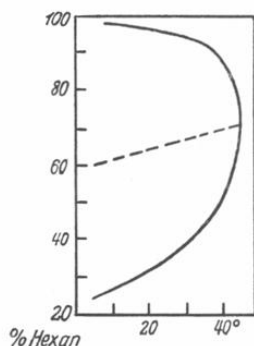


Abb. 224.

Löslichkeit von Hexan-Methanol

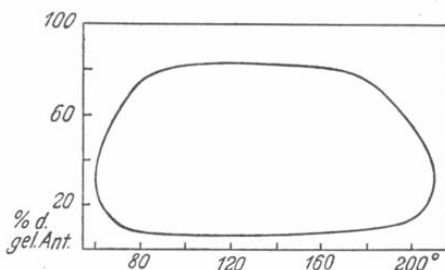


Abb. 225.

Löslichkeit von Nikotin-Wasser

Die Löslichkeit von Flüssigkeiten ineinander kann wie bei festen Stoffen mit der Temperatur sowohl steigen wie fallen, es kann sogar von zwei Komponenten die eine mit steigender Temperatur löslicher, die andere weniger löslich werden, wie es bei Äther und Wasser der Fall ist. Äthergesättigtes Wasser von 0° enthält 12,2% Äther, bei 20° nur 6,5%; wassergesättigter Äther von 0° enthält 0,93% Wasser, bei 20° 1,22%.

Die kritische Lösungstemperatur ist eine gegen Verunreinigungen sehr empfindliche Größe, sie kann daher zur Reinheitsprüfung benutzt werden.

Die Löslichkeit von Gasen in Flüssigkeiten wird im organischen Laboratorium seltener zu bestimmen sein. Wir beschränken uns auf kurze Hinweise. Die zu untersuchende Flüssigkeit wird im Vakuum ausgekocht, bis sie völlig gasfrei ist, was sich keineswegs schnell und glatt erreichen läßt.

In dem von W. Ostwald (*Ostwald, Luther*, S. 338) angegebenen Apparat (Abb. 226) läßt sich die Gaslöslichkeit leicht und genau bestimmen. Die Gasbürette bekannter Konstruktion ist mit der Flüssigkeitspipette durch einen Metallschlauch verbunden (*Krönigscher Glaskitt*, S. 7). Die Gasbürette wird wie üblich gefüllt, die Luft aus dem Verbindungsschlauch verdrängt, der Hahn zum gleichfalls schon gefüllten Absorptionsgefäß bleibt

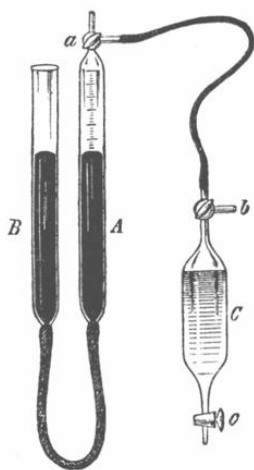


Abb. 226. Bestimmung der Löslichkeit von Gasen nach Ostwald

aber geschlossen. Nach dem Temperatúrausgleich öffnet man den Hahn zwischen Absorptionspipette und Schlauch, läßt eine bestimmte Menge Flüssigkeit nach unten in einen Meßkolben abfließen, schließt den unteren Hahn wieder und schüttelt ohne Überdruck, man folgt also mit dem Niveaurohr nach, bis sich nichts mehr ändert. Für genaue Bestimmungen bringt man das Absorptionsgefäß in einen Thermostaten.

Die Löslichkeit von Gasen in Flüssigkeiten wird meist in Volumina Gas je Volum reine Flüssigkeit angegeben.

Die Löslichkeit von organischen Substanzen in Flüssigkeiten ist in hohem Maße eine Funktion der reaktiven Gruppen. Bekannt sind die Faustregeln, daß Hydroxyl- und Aminogruppen die Löslichkeit in Wasser erhöhen: Hexan-Hexylalkohol-Sorbit, während die Alkohollöslichkeit herabgesetzt wird. Sehr bemerkenswert ist die Feststellung von *Th. Carnelley* und *A. Thomson* [*J. chem. Soc. (London)* **53**, 782 (1888)], wonach bei Isomeren die Löslichkeit mit steigendem Schmelzpunkt abnimmt und die Löslichkeitsfolge in einer Isomerengruppe unabhängig von der Natur des Lösungsmittels ist. Wieweit solche Regeln allgemein zutreffen, ist fraglich, da die Löslichkeit fast niemals eine rein physikalische oder ideale sein wird, vielmehr Wechselbeziehungen zwischen den Molekülen des gelösten Stoffes und des Lösungsmittels vorhanden sein werden.

Schließlich mag noch darauf hingewiesen werden, daß die Löslichkeit verschiedener polymorpher Formen einer organischen Substanz in weiten Grenzen verschieden sein kann, ein Umstand, der unter Umständen Beachtung verdient, wenn, wie bei den Fetten (*C. Weygand* und *W. Grüntzig*, *Naturwiss.* **19**, 660 (1931)), tiefschmelzende und daher leichter lösliche Formen durch Beimengungen stabilisiert sind, so daß eine abweichend von anderen Messungen gefundene Löslichkeit nicht direkt, sondern erst indirekt auf die fragliche Verunreinigung zurückgeführt werden kann.

VII. Die Bestimmung des Molekulargewichtes

Von den zur Bestimmung des Molekulargewichtes dienenden, sehr zahlreichen Methoden können wir nur die wichtigsten besprechen. Sie sind prinzipiell verschieden, je nachdem, ob es sich um Gase oder um Lösungen handelt, im ersten wird die Dampfdichte, im zweiten fast immer eine mit dem osmotischen Druck zusammenhängende Konstante bestimmt. Im allgemeinen kann sich der Chemiker mit einer mäßigen Genauigkeit begnügen, da es sich für ihn meistens nur darum handelt, zwischen einfachem, doppeltem oder einem mehrfachen Molekulargewicht sicher zu entscheiden.

1. Die Gasdichte

Die Bestimmung der Gasdichte nach *Dumas* wird im organischen Laboratorium normalerweise kaum vorkommen, ebenso kann die Methode von *Gay-Lussac* — *A. W. v. Hoffmann* nur erwähnt werden.

Dagegen ist die Luftverdrängungsmethode von *V. Meyer* gelegentlich immer noch angebracht. Das Prinzip besteht darin, eine abgewogene Substanzprobe im vorgeheizten Raum plötzlich zu verdampfen und das verdrängte Luftvolum bei Zimmertemperatur zu messen, so daß die schwierige Volummessung bei erhöhter Temperatur umgangen wird. Der Apparat (Abb. 227), besteht aus dem äußeren Heizmantel, in dem eine Substanz von passendem Siedepunkt zum

Kochen gebracht wird, dem inneren Siederohr mit oberem Stopfen zur Einführung der Probe und seitlichem Abzweig, der pneumatischen Wanne und dem kalibriertem Meßrohr. Die Abmessungen sind etwa die folgenden: Volum des Siederohres 200 ccm, Höhe im weiten Teil 20 cm, Länge des schmalen Teiles 60 cm bei einem Lumen von 6 mm; Länge des seitlichen Abzweiges 14 cm bei einem Lumen von 1 mm. Das Gasmeßrohr faßt 50 ccm und ist in 0,5 ccm geteilt.

Von einiger Wichtigkeit für die Genauigkeit der Messung ist die Art, in der die Substanz eingebracht wird. Feste Stoffe können zu Pastillen gepreßt oder zu Stäbchen geformt werden, wenn sie unzersetzt schmelzen: man taucht in die Schmelze ein Glasrohr von etwa 2 mm Lumen, saugt etwa 4 cm auf, läßt erstarren und läßt das Substanzstäbchen unter vorsichtigem Erwärmen aus dem Rohr herausgleiten. Für solche feste Proben dient die in der Abb. 227 gezeichnete Fallvorrichtung, deren Funktion unmittelbar einleuchtet. Ist keine Pastillenpresse vorhanden, so formt man aus *Wood*schem Metall kleine, eimerartige Taragefäße. Flüssigkeiten werden in dünne Kügelchen mit zwei capillaren Spitzen eingewogen, die möglichst vollständig angefüllt werden sollen, damit sie schon von der sich ausdehnenden Flüssigkeit, noch vor der Dampfbildung, gesprengt werden. Man kann die eine Spitze mit *Wood*schem Metall verschließen, darauf füllen und die zweite zuschmelzen. Das Füllen der Kügelchen geschieht in der Weise, daß man die beiderseits offenen vollsaugt, die einseitig geschlossen werden mit dem offenen Ende in die Probe gestellt und unter Vakuum gesetzt, sie saugen sich dann beim Aufheben des Vakuums automatisch voll. Beim Zuschmelzen kann man entweder in der Sparflamme zusammenlaufen lassen oder, was sicherer ist, abziehen. Dann muß natürlich das abgezogene Stück mitgewogen werden.

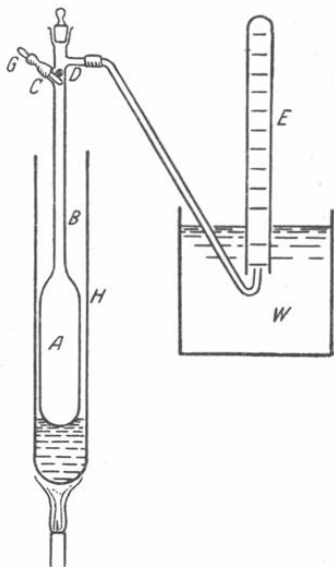


Abb. 227. Gasdichtebestimmung nach V. Meyer

Zur Bestimmung bringt man die Heizflüssigkeit in das Mantelrohr, in das Siederohr kommt etwas Quarzsand, um ein Zerschlagen durch die herabfallende Probe zu vermeiden. Dann justiert man den Abzweig gegen die Wanne, füllt das Gasmeßrohr mit Wasser und stellt es neben der Abzweigmündung bereit. Bei offenem oberem Stopfen bringt man die Heizflüssigkeit zum Sieden, bis die Kondensationsgrenze sich etwa in der Mitte des schmalen Halses eingestellt hat, bringt die Probe ein, verschließt mit dem oberen Stopfen und wartet ab, bis aus dem Abzweig keine Gasblasen mehr entweichen. Ist dies der Fall, so bringt man das Meßrohr über die Abzweigmündung, läßt die Probe herabfallen und wartet, bis wiederum keine Luft mehr in das Meßrohr übertritt, was in ganz kurzer Zeit der Fall sein soll.

Von der Schnelligkeit des Verdampfens hängt die Genauigkeit der Messung im wesentlichen ab, da bei längerer Dauer, insbesondere wenn es sich um leichtsiedende Flüssigkeiten handelt, die Diffusion der Dampfmoleküle störend wird. Bei der Wahl der Heizflüssigkeit wird man also auf den Siedepunkt der zu

untersuchenden Substanz Rücksicht nehmen und sich am besten durch einen Versuch davon überzeugen, ob die Verdampfung schnell genug erfolgt.

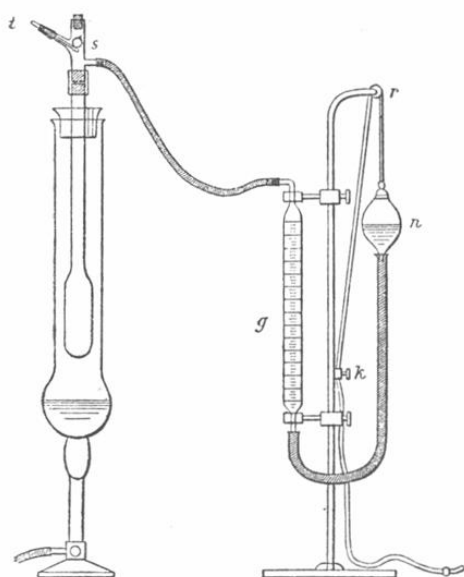


Abb. 228. Gasdichtebestimmung

Wegen einer brauchbaren Heizflüssigkeit wird man kaum in Verlegenheit sein, an sich kann man sich indessen auch mit einem Ölbad behelfen, in das man das Siederohr voll eintaucht, die Temperatur des Bades muß dann aber kontrolliert und über die Versuchsdauer konstant gehalten werden.

Eine Abänderung des *V. Meyer*-schen Apparates ist in Abb. 228 angegeben. Der Abzweig mündet nicht unter Wasser, sondern kommuniziert mit einer Gasbürette. Nach dem Anheizen und dem Konstantwerden der Kondensationsgrenze verschließt man wie oben, wartet ab, bis das Niveau in der Meßröhre konstant ist, läßt die Probe herabfallen und folgt mit der Niveaubirne der Gasentbindung, bis sich nichts mehr ändert. Diese Variation hat den Vorteil, daß man unmittelbar nach beendetem Versuch das Gasvolumen abzulesen imstande ist, während die

Meßröhre bei der ersten Ausführungsform unter Umständen erst in einen zweiten, tieferen Zylinder übergeführt werden muß.

An Stelle der in Abb. 227 gezeichneten, einfachen Fallvorrichtung sind zahlreiche andere vorgeschlagen worden, wir verweisen auf *Patterson* [Chem. News **97**, 73 (1908)].

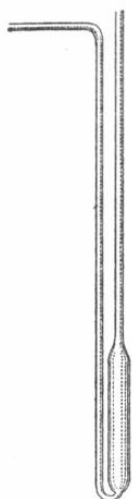
Da Quarzsand unter Umständen auf heiße Dämpfe katalytisch zersetzend wirkt, muß man ihn vorkommendenfalls weglassen oder an Stelle davon etwas Asbest auf den Boden des Siederohres bringen. Beim Aufhören der Gasentbindung klopft man ab, um Hemmungen zu beseitigen. — Für luftempfindliche Substanzen füllt man das Siederohr mit Stickstoff, es kann dann die Form der Abb. 229 erhalten.

Die Berechnung erfolgt mit Hilfe der betreffenden Tafeln im *Küster-Thiel* oder nach der Formel:

$$D = S \frac{(1 + \alpha t) 587780}{(B - W) V}$$

Abb. 229. Abänderung des Siederohres

worin *S* das Gewicht der Substanz ist, *B* der auf 0° reduzierte Barometerstand, *V* das gemessene Luftvolum, *t* die Temperatur und *W* die Wasserdampfspannung bei der Temperatur *t*. Wenn bei der ersten Ausführungsform das Volum mit dem übergestülpten Meßrohr direkt abgelesen werden soll, so ist für die Höhendifferenz zwischen innerem und äußerem Wassermeniscus am Barometerstand eine entsprechende Korrektur anzubringen.



Wegen der Dampfdichtebestimmung bei vermindertem Druck und wegen anderer Heizvorrichtungen verweisen wir auf die Spezialliteratur.

2. Osmotische Methoden

Im allgemeinen wird der organische Chemiker sich noch mehr für das Molekulargewicht in Lösung interessieren als für das im Gaszustand. Da für verdünnte Lösungen die Regel von *Raoult-van't Hoff* gilt, daß auch der osmotische Druck der molekularen Konzentration direkt proportional ist, sind alle Größen, die zum osmotischen Druck in einfacher Beziehung stehen, für die Molekulargewichtsbestimmung prinzipiell brauchbar. Die Bestimmung des osmotischen Druckes selbst ist mühsam und fast stets entbehrlich. Von den möglichen Meßgrößen benutzt man hauptsächlich die Siedepunktserhöhung, die Gefrierpunkts-erniedrigung und die Schmelzpunktsdepression.

Bei der Beurteilung der Resultate ist zu beachten, daß man, falls der gelöste Stoff sich im Lösungsmittel assoziiert, bei verschiedenen Konzentrationen verschiedene Werte erhält; am meisten neigen hydroxylhaltige Stoffe, wie Carbonsäuren, zur Assoziation in hydroxylfreien Mitteln. Bei der Bestimmung der Gefrierpunkts-erniedrigung ist Voraussetzung, daß reines Lösungsmittel ausfriert, was nicht immer der Fall zu sein braucht. Daß dissoziierbare Substanzen nicht in dissoziierenden Mitteln untersucht werden dürfen, ist selbstverständlich.

a) Die Bestimmung der Siedepunktserhöhung oder die Ebullioskopie

erfolgt entweder nach *Beckmann* durch Erhitzen der Lösung mit einer Heizquelle oder nach *Landsberger* durch Einleiten von Dämpfen des Lösungsmittels.

Das Verfahren von *Beckmann* ist seit seiner Bekanntgabe wenig verändert worden. Abb. 230 zeigt die Apparatur für niedrig siedende Lösungsmittel ($< 100^\circ$).

Das Siedegefäß ist zylindrisch und besitzt zwei seitliche Stützen. Der linke dient zur Einführung der Probe, im rechten, der das als Chlorcalciumröhrchen ausgebildete Kommunikationsrohr mit der Atmosphäre trägt, ist ein kleiner Wasserkühler angebracht. Damit das Kondensat nicht tropfenweise in den Siederaum zurückgelangt, sondern kontinuierlich, trägt der Kühler an der Spitze eine Glasnase, die mit der Wandung des Stützens Kontakt hat, oder besser einen kurzen Platindraht. Das *Beckmann*-Thermometer (Abb. 231) taucht mit seinem Quecksilbergefäß voll in die Flüssigkeit ein, zur Aufhebung der Siedeverzüge dienen Tariiergranaten oder sog. Platintetraeder, aus dünnem Platinblech gebogene sperrige Füllkörper.

Zwischen Heizflamme und Siedegefäß liegt ein Drahtnetz und über diesem eine Asbestplatte mit Durchbohrung, auf der Platte steht der als Luftbad wirkende Glaszylinder, auf ihm liegt schließlich als oberer Abschluß eine Glimmerplatte mit zum Siederohr passender Durchbohrung.

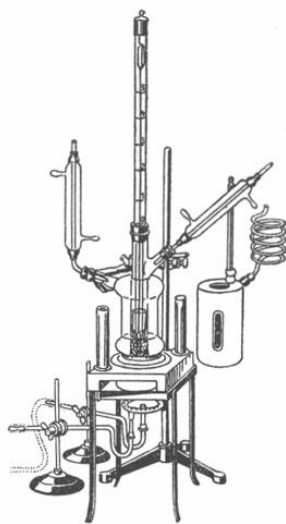


Abb. 230. Ebullioskopie nach *Beckmann*

Abb. 229, rechts zeigt die Abänderung für oberhalb von 100° siedende Lösungsmittel. Das Siedegefäß steht in einem mit Glimmerfenstern versehenen Porzellanmantel mit Rückflußkühler, der seinerseits mit dem Lösungsmittel und mit Siedeerleichterern beschickt wird. Damit an der Wandung des Siedegefäßes kein Luftstrom entsteht, wird es oben und unten mit Asbestpapier im Dampfmantel abgedichtet.

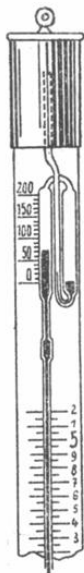


Abb. 231. Oberer Teil des Beckmann-Thermometers mit Hilfsskala zur erleichterten Einstellung

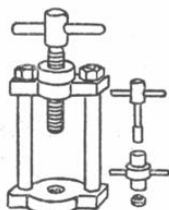


Abb. 232. Pastillenpresse

Bei hochsiedenden Flüssigkeiten wie Anilin, Nitrobenzol u. a. m. ist der Wasserkühler entbehrlich.

Die Substanzprobe wird, wenn sie flüssig ist, mit einer langschnäbeligen Pipette eingebracht, man wägt das Gewicht von Pipette + Substanz und ermittelt die abgeflossene Substanz aus der Differenz. Feste Stoffe formt man mit der Pastillenpresse (Abb. 232). Auch wenn die Presse, wie selbstverständlich, gut gereinigt worden war, verwirft man am besten die ersten beiden Pastillen.

Zur Bestimmung mißt man am bequemsten das Lösungsmittel mit einer gewöhnlichen Pipette ab (20–25 ccm), läßt einfließen und erhitzt zum lebhaften, fast stürmischen Sieden, bis die Temperatur sich in 5 Minuten nur noch um wenige Tausendstel Grade ändert. Das ist nur zu erreichen, wenn das Lösungsmittel vollkommen rein und trocken war, wenn die Heizflamme nicht flackert (Schornstein), und wenn Siedeerleichter in reichlicher Menge vorhanden sind, so daß der Raum unterhalb der Thermometerkugel bei Tariiergranaten in einer Höhe von 4–5 cm damit angefüllt ist; bei Platintetraedern genügen im allgemeinen 30 Stück. Man kommt zu einer sehr guten Siedekonstanz, wenn man außer reichlich Tariiergranaten etwa ein halbes Dutzend Tetraeder verwendet. Die Konstanz der Siedetemperatur soll bei normalen Verhältnissen in etwa 10 Minuten erreicht sein (Abklopfen des Thermometers!).

Nun gibt man die Probe zu und kann, wenn tunlich, bis zum erneuten Konstantwerden der Siedetemperatur die Substanzpipette zurückwägen und mit neuer Substanz füllen. Geht die Auflösung der Probe glatt vonstatten, so ist die Temperaturkonstanz nach etwa 5 Minuten erreicht und man kann in derselben Weise eine zweite und dritte Substanzprobe einbringen.

Beim Ablesen der Temperatur begnügt man sich mit einer Genauigkeit von $0,005^{\circ}$, was bei Siedepunkterhöhungen von $0,2^{\circ}$, die immer anzustreben sind, mehr als ausreicht.

Fehler entstehen, wenn die Substanz mit den Lösungsmitteldämpfen flüchtig ist, in ganz analoger Weise wie beim Ausfrieren mit dem Lösungsmittel. Um von Änderungen des Barometerstandes während langausgedehnter Versuche unabhängig zu sein, läßt man am besten in einem Kontrollapparat das reine Lösungsmittel siedend und legt stets dessen jeweiligen Siedepunkt bzw. die Änderungen der Siedetemperatur bei der Berechnung zugrunde.

Die Berechnung geschieht nach der Formel

$$M = E \frac{S}{\Delta \cdot L \cdot d}.$$

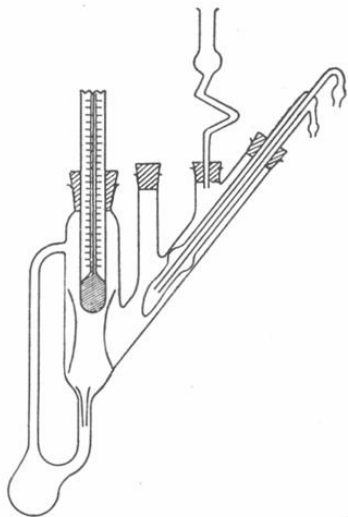
Hierin ist M das Molekulargewicht, E die individuelle Siedekonstante des Lösungsmittels, S die Menge der Substanz in Grammen, Δ die beobachtete Siedepunktserhöhung, L das Volumen des Lösungsmittels in Litern und d seine Dichte. Die Genauigkeit der Siedemethode nach *Beckmann* beträgt 3—6‰. Es hat also keinerlei Sinn, das Substanzgewicht genauer als auf die Milligramme festzulegen. — Da bei währendem Sieden stets ein gewisser Anteil des Lösungsmittels dampfförmig bzw. an den Gefäßwänden kondensiert ist, wird die Konzentration der Lösung stets höher sein, als in obiger Formel zum Ausdruck kommt. Als empirische Korrektur wird bei den üblichen Gefäßabmessungen für Wasser 0,35 g, für andere Flüssigkeiten 0,2 g angegeben.

Die molekularen Siedekonstanten E der gebräuchlichen Lösungsmittel sind:

Äther	1,83	Aceton	1,48
Benzol	2,64	Wasser	0,521
Chloroform	3,80	Äthylbromid	6,43
Schwefelkohlenstoff	2,29	Anilin	3,69
Eisessig	3,07	Phenol	3,60
Äthanol	1,04	Nitrobenzol	5,27
Essigester	2,79		

Die Zahlen sind aus den Tabellen von *Landolt-Börnstein* entnommen, in älteren Handbüchern findet man vielfach abweichende.

Im Prinzip gleichartig, aber in der apparativen Anordnung abweichend, ist die Methode der Ebullioskopie von *A. Rieche* [Ber. dtsch. chem. Ges. **59**, 2181 (1926)]. Die Apparatur (Abb. 233) ist einfacher als die von *Beckmann*; das Thermometer taucht nicht in das Siedegefäß ein, sondern wird dauernd von aus der Düse D ausströmender, mit Dampf vermischter, siedender Flüssigkeit bespült. Die Kondensation erfolgt mit dem Kühler K , das Kondensat läuft bei B , wo ein kleiner Glaskörper den Querschnitt verringert, zurück. Überhitzungen sind bei dieser Anordnung ausgeschlossen, die Bestimmung nimmt wenig Zeit in Anspruch, es genügen etwa 4 ccm Lösungsmittel, so daß man mit einigen Zentigrammen Substanz auskommt. Zur Erhitzung dient ein gewöhnlicher Mikrobrenner, das Siedekölbchen steht auf einem Drahtnetz.



Zur Bestimmung beschickt man den Apparat mit 0,3 g Platintetraedern, justiert das (zweckmäßig kleine) *Beckmann*-Thermometer so, daß das Quecksilbergefäß eben in den inneren Zylinder C eintaucht, gibt 4 ccm Lösungsmittel durch den Stutzen S , verschließt, stellt den Kühler an, der im Unterschied zum

Beckmann-Modell die Wand nirgends berührt, und erhitzt so, daß aus der Düse *D* ein Regen von Flüssigkeit aussprüht, was bei zu starker Heizung nicht statthat. Man muß erstmalig, um das Phänomen richtig einspielen zu lassen, unter Umständen Höhe und Entfernung der Mikroflamme variieren. Ein Luftmantel ist nur bei ungünstiger Aufstellung nötig, es genügt, ihn mit Asbestpapier zu improvisieren.

Nachdem das Thermometer 5 Minuten lang auf 2 Tausendel Grad konstant geblieben ist, wirft man die erste, auf 0,1 mg gewogene) Pastille ein, und kann nach 2—3 Minuten bereits die erste Ablesung am Thermometer machen. Zur Sicherheit wartet man, bis sich 2 Minuten lang nichts ändert und verfährt im übrigen wie oben.

Bei schlecht siedenden Flüssigkeiten wie Pyridin und Eisessig soll man das Thermometer höher hinaufziehen, um zu vermeiden, daß Flüssigkeit von unten gegen die Kugel spritzt.

Die Werte liegen, da der Flüssigkeitsumlauf (d. h. die jeweils dampfförmige bzw. abdestillierte und im Rücklauf befindliche Menge) größer ist als bei der *Beckmann-Methode*, immer etwas zu niedrig, es wäre also wohl angebracht, für viel benutzte Apparate einen empirischen Korrektionsfaktor zu ermitteln.

Noch etwas weiter weicht die Apparatur von *Sucharda* und *Bobranski*, Halbmikromethoden zur automatischen Verbrennung organischer Substanzen und ebullioskopische Molekulargewichtsbestimmung, Braunschweig 1929, S. 35 (Hersteller *Greiner* und *Friedrich*, Stützerbach), vom ursprünglichen Modell ab. (Abb. 234). Das Thermometer (ein verkleinertes *Beckmann-Modell*, wie es ursprüng-

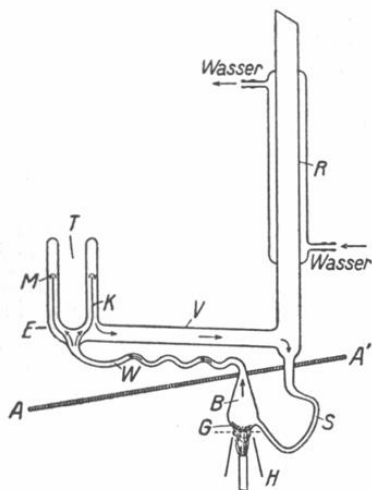


Abb. 234. Ebullioskopie
nach *Sucharda* und *Bobranski*

lich von *Pregl* für seine Mikroebullioskopie angegeben worden ist) taucht nicht mehr in die Flüssigkeit bzw. deren Dämpfe ein, sondern in einen mit Quecksilber beschickten Becher *T*. Die sich einstellende Temperatur weicht von der wahren Siedetemperatur erheblich ab, was aber, da es nur auf die Konstanz und auf die Siedepunkterhöhung ankommt, völlig nebensächlich ist. Als Siederleichterer dienen am Boden des Siedekölbchens angeschmolzene Glasflitter; da im Schlangenrohr *W* eine sehr gründliche Durchmischung von Dampf und mitgerissener Flüssigkeit stattfindet, ist auch so jede Überhitzung an der Meßstelle vermieden. Der Weg, den das Dampf-Flüssigkeitsgemisch nimmt, geht aus der Zeichnung hervor. Die anzuwendenden Mengen sind dieselben wie bei der von *Rieche* vorgeschlagenen Apparatur, die Ergebnisse praktisch die gleichen.

Eine besondere Wärmeisolierung findet nicht statt, lediglich eine mit zwei Schlitzfenstern versehene Asbestplatte *A A'* hält strahlende Wärme fern. Zum Erhitzen dient ein Mikrobrenner mit Schornstein und auf diesem aufliegendem, kleinem Drahtnetz.

Über die Ausführung der Bestimmung gilt das oben bei der Methode von *Rieche* gesagte, auch hier soll das Sieden nicht allzu stürmisch sein.

Von einer Besprechung der interessanten Methode von *Landsberger* kann hier abgesehen werden, da sie für organische Laboratorien weder einfacher noch bequemer ist als die geschilderten, insbesondere verlangt sie ein besonderes Thermometer, während man mit einem kleinen *Beckmann*-Thermometer nicht nur für die Ebullioskopie, sondern auch zugleich für die Kryoskopie (siehe unten) auslangt.

b) Die Ermittlung der Gefrierpunktniedrigung oder die Kryoskopie

Die Apparatur von *Beckmann* ist in Abb. 235 dargestellt. Der Gefrierstutzen besitzt nur einen seitlichen Ansatz zur Einführung der Substanz, neben dem Thermometer liegt der Stiel des meist aus Platindraht gefertigten Rührers, der bei nicht hygroskopischen Lösungsmitteln in einer Bohrung des Korkstopfens lose gleitet. Das Gefrierrohr steht in einem Luftmantel und dieser im Heiz- oder Kältebad, eingehängt in dessen Deckel, zur Rührung des Bades ist ein Metalldraht vorgesehen.

Da die Rührung im Gefrierrohr einiges Geschick und viel Aufmerksamkeit erfordert und bei hygroskopischen Lösungsmitteln

ein immerhin unbequemer Quecksilberschluß nötig wäre, läßt man die Rührung auch elektromagnetisch besorgen. — Die Einrichtung ist in Abb. 236 gezeigt, zur Aufladung des Magneten genügt der Strom eines Akkumulators, die periodische Unterbrechung geschieht mit einem kleinen *Mälzel* schen Metronom.

Zur Bestimmung gibt man 20–25 ccm des Lösungsmittels in den Gefrierstutzen, verschließt mit dem gut zentrierten Thermometer, dessen Quecksilbergefaß sich in der Mitte der Flüssigkeitsschicht befindet und läßt unter Rühren direkt im Bad abkühlen. Nachdem erstmalig Lösungsmittel ausgefroren ist, nimmt

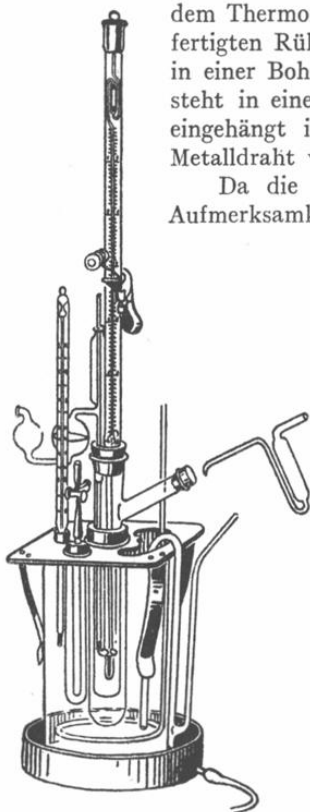


Abb. 235. Kryoskopie nach *Beckmann*

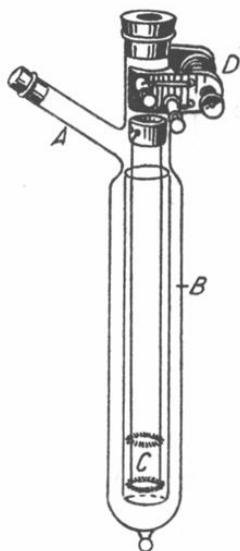


Abb. 236. Elektromagnetische Rührung

man das Gefrierrohr heraus, läßt, gegebenenfalls unter Erwärmung mit der Hand, auftauen, wischt ab, stellt nun in das Mantelrohr ein und läßt bei langsamem Rühren, ein Hub je Sekunde, die Innentemperatur bis auf einige Zehntelgrade unter den Gefrierpunkt sinken. Nun leitet man durch lebhaftes Rühren die Erstarrung ein und liest bei langsamem Rühren, ein Hub je Sekunde, den höchsten Stand ab, den das Thermometer erreicht. War das Lösungsmittel

rein und trocken, so bleibt die Temperatur von nun ab längere Zeit konstant, anderenfalls sinkt sie ab, weil die Beimengungen sich in der Restschmelze anreichern. Die Gefrierpunktsbestimmung wird einige Male in gleicher Weise wiederholt. Die Probe hat man vorher, wenn sie fest ist, in einem gestielten kleinen Probierrohr abgewogen, man schiebt dieses mit der Mündung voraus durch den Stutzen bis zum Thermometer vor, läßt die Hauptmenge herausfallen und wägt zurück. Pastillen wie bei der Ebullioskopie zu verwenden, empfiehlt sich nicht, da sie sich zu langsam auflösen. Man muß nur darauf achten, daß nichts im Stutzen hängen bleibt. Nun taut man auf, bringt durch entsprechendes Neigen etwa am Thermometer hängende Substanzpartikeln in die Flüssigkeit und wartet die völlige Auflösung ab. Anschließend verfährt man genau so wie bei der Gefrierpunktsbestimmung des reinen Lösungsmittels, jetzt fällt die Temperatur natürlich, nachdem das Maximum erreicht ist, dauernd wieder ab, und das Temperaturmaximum ist theoretisch vom Grade der Unterkühlung abhängig. Es ist daher nicht angängig, die Unterkühlung zu weit gehen zu lassen, bei Flüssigkeiten, die dazu neigen, muß man die Erstarrung unter Umständen künstlich durch Impfen herbeiführen. Zu diesem Zweck läßt man einen Tropfen des Lösungsmittels vom Impfstift (Abb. 237) aufsaugen und im Kältebad erstarren. Der Impfstift besteht aus einem Glasstab von passender Länge, der an einem Ende ausgezogen wird, den entstandenen Faden wickelt man zu einem kleinen Knäuel auf. Mit dem Stift berührt man einen Augenblick den Rührer, falls elektromagnetisch gerührt wird, läßt man den Strom für einige Sekunden geschlossen. — Der Deckel des Bades besitzt ein Loch, in das man den Impfstift mit seinem Schutzrohr einhängen kann. Im Anschluß an die Gefrierpunktsbestimmung der Lösung, die wiederum mehrere Male wiederholt wird, gibt man weitere Substanz zu, so daß Depressionen von $0,2-0,5^{\circ}$ eintreten.

Abb. 237.
Impfstift

Ist keine elektromagnetische Rührung vorhanden, so kann man bei hygroskopischen Lösungsmitteln, wie eben schon erwähnt, einen Quecksilberverschluß anbringen, oft genügt aber auch das Überleiten eines langsamen trockenen Gasstromes, dessen Frequenz mit einer Schwefelsäurewaschflasche festgestellt wird. Man kann bequemerweise entweder Kohlensäure oder Wasserstoff aus einem *Kippschen* Apparat nehmen, wenn kein Gebläse zur Hand ist. Kohlensäure schaltet bei basischen Lösungsmitteln wie *p*-Toluidin natürlich aus. Ein von *F. Hein* und *H. Schramm* bei der Kryoskopie des Zinkäthyls in Benzol verwendeter Apparat ist *Z. physik. Chem. Abt. A*, **149**, 412 (1930) beschrieben.

Die Genauigkeit der Bestimmung beträgt etwa 5% , der Fehler liegt hauptsächlich darin, daß die ausgefrorene Lösungsmittelmenge unberücksichtigt bleibt. Man kann jedoch zu genaueren Werten kommen, wenn man eine Korrektur anbringt, die sich aus dem Grad der Unterkühlung, der spezifischen Wärme und der Schmelzwärme des Lösungsmittels errechnen läßt. In der Tabelle S. 695 sind bei den meist verwendeten kryoskopischen Flüssigkeiten außer den Gefrierkonstanten die betreffenden Faktoren angegeben. Der Faktor *F* ist mit der Unterkühlung in ganzen Celsiusgraden und mit der Substanzmenge zu multiplizieren; um den so ermittelten Betrag wird das Substanzgewicht, mit dem man in die Rechnung eingeht, vermehrt.

Tabelle der molekularen Gefrierpunktserniedrigungen der Lösungsmittel

	<i>E</i>	<i>F</i>		<i>E</i>	<i>F</i>
Wasser	1,853	1,25	Phenol	7,3—7,8	2,0
Benzol	5,07	1,1	Nitrobenzol	6,89	1,6
Eisessig	3,9	1,1	p-Toluidin	5,3	1,0
Äthylbromid	12,5	1,1	Urethan	5,14	—
Naphthalin	6,9	1,1	Campher	40	—

Die Zahlen unter *E* nach *Landolt-Börnstein*, unter *F* nach *Ostwald-Lutter*, Physikochemische Messungen, Leipzig 1931.

Die Berechnung erfolgt nach einer Formel, die der für die Ebullioskopie gültigen völlig analog ist:

$$M = E \frac{S}{\Delta \cdot L \cdot d}$$

M ist das Molekulargewicht, *E* die Gefrierkonstante, *S* die Substanzmenge in Gramm, *Δ* die Gefrierpunktsdepression, *L* die Menge des Lösungsmittels in Litern und *d* die Dichte. Mißt man das Lösungsmittel nicht ab, sondern wägt es ein, so tritt an Stelle von *L · d* das Gewicht in Kilogrammen.

Für kryoskopische Bestimmungen mit der üblichen Genauigkeit von 5% genügt es, Substanz und Lösungsmittel auf 1% abzuwägen, benutzt man die Unterkühlungskorrektur, so kommt man zu einer Genauigkeit von etwa 1% und muß entsprechend sorgfältiger abwägen.

3. Die Bestimmung der Schmelzpunktsdepression

Die Kryoskopie läßt sich, solange man das *Beckmann*-Thermometer beibehält, nicht mit sehr viel kleineren Lösungsmittelmengen durchführen. Angaben über das Arbeiten mit in $\frac{1}{20}^{\circ}$ geteilten Thermometern, mit etwa 3 g Naphthalin, Phenol oder Eisessig als Lösungsmittel und 30—50 mg Substanz findet man bei *Fromm* und *Friedrich* [Z. angew. Chem. **39**, 824 (1926)]. Eine Mikromethode, bei der Thermoelemente verwendet werden, hat *H. Jörg* [Mikrochemie **6**, 34 (1928)] beschrieben, doch ist die Apparatur für organische Laboratoriumsverhältnisse schwerlich geeignet.

Dagegen läßt sich nach einer von *K. Rast* [Ber. dtsch. chem. Ges. **55**, 1051, 3727 (1922)] angegebenen Methode, der die ungewöhnliche hohe Gefrierkonstante des Camphers zugrunde liegt, unter Verwendung eines gewöhnlichen Laboratoriumsthermometers bei vielen Substanzen das Molekulargewicht in schmelzendem Campher aus der Schmelzpunktsdepression mit sehr kleinem Materialaufwand und befriedigender Genauigkeit bestimmen. Die Einschränkung der Methode auf ein einziges Schmelz- (nicht Lösungs-)Mittel ist neuerdings durch Feststellungen von *Pirsch* [Ber. dtsch. chem. Ges. **65**, 862, 1227 (1932); **66**, 349, 815, 1695 (1933)] etwas gemildert worden, allerdings befindet sich unter den vorgeschlagenen Schmelzmitteln keines, dessen chemische Konstitution von der des Camphers radikal abweicht.

Um ein homogenes Camphersubstanzgemisch herzustellen, wägt man in ein kleines Röhrchen einige Milligramme Substanz auf die Hundertmilligramme genau ab, gibt die 10—20-fache Menge Campher (auf Zehntelmilligramme gewogen) hinzu, verschließt mit einem Korkstopfen, in den man eine Stricknadel steckt, taucht in heiße Schwefelsäure oder in heißes Paraffin ein und läßt nach

dem Durchschmelzen, das sofort eintritt, wieder erstarren. Wenn dabei Campher-spuren absublimieren, so hat das auf die Bestimmung keinen Einfluß. Das erstarrte Gemisch bringt man in ein Reibschälchen, zerdrückt es mit dem Spatel, füllt eine passende Menge davon in eine gewöhnliche Schmelzpunktscapillare, stopft mit einem Glasfaden am Boden zusammen (die Höhe der Probe beträgt 1 mm), läßt 20 mm oberhalb der Probe über der Mikroflamme zusammenlaufen, zieht vorsichtig aus, so daß man einen Glasfaden erhält und bringt das Röhrchen in den Schmelzpunktsapparat. — „Die Mischung beginnt (*Rast*, a. a. O.) schon weit unter dem Schmelzpunkt auszusehen wie tauendes Eis, um schließlich zu einer trüben Flüssigkeit zu werden, in der man mit Hilfe der Lupe scharf ein zartes Kristallskelett sieht, das anfänglich die ganze Schmelze durchsetzt, bei langsamer Temperatursteigerung aber sich von oben her (im Apparat von *Thiele*, S. 667, Vf.) auflöst. Das Verschwinden der letzten Kriställchen am Boden be-

zeichnet den richtigen Schmelzpunkt“.

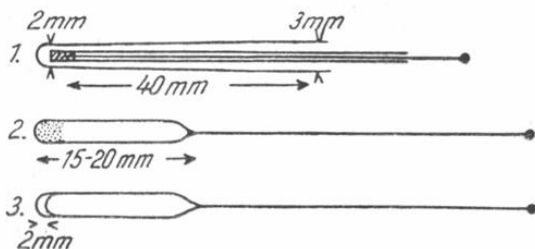


Abb. 238. Herstellung der Schmelzpunktsröhrchen

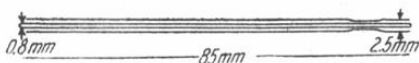


Abb. 239. Einführung von dickflüssigen Substanzen nach *Pirsch*

In der gleichen Weise hat man natürlich den Schmelzpunkt des jeweils verwendeten reinen Camphers zu bestimmen, um die Depression zu erfahren. Thermometerkorrekturen erübrigen sich, da es sich nur um einen Vergleich handelt.

Rast empfiehlt die Schmelzcapillaren, damit sie keinen spitzen Boden bekommen, in der Flamme zusammenlaufen zu lassen, man wird gut tun, sie danach zu trocknen (vgl. S. 667).

H. Carlssohn [Ber. dtsch. chem. Ges. **60**, 473 (1927)] hat beobachtet, daß namentlich bei hochschmelzenden Substanzen wegen partieller Entmischung beim Erstarren auf die oben beschriebene Weise kein ausreichend homogenes Gemisch erhalten wird.

Mit Bruchteilen von Milligrammen läßt sich die Methode wie folgt ausführen. Aus Reagenzgläsern zieht man Capillaren von den Abmessungen der Abb. 238, 1 (*Pregl-Roth*, Die quantitative organische Mikroanalyse, Berlin 1935, S. 291), setzt sie zum Einwiegen in einen Korkstopfen oder versieht sie mit einem feinen Stiel am Boden, den man mit durch Lederfingerlinge geschützten Fingern anfaßt. In die tarierte Capillare bringt man ein gewöhnliches Schmelzpunktsröhrchen, in das man etwa 0,2—0,4 mg Substanz eingestoßen hatte (Abb. 238, 1), drückt die Probe mit einem Glasfaden heraus, wägt auf 0,001 mg, fügt die zehnfache Menge Campher hinzu, die man vorsichtig, ohne bis zur Substanz durch-zustoßen, andrückt, wägt wieder und schmilzt nach Abb. 238, 2, zu. Dann schmilzt man im heißen Schwefelsäurebad unter energischem Quirlen, Abb. 238, 3, kontrolliert mit der Lupe, ob alle Substanz in Lösung gegangen ist, läßt erstarren und bestimmt den Schmelzpunkt wie oben. Für dickflüssige Substanzen schmilzt man nach *Pirsch*, ebenda 292, nach Abb. 239 eines etwa 0,7 mm starken Glasfadens genau zentrisch in ein Röhrchen von höchstens 2,5 mm äußerem Durch-

messer und 80—90 mm Länge ein, taucht die links um etwa 1 mm hervorragende Spitze des Stäbchens in die Probe und stößt damit bis zum Boden des tarierten Schmelzpunktsbestimmungsröhrchens vor. Die Vorrichtung verhindert, daß Flüssigkeit an den Wandungen haften bleibt.

Zur Einführung von normalen Flüssigkeiten benutzt man nach *Soltys* (a. a. O., S. 240) aus Biegerohr gezogene, gut in das Lumen des Schmelzpunktsröhrchens passende, etwa 100 mm lange Capillaren, die zu einer 1,5—2 mm langen feinen Spitze ausgezogen sind. Man füllt sie durch Eintauchen in die Probe, wischt sorgfältig ab, führt ohne die Wandungen zu berühren bis auf den Boden des Röhrchens und bläst 0,2—0,3 mg aus. Nach dem Wägen und dem Beschicken mit Campher schmilzt man wieder ab, taucht in das Schwefelsäurebad, unterläßt aber das Quirlen und verfährt sonst wie oben. — Capillaraktive Flüssigkeiten, die an den Gefäßwänden hochkriechen, lassen sich so allerdings nicht verarbeiten. Man wird, um vor Täuschungen geschützt zu sein, gegebenenfalls sorgfältig auf diesen Umstand achten müssen.

Da die Gefrierkonstante des Camphers 40 beträgt und bei den hohen angewendeten Konzentrationen, die häufig mehr als 10 Mol-% betragen, Depressionen von 20—40° auftreten, genügt es vollkommen, bei den Schmelzpunktsbestimmungen halbe Grade abzulesen.

Für genauere Bestimmungen empfiehlt es sich, die Gefrierkonstante des verwendeten Campherpräparates mit einer Testsubstanz (Azobenzol, Naphthalin) festzulegen, dann kann es gerechtfertigt sein, daß feinere Temperaturablesungen gemacht werden.

4. Die Molekulargewichtsbestimmung nach Barger-Rast

Auf einen sehr eleganten Kunstgriff hat *Barger* [Ber. dtsch. chem. Ges. **37**, 1754 (1904)] seine Methode zur Molekulargewichtsbestimmung ohne Temperaturmessung aufgebaut: bringt man zwei beliebige Lösungen von verschiedener molekularer Konzentration in den gleichen Dampfraum, so findet eine isotherme Destillation des Lösungsmittels von der verdünnteren zur konzentrierteren statt, bis beide äquimolekular oder isotonisch sind. Ist die Molarität der einen von beiden Lösungen bekannt, so stellt man ohne weiteres an der Volumenvermehrung oder -verminderung fest, ob Prüf- oder Testlösung höhermolar ist und vermag nun, durch planmäßiges Operieren mit Testlösungen von verschiedener Konzentration, die Prüflösung so zwischen zwei Testlösungen mit nahe beieinanderliegender Molarität einzugabeln, daß das gesuchte Molekulargewicht ohne merklichen Fehler als arithmetisches Mittel zwischen beiden angesehen werden kann. Der gemeinsame Dampfraum für die zu vergleichenden Flüssigkeiten ist das Lumen einer Glascapillare, in der zwei Tropfen durch eine kurze Luftstrecke voneinander getrennt sind.

Da die Methode sich noch nicht allgemeiner durchgesetzt zu haben scheint, stellen wir vor Beginn der Besprechung ihre Vorzüge und Nachteile gegeneinander:

Eine eigentliche Apparatur ist nicht nötig, das einzige unentbehrliche Hilfsmittel besteht in einem gewöhnlichen Laboratoriumsmikroskop. Die Bestimmung ist immer dann möglich, wenn der zu untersuchende Stoff sich in irgendeiner Flüssigkeit von bei Zimmertemperatur merklichem Dampfdruck löst, sogar Lösungsmittelgemische sind ohne weiteres verwendbar. Die Genauigkeit ist die gleiche wie bei der gewöhnlichen Kryoskopie oder bei der Campher methode.

Der Substanzverbrauch ist minimal und es kann bei großen Verdünnungen gearbeitet werden.

Dem steht gegenüber, daß die Wartezeit bis zur endgültigen Ablesung ziemlich lang ist, man muß unter ungünstigen Umständen mit 1—2 Tagen rechnen. Der eigentliche Arbeitsaufwand ist aber nicht größer als bei der Kryoskopie. Die Herstellung der Testlösungen erfordert Sorgfalt und Aufmerksamkeit, und das Verfahren gibt ohne eine gewisse Übung keine befriedigenden Resultate.

Seit den ersten Vorschlägen von *Barger* haben *K. Rast* [Ber. dtsch. chem. Ges. **54**, 1979 (1921)] und *E. Berl* und *O. Hefter* [Liebigs Ann. Chem. **478**, 235 (1930)] Verbesserungen angegeben, wir besprechen die Ausführungsform im wesentlichen nach *Rast* (a. a. O.) und *Euken-Suhrmann* (Physikalisch-chemische Praktikumsaufgaben; Leipzig 1927).

1. Das Mikroskop muß 100-fache Vergrößerung liefern, am bequemsten verwendet man ein Netzmikrometer im Okular.

2. Die Meßcapillaren von 20—30 cm Länge und 0,5—1,2 mm äußerem Durchmesser werden aus Biegerohr gezogen; mit einer Hilfsperson erhält man etwa 3 m Capillarrohr in einem Auszug. Etwas konische Capillaren sind eher bequemer als vollkommen zylindrische. Zum Befestigen der Capillaren schneidet man sich Glasstreifen 2×17 cm und bringt als Nullmarke ein schwarzes Haar an, das mit Kanadabalsam unter einem Deckgläschen festgekittet wird. Zum Temperieren und zur besseren Beobachtung kommen die Glasstreifen mit den Capillaren später in rechteckige, wassergefüllte Glasschalen, die man sich aus Glasstreifen 4×20 cm mit an den Rändern aufgeklebten Glasstäben (Glaskitt, Wachs, Picein) selbst herstellen kann. Damit die nie ganz planen Glasstreifen auf dem feuchten Objekttisch des Mikroskopes besser haften, wählt man stets die konkave Seite als untere.

3. Die Vergleichslösungen werden folgendermaßen angesetzt: Aus Biegerohr von 15 mm Lumen bläst man Ampullen mit einer etwa 5 ccm fassenden Kugel, läßt einen etwa 16 cm langen Hals stehen, reinigt und trocknet. Dann wägt man auf 0,1 mg genau die Substanzmenge ein; zum Einfüllen bedient man sich am besten einer weiten Capillare, damit nichts im Hals hängen bleibt. Das Lösungsmittel läßt man aus einer Capillarpipette zufließen, schmilzt zu und wägt mit dem abgezogenen Stück.

Als Testsubstanzen eignen sich, wie gewöhnlich, am besten Azobenzol und Naphthalin, das erstere, um Verwechslungen zu vermeiden, für farblose, das letztere für farbige Prüflösungen. Man stellt sog. „Meßskalen“ her, Sätze von je 10 Verdünnungen in geometrischer Reihe; mit einer Differenz von z. B. 15⁰/₁₀ von einem Glied zum anderen ergibt sich: 1,00, 0,85, 0,72, 0,61, 0,52, 0,44, 0,37, 0,31, 0,26, 0,22 Mol/kg für eine grobe Skala, mit der man bereits eine halbe Größenordnung umfaßt.

Da fast stets begründete Vermutungen über das Molekulargewicht der Prüfsubstanz vorliegen werden, wird man die Molarität der Prüflösung wohl ausnahmslos so abstimmen können, daß sie zwischen zweien der Testskala liegt.

Für die genauere Messung stellt man sich in prinzipiell gleicher Weise Meßskalen her, bei denen die einzelnen Glieder engere Differenzen der Molarität haben und richtet, nachdem das Molekulargewicht der Prüfsubstanz annähernd bekannt ist, die Molarität der Prüflösung entsprechend ein.

Als Lösungsmittel eignen sich, wie oben schon bemerkt, schlechthin alle Flüssigkeiten, die einen ausreichenden Dampfdruck haben. Das Universallösungs-

mittel Pyridin hat nur den Nachteil, daß die Wartezeit etwas lang ist, mit Essigester, Aceton, Äther und 90%igem Alkohol wird man im übrigen meistens auslangen.

Der Reinheitsgrad der Lösungsmittel spielt (soweit nicht Reaktionen mit dem zu lösenden Stoff zu befürchten wären) keine Rolle, wenn nur Testlösung und Prüflösung mit dem gleichen Material hergestellt werden. Es ist also empfehlenswert, bei der Herstellung einer Testskala stets eine reichliche Menge des Lösungsmittels in Ampullen als Vorrat einzuschmelzen.

Wenn eine besondere Genauigkeit nicht gewünscht wird, stellt man die Testlösungen durch Verdünnen einer Normallösung her und läßt die leergepumpten und abgeschmolzenen Ampullen sich nach dem Abbrechen der Spitze vollsaugen, aber nicht ganz, damit man den Hals leerzentrifugieren und danach wieder abschmelzen kann. Wenn eine grobe und eine feine Testskala benutzt wird, kann man die erstere natürlich immer nach dieser bequemeren Methode herstellen.

Zur Bestimmung bringt man die vermutlich benötigten Testlösungen in eine Kältemischung, um Verdunstung zu vermeiden, schneidet die Spitze ab und führt eine beiderseits glatt abgeschnittene Meßcapillare, mit dem angehauchten Zeigefinger dicht verschlossen, bis zum Boden ein. Man lüftet den Finger, läßt die Testlösung etwa 5 cm hoch aufsteigen, verschließt wieder und zieht, ohne die Wandungen des Ampullenhalses zu berühren, heraus. Dann läßt man durch Neigen und Lüften die Testlösung so weit nach innen treten, bis am offenen Ende 3—4 mm frei sind, wischt ab und läßt wie vorhin eine etwa 5 cm hohe Schicht der Prüflösung, die ebenfalls gekühlt wurde, capillar ansaugen.

Die beiden, nun durch eine kleine Luftblase getrennten Flüssigkeitstropfen läßt man weiter ins Innere der Capillare gleiten, bis am Ende etwa 3 cm frei werden, und schmilzt das andere, bisher vom Finger verschlossene Ende vorläufig ab, um die Tropfen zu fixieren. Das noch offene Ende (also das, welches zum Ansaugen gedient hatte) wird im leeren Teil vor der Mikroflamme haarfein ausgezogen, die verjüngte Spitze wird bis auf 2 cm abgebrochen und zugeschmolzen. Am anderen Ende verfährt man ebenso, bricht die haarfeine Spitze auf 2 cm ab, schmilzt aber nicht zu, sondern öffnet nun auch die andere Spitze wieder und läßt durch Neigen den Tropfen der Prüflösung in die offene Spitze eintreten. Berührt man jetzt mit der Spitze den Saum der Mikroflamme, so fällt sie sofort zu und nur ein winziges Luftbläschen bleibt darin. Das andere Ende wird nun seinerseits, nachdem der leere Teil zweckmäßig verkürzt ist, ausgezogen und abgeschmolzen. Hier bleibt natürlich mehr Luft zurück, aber der Sinn der ganzen Operation, die beiden Tropfen festzulegen, so daß sie sich beim Transport des Röhrchens nicht mehr vom Platze bewegen können, ist damit erreicht.

Das in dieser Weise beschickte Röhrchen wird nun auf einem der schmalen Glasstreifen so mit Klebwachs befestigt, daß einer der beiden Menisken der Luftblase sich in unmittelbarer Nähe der Nullmarke befindet. Neben die erste bringt man so viel andere Meßcapillaren, wie man Testlösungen verschiedener Konzentration zu brauchen glaubt. Dann wird der Glasstreifen mit den Capillaren nach unten in die wassergefüllte Petrischale eingelegt, nach 5—10 Minuten mißt man unter dem Mikroskop die Abstände der Menisken von der Nullmarke in ganzen Mikrometerteilen aus. Man wird dabei natürlich alle Testlösungen auf die gleiche Seite bringen.

Je nach der Flüchtigkeit der verwendeten Lösungsmittel kann man nach 3—12 Stunden, nur bei Pyridin erst am anderen Tage, die Meniscusverschiebung

ausmessen. Unmittelbar daran anschließend setzt man die zweite Serie mit engeren Stufen an, muß aber jetzt stets mehrere Tage warten, bis die Verschiebungen deutlich genug geworden sind.

K. Rast gibt a. a. O. das folgende Beispiel:

Prüflösung: Naphthalin in Essigester 0,45 n. Skala: Azobenzol in Essigester 0,1, 0,3, 0,4, 0,5, 0,7 n.

0,1	0,3	0,4	0,5	0,7 n
-40	-49	-38	-37	-21
+~100	± 0	-21	-56	-~90
+~140	+49	+17	-18	-~69 Änderung.

In der ersten Zeile die Normalitäten der Azobenzollösungen, in der zweiten die nach 5 Minuten beobachtete Lage der Menisken, in Mikrometerteilstrichen, in der dritten dasselbe nach 12 Stunden. Die Konzentration der Prüflösung muß also zwischen 0,4 und 0,5 n gelegen sein. Nach dieser Feststellung wurde die zweite Meßserie angesetzt:

0,42	0,44	0,46	0,48 n
-25	-30	-17	+ 1
- 1	-26	-17	-24
+24	+ 4	± 0	-25 Änderung.

Die Lösung ist also mit einer 0,46-normalen isotonisch gefunden, woraus sich ein Molekulargewicht von 125 berechnet, gegenüber dem theoretischen von 128.

Euken und Suhrmann (a. a. O.) geben ein Verfahren an, mit dem man die zweite Meßserie vermeiden kann, wenn es nicht auf besondere Genauigkeit ankommt. Wir verweisen dazu auf die Originalliteratur.

VIII. Die Calorimetrie

Die Calorimetrie bestimmt Wärmemengen, die entweder bei chemischen Reaktionen, bei Zustandsänderungen oder auch bei Capillarovorgängen (Benetzungswärme) frei werden. Solche Fälle sind:

1. Verbrennungswärme, Neutralisationswärme.
2. Lösungswärme, Schmelzwärme, Verdampfungswärme, Umwandlungswärme.
3. Benetzungswärme.

Die ungemein wichtige und grundlegende Methode zur Bestimmung der Verbrennungswärme mit der calorimetrischen Bombe kann hier nicht besprochen werden. Eine Darstellung würde, um brauchbar zu sein, sehr ausführlich gehalten werden müssen. Das ist aber aus dem Grunde nicht gerechtfertigt, daß die Methode nur in der Hand eingeübter und erfahrener Beobachter denjenigen Grad von Genauigkeit gewährleistet, der zur fruchtbaren Bearbeitung organisch-chemischer Probleme nötig ist.

Dort, wo in neuerer Zeit Konstitutions- und Konfigurationsfragen, wie die der Ringspannung, auf calorimetrischem Wege untersucht worden sind, haben auch hervorragende Chemiker die Bestimmung der Verbrennungswärme Fachleuten überlassen, die Differenzen liegen nicht selten an der Grenze der Meßgenauigkeit. Für grobe Verbrennungswärmebestimmungen ist im allgemeinen Laboratorium kein eigentliches Bedürfnis vorhanden. Die „Heizwertbestimmung“ von verschiedenen Materialien ist eine Angelegenheit der Technologie und besitzt ihre eigenen, vorzüglichen Methoden.

Die Bestimmung der bei Neutralisationen und Zustandsänderungen auftretenden Wärmetönungen ist dagegen einfacher, wenn auch nicht mit so hoher

Genauigkeit durchführbar. Als Calorimeter dienen Gefäße, die gegen Ausstrahlung von Wärme in die Umgebung möglichst geschützt sind. Da sie aber stets außer der die Wärmetönung liefernden Masse an der Wärmeaufnahme beteiligt sind, ist ihr Gewicht, das Gewicht der Meßinstrumente, der Rührvorrichtungen usw. in Rechnung zu setzen. Die Bestimmung besteht daher aus zwei Teilen: Zunächst wird die Wärmekapazität der Meßanordnung für sich bestimmt, anschließend die Temperaturänderung bei dem fraglichen Vorgang. Beide Messungen gehen in die Schlußrechnung ein und müssen daher mit der gleichen Genauigkeit erfolgen.

a) Bestimmung des Wasserwertes

Die Wärmekapazität des Calorimeters wird auf folgende Weise bestimmt: Man bezeichnet als Wasserwert einer bestimmten Apparatur eine bestimmte Menge Wasser, deren Wärmekapazität genau so groß ist wie die der wärmeaufnehmenden Teile. Will man den Wasserwert errechnen, so benutzt man die folgenden Werte der spezifischen Wärmen bei Zimmertemperatur:

Glas	0,190 (Thüringer Glas)
Messing	0,091 (60% Kupfer, 40% Zink)
Silber	0,056
Kupfer	0,091
Nickel	0,106
Quecksilber	0,033
Paraffinöl	0,496
Glas + Quecksilber	0,46 (Thermometergefäß, auf ccm gerechnet)

Hat man z. B. ein Silbercalorimeter mit einem Glasrührer und einem Beckmannthermometer, so rechnet man wie folgt: Die Masse des Calorimetergefäßes mit 206 g wird voll in Rechnung gestellt; vom Beckmannthermometer tauchten 5,8 ccm ein, wie durch die Wasserverdrängung in einem Meßzylinder festgestellt wurde; der Glasrührer tauchte mit $\frac{2}{3}$ seiner Länge ein, das Gewicht dieser Glasmasse möge 13,6 g betragen. Im ganzen betrug die Wasserfüllung 250,0 ccm:

Silber	206 · 0,056	11,53
Thermometer . .	5,8 · 0,460	2,67
Glas	13,6 · 0,190	2,58
Wasser	250,0 · 1,000	250,00

$$\text{Wasserwert} = 266,78 \text{ g Wasser}$$

Der Calorimeterdeckel wird nicht in Rechnung gestellt, er besteht aus schlecht wärmeleitendem Material. Besteht das Calorimeter aus einem Dewargefäß, so setzt man von dessen Gesamtgewicht nur zu etwa 0,3 in Rechnung, weil lediglich der innere Mantel, soweit er von der Füllung benetzt wird, an der Wärmeaufnahme teilnimmt. Man kann den Wasserwert eines Calorimeters natürlich auch dadurch bestimmen, daß man in ihm einen Vorgang von bekannter Wärmetönung mißt und die Differenz gegen die Theorie sozusagen als Blindwert benutzt.

Am genauesten ist die elektrische Eichung: Man schickt durch eine mit Quecksilber gefüllte Glasspirale einen Strom von bekannter Stärke über eine gemessene Zeit und vergleicht die gefundene Erwärmung mit der berechneten.

Eine derartige Anordnung zeigt Abb. 240. Der Quecksilberwiderstand ist aus einer 1 m langen Thermometercapillare hergestellt, als Zuleitungen sind Platindrähte eingeschmolzen. In die seitlichen Ansätze, die mit etwas Quecksilber gefüllt sind, tauchen Kupferdrähte ein, die mit Siegelack befestigt werden.

Das eintauchende Volumen wird durch Wasserverdrängung bestimmt und, mit dem Faktor 0,46 multipliziert, in Rechnung gestellt.

Die Strommenge wird mit einem Amperemeter im Hauptstrom gemessen, im Nebenschluß liegt an den Enden des Quecksilberwiderstandes ein Voltmeter. Das Amperemeter zeigt die Gesamtstrommenge an, so daß die durch das Voltmeter fließende abgezogen werden muß. Wenn w_1 der Widerstand des Quecksilbers ist, w_2 der des Voltmeters, so muß die im Amperemeter gemessene Stromstärke mit $\frac{w_1}{w_1 + w_2}$ multipliziert werden. Der Widerstand des Quecksilberfadens wird wie üblich gemessen. Wenn z. B. 450 Sekunden lang ein Strom von 0,468 Ampere und 14,05 Volt durchgeflossen ist, so sind dies 2959 Wattsekunden, mit dem Wärmeäquivalent von 4,184 dividiert und mit dem

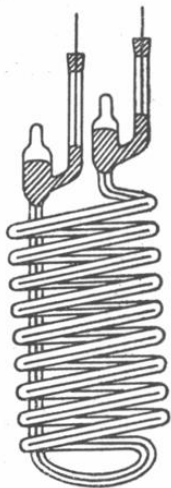


Abb. 240. Quecksilberwiderstand zur elektrothermischen Wasserwertbestimmung

Widerstandsfaktor $\frac{w_1}{w_1 + w_2} = 0,994$ (beispielshalber) multipliziert, folgt: 702,9. Die gemessene Temperaturerhöhung (unter Berücksichtigung des Wärmeaustausches gegen die Umgebung) betrug 1,551°, dividiert man 702,9 : 1,551 = 453,2, so erhält man den Wasserwert + Zubehör zu 453,2 g. Die Wasserfüllung betrug 502 g, Thermometer und Heizwiderstand tauchten zusammen mit 15,4 ccm ein, der Rührer mit 3,2 g. Es sind also noch abzuziehen: 15,4 · 0,46 = 7,1 g und 3,2 · 0,19 = 0,6 g. Insgesamt also 502 + 7,1 + 0,6 = 509,7 g, der Wasserwert des Gefäßes beträgt also 56,5 g.

Solche Wasserwertbestimmungen sind vor allem dann wichtig, wenn man die spezifische Wärme der Calorimeterflüssigkeit nicht genau kennt.

Für nicht besonders genaue Messungen kann man aber auch die spezifische Wärme einer beliebigen Lösung mit Hilfe einer sog. Calorifere bestimmen. Die Calorifere ist ein Thermometer mit sehr großer Quecksilbermasse, dessen Stiel z. B. eine Marke bei 80° und eine bei 20° besitzt. Man erwärmt die Calorifere etwas über 80°, läßt die Temperatur freiwillig absinken und bringt in dem Augenblick in das Calorimeter ein, wenn gerade 80° erreicht sind. Hebt man es wieder heraus, wenn der Quecksilberfaden auf 20° steht, so hat das Calorimeter eine ganz bestimmte Wärmemenge zugeführt bekommen, die folgendermaßen errechnet werden kann:

Das Calorimeter mag mit der Wassermenge W gefüllt sein, w sei der Wasserwert des Calorimeters, der entweder errechnet oder elektrisch bestimmt wurde. Die Temperaturerhöhung soll Δ betragen. Dann wurde von der Calorifere die Wärmemenge $q = (W + w) \Delta$ eingeführt, aufgenommen worden ist sie natürlich vom Calorimeter, dem Zubehör und der Füllung. Wiederholt man jetzt den Prozeß statt mit Wasser mit der Flüssigkeit, deren spezifische Wärme bestimmt werden soll, und findet man dabei eine Temperaturerhöhung Δ_1 , während die Flüssigkeitsmenge W_1 betrug, so gilt offenbar, wenn c die spezifische Wärme der Flüssigkeit ist, weil wieder die gleiche Wärmemenge q eingeführt wurde:

$$q = (W_1 \cdot c + W) \Delta_1.$$

Daraus ergibt sich für c :

$$c = \frac{W \Delta + w (\Delta - \Delta_1)}{W_1 \Delta_1},$$

es fällt also q heraus, so daß man die Wärmemenge, welche die Calorifere zuführt, nicht absolut zu bestimmen braucht.

Die Wärmekapazität der Calorifere ist indessen den Verhältnissen angenähert anzupassen, so soll die Calorimeterflüssigkeit im Zeitpunkt des Heraushebens nur wenig kälter sein als die Calorifere, also etwa 18° .

Will man eine Temperaturerhöhung von etwa 1° erreichen, so rechnet man wie folgt: Die Wassermenge betrage 500 ccm, es sind also 500 cal nötig. Da die Calorifere sich um 60° abkühlt, muß sie eine Wärmekapazität von $500:60 = 8,3$ cal besitzen. Rechnet man mit der spezifischen Wärme Quecksilber + Glas = 0,46, so muß der Inhalt also $\frac{8,3}{0,46} =$ etwa 18 ccm betragen.

b) Calorimetrische Messungen

Das am meisten gebrauchte *Ostwald'sche* Calorimeter besteht aus einem durch mehrere Luftmäntel isolierten, 500 ccm fassenden, innen vergoldeten Silbergefäß. Es steht auf einem Hartgummifuß und ist von zwei vernickelten Schutzzylindern umgeben, die ihrerseits in einem mit Filz isolierten, doppelwandigen Wasserbad stehen (Abb. 241, rechts). Soll z. B. die Wärmetönung bestimmt werden, die beim Vermischen zweier Flüssigkeiten oder Lösungen auftritt, so füllt man die eine der beiden in das Calorimeter, die andere in das Mischgefäß (Abb. 241, links), einen Erlenmeyerkolben mit isolierendem Handgriff. Ist Wärmeaustausch eingetreten, so gibt man den Inhalt des Mischgefäßes in einem Zuge zur Calorimeterflüssigkeit.

Die eigentliche Messung erfordert eine sorgfältige Berücksichtigung des Wärmeaustausches mit der Umgebung während der Messung, da die Wärmeisolierung niemals vollkommen ist. Man stellt vor, während und nach der Umsetzung den Gang des Thermometers je 30 Sekunden fest. Als Vorperiode bezeichnet man die Zeit bis zur Umsetzung, mit regelmäßigen Temperaturänderungen, als Hauptperiode die Zeit während der Reaktion, als Nachperiode die während des wiederum regelmäßigen Temperaturabfalles verstreichende Zeit.

Man beobachtet z. B., daß nach annähernd stattgefundenem Temperaturausgleich das Thermometer wie folgt abwärts geht:

$2,173^{\circ}$, $2,170^{\circ}$, $2,168^{\circ}$, $2,165^{\circ}$, $2,163^{\circ}$, $2,161^{\circ}$ (Vorperiode)

In 30 Sekunden ist also ein durchschnittlicher Temperaturrückgang von $0,002^{\circ}$ zu verzeichnen. Jetzt gibt man die Flüssigkeit aus dem Mischgefäß zu und findet:

— $6,464^{\circ}$, $6,471^{\circ}$, $6,468^{\circ}$, $6,462^{\circ}$, $6,442^{\circ}$, $6,430^{\circ}$, $6,420^{\circ}$ — (Hauptperiode)

$6,406^{\circ}$, $6,396^{\circ}$, $6,386^{\circ}$ (Nachperiode)

Während der Hauptperiode stieg und fiel das Thermometer unregelmäßig, während der Nachperiode um je $0,010^{\circ}$ in 30 Sekunden. Man nimmt an, daß der Temperatenausgleich mit der Umgebung bis zur Mitte der Hauptperiode



Abb. 241. Calorimeter nach Ostwald

im Tempo der Vorperiode ($0,002^{\circ}$ je 30 Sekunden), von da an aber im Tempo der Nachperiode stattgefunden hat ($0,010^{\circ}$ je 30 Sekunden). Zwischen Vor- und Haupt- und Nachperiode ist je eine Ablesung ausgefallen, es sind also insgesamt 9 Halbminuten während dieser Zeit verstrichen. Würde die Vorperiode ungestört weiterverfolgt worden sein, so müßte die Temperatur in der Mitte der Hauptperiode $2,161^{\circ} - \frac{9}{4} \cdot 0,002^{\circ} = 2,154^{\circ}$ betragen haben. Zu Beginn der Nachperiode war die Temperatur $6,406^{\circ}$, sie müßte zur Mitte der Hauptperiode, falls keine sonstigen Störungen vorhanden gewesen wären, um $\frac{9}{4} \cdot 0,010^{\circ}$, also um $0,022^{\circ}$ höher gewesen sein, das ist $6,428^{\circ}$. Die Differenz zwischen $6,428^{\circ}$ und $2,154^{\circ}$, $4,275^{\circ}$ entspricht also der wahren Temperaturerhöhung. Mit dem oben (S. 702) errechneten Wasserwert von 56,5 g ergibt sich eine Calorienzahl von 241,5 für die angenommene Bestimmung.

Diese Berechnungsmethode ist indessen noch sehr ungenau und führt zu Fehlern von einigen Prozenten. Das exaktere Verfahren wird folgendermaßen vorgenommen (*Ostwald-Luther*, Handbuch, 5. Aufl., S. 424):

In der Vorperiode wird 9 Minuten lang jede Minute abgelesen, genau zu Beginn der 11. Minute wird die Reaktion in Gang gebracht, zu Beginn der 12. Minute wird wieder mit den Ablesungen begonnen.

Vorperiode	Hauptperiode	Nachperiode
1. 18,042	11. —	20. 21,996
2. 18,057	12. 19,8	21. 21,970
3. 18,073	13. 21,0	22. 21,943
4. 18,088	14. 21,7	23. 21,917
5. 18,102	15. 21,9	24. 21,891
6. 18,118	16. 22,01	25. 21,865
7. 18,131	17. 22,04	26. 21,839
8. 18,145	18. 22,04	27. 21,812
9. 18,160	19. 22,018	28. 21,786
10. 18,173		29. 21,760
		30. 21,735
		31. 21,710

Während der Vorperiode betrug der mittlere Temperaturanstieg je Minute $0,0146^{\circ}$. Daraus folgt für die Temperatur bei Reaktionsbeginn (11): $18,188^{\circ}$. Die mittlere Temperatur während der Vorperiode betrug $18,107^{\circ}$. Die Nachperiode begann von der 19. Minute ab, denn von diesem Zeitpunkt an ist der Temperaturrückgang je Minute praktisch konstant. Während der letzten 10 Minuten war der mittlere Temperaturrückgang $0,0260^{\circ}$ je Minute, und die mittlere Temperatur betrug $21,840^{\circ}$. Von $21,840^{\circ}$ bis $18,107^{\circ}$, also von der mittleren Temperatur der Vorperiode bis zur mittleren Temperatur der Nachperiode, innerhalb von $3,733^{\circ}$, hat sich der mittlere Wärmeaustausch um $0,0146 - (-0,0260) = 0,0406^{\circ}$ geändert, innerhalb von 1° würde die Änderung $\frac{0,0406}{3,733} = 0,0109^{\circ}$ betragen. Nun kann man mittels dieses Abkühlungsfaktors sowohl aus der Vor- wie aus der Nachperiode diejenige Temperatur berechnen, bei der kein Wärmeaustausch mit der Umgebung stattfinden würde, wenn man die mittlere Vor- und Nachperiodentemperatur um den Quotienten aus mittlerer Temperaturänderung und Abkühlungsfaktor vermehrt bzw. vermindert:

$$18,107 + \frac{0,0146}{0,0109} = 21,840, \text{ vermindert um } \frac{0,0260}{0,0109} : 19,45^{\circ}.$$

Für eine beliebige andere Temperatur t berechnet sich der Wärmeaustausch je Minute zu

$$(19,45 - t) \cdot 0,0109^0, \text{ abgerundet } (19,45 - t) \cdot 0,011. \quad (1)$$

Mit dieser Formel berechnet man, vom Reaktionsbeginn bis zum Konstantwerden des Wärmeaustausches, nunmehr den auf die Wechselwirkung mit der Umgebung entfallenden Temperaturverlust oder Gewinn. Z. B. war die mittlere Temperatur während der 11. Minute $\frac{18,19 + 19,8}{2} = 19,0^0$. Der Wärmeaustausch betrug nach Gleichung (1) $(19,45 - 19,0) \cdot 0,011^0 = 0,005^0$; hätte kein Wärmeaustausch stattgefunden, so würde die Temperatur zu Beginn der 12. Minute nicht $19,8^0$, sondern $19,795^0$ gewesen sein. Man errechnet analog Gewinn oder Verlust für die übrigen Minuten der Hauptperiode und findet so:

Zeit	Mittl. Temp.	Wärmeaustausch
11	19,0	+ 0,45 · 0,0109
12	20,4	— 1,0 · 0,0109
13	21,4	— 2,0 · 0,0109
14	21,8	— 2,4 · 0,0109
15	21,95	— 2,5 · 0,0109
16	22,02	— 2,57 · 0,0109
17	22,04	— 2,59 · 0,0109
18	22,03	— 2,58 · 0,0109
19	22,01	— 2,56 · 0,0109
20	21,98	— 2,53 · 0,0109
		$E = -20,3 \cdot 0,0109$
		$= 0,221^0$

Danach war also am Ende der 20. Minute die Temperatur um $E = 0,221^0$ niedriger, als sie es ohne Wärmeaustausch gewesen wäre, einzusetzen sind daher $22,191^0$, nämlich $21,970 + 0,221^0$. Die Wärmetönung der Reaktion ergibt sich danach zu

$$22,191 - 18,188 = 4,003^0.$$

Bei dieser Berechnungsart wird vorausgesetzt, daß die je Zeitelement ausgetauschte Wärmemenge $\frac{dt}{d\tau}$ dem Abstand zwischen der Umgebungstemperatur und der jeweiligen Calorimetertemperatur proportional ist (*Newtonsches Abkühlungsgesetz*):

$$\frac{dt}{d\tau} = -a(t - t_0).$$

a ist dann die Temperaturänderung des Calorimeters in der Zeiteinheit bei 1^0 Temperaturdifferenz gegen die Umgebung (Abkühlungsfaktor). Zwischen zwei beliebigen Zeiten τ_1 und τ_2 der Vor- und Nachperiode ist

$$t' = -a \int_{\tau_1}^{\tau_2} (t - t_0) d\tau.$$

Bei der an sich geringen Genauigkeit der hier besprochenen calorimetrischen Methoden dürfte die Berechnungsart ausreichen. Für die Bestimmung der Verbrennungswärme sind unter Umständen noch weitere Verfeinerungen anzuwenden, unter anderem muß man dann auch den Einfluß der Rührung in Betracht ziehen, da durch die damit verbundene Reibung der Wärmeaustausch zum Teil verzögert, zum Teil scheinbar beschleunigt wird. Wir geben im folgenden noch einige Hinweise auf besondere Methoden.

c) Lösungswärme

Um eine möglichst kurze Dauer des Lösungsvorganges zu erreichen, wird die Substanz so fein wie möglich gepulvert und in das Gefäß (Abb. 242) eingewogen. Dieses hängt man in die Calorimeterflüssigkeit ein, setzt das Gewicht des eintauchenden Teiles in Rechnung, nicht aber den Schliffstöpsel, der herausgezogen wird. Zur Beschleunigung der Auflösung muß gut, aber gleichmäßig gerührt werden, bei zu lebhaftem, unruhigem Rühren kann der Gang des Wärmeaustausches gefährdet werden.

Die Lösungswärme ist abhängig vom Lösungsmittel, von der Temperatur und von der Konzentration (Verdünnungswärme). Sollen die Lösungswärmen verschiedener Stoffe miteinander verglichen werden, so ist dieser Umstand zu beachten.

Die Lösungswärme kann zur Bestimmung der Umwandlungswärme bei polymorphen Substanzen benutzt werden, die Umwandlungswärme muß einfach gleich der Differenz der Lösungswärmen sein.

Ferner braucht man die Lösungswärme, um Reaktionswärmen in Lösungen auf reine Substanzen umzurechnen.

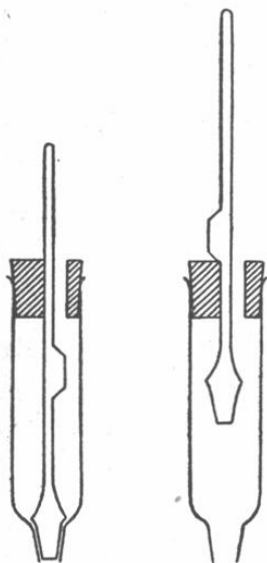


Abb. 242. Wägerohr zur Bestimmung der Lösungswärme

d) Neutralisationswärme

Da man meist mit Lösungen beider Komponenten arbeiten wird, ist diese Bestimmung prinzipiell besonders einfach. Ist der basische Anteil in geringerer Menge vorhanden, so muß man die Luftkohensäure ausschließen, im umgekehrten Fall, wenn Basenüberschuß vorhanden ist, würde die kleine Wärmetönung einer in der Zeiteinheit konstanten Kohlensäureabsorption mit dem durch die Vor- und Nachperiode ermittelten Wärmeaustausch eliminiert werden.

Arbeitet man zur Zurückdrängung der Hydrolyse mit Alkohol-Wassergemischen, so leitet man über das Calorimeter einen Gasstrom, der Alkohol- und Wasserdampf im gleichen Verhältnis enthält, um eine zu starke Verdunstung hintanzuhalten. Eine geringe, regelmäßige Verdunstung, soweit sie nicht zu merklichen Konzentrationsänderungen führt, kann in Kauf genommen werden, weil sich die dabei auftretende negative Wärme bei der Berechnung wieder heraushebt.

e) Schmelzwärme

Das Prinzip der exakten Methode besteht darin, einmal die spezifische Wärme der festen Substanz, dann die der geschmolzenen und schließlich die Erstarrungswärme zu messen. Die Methode ist sehr umständlich, wie aus dem folgenden hervorgeht:

1. Versuch: Man erhitzt die Probe, die sich in einem Gefäß von geringer Wärmekapazität (Platin, Silber) befindet, bis kurz unter den Schmelzpunkt, bringt sie ohne Wärmeverlust in das Calorimeter und ermittelt die Wärmemenge, welche bis zum Temperatúrausgleich übergeht. Das Verfahren ähnelt also in etwas dem bei der Calorifere beschriebenen, nur ist das System Substanz + Substanzgefäß hier selbst die Calorifere. Zum Erhitzen bis auf eine bestimmte

konstante Temperatur dient ein Dampfmantel. Die spezifische Wärme folgt dann aus der Gleichung

$$\gamma = \frac{K(t_b - t_a)}{m(t_m - t_b)}.$$

Darin ist K die Wärmekapazität von Calorimeter + Zubehör, m das Gewicht der Substanz, t_a und t_b sind Anfangs- und Endtemperatur, auf die die Substanz erhitzt wurde. Da die Genauigkeit vom Quotienten $\frac{t_b - t_a}{t_m - t_b}$ abhängt, ist die nötige Genauigkeit der Temperaturbestimmung bei t_m um so viel geringer, je größer die Differenz $(t_m - t_b)$ ist. Man wird also bei tiefschmelzenden Substanzen mit größerer Genauigkeit arbeiten müssen als bei höherschmelzenden. Wenn z. B. $t_m - t_b = 80^\circ$ ist, $t_b - t_a$ dagegen 1° , so genügt es, wenn t_m auf $\pm 0,08^\circ$ stimmt.

Oft wird man bei organischen Substanzen diese ohne weiteres in die Calorimeterflüssigkeit (Wasser) einbringen können. In diesem Falle pulvert man natürlich nicht, sondern man verwendet kompakte, etwa aus der Schmelze erstarrte Stücke. Wenn man mit einem Silbergefäß arbeiten muß, wird man unter Umständen noch eine Hilfsflüssigkeit brauchen, in die man die Substanz einbettet, um eine bessere Wärmeübertragung zu gewährleisten, deren Wärmekapazität allerdings wieder in Rechnung gestellt werden muß.

2. Versuch: Man erhitzt die Probe einige Grade über den Schmelzpunkt und läßt wieder bis zum Temperatenausgleich abkühlen.

3. Versuch: Man erhitzt noch weiter über den Schmelzpunkt und verfährt im übrigen wie oben.

Der Schmelzpunkt möge 45° gewesen sein. Beim Versuch 2 wurde bis auf 50° vorerhitzt, bei 3 bis auf 75° . Dann errechnet sich die spezifische Wärme γ_1 der Schmelze aus der Differenz der bei 2 und 3 übergeführten Wärmemengen und aus der Temperaturdifferenz von 25° nach einer der unter 1 angegebenen, vollkommen entsprechenden Formel. Beim Versuch 2 war die Endtemperatur des Calorimeters 20° , die je Gramm Substanz bei 2 übergeführte Wärmemenge sei q ; c_1 und c_2 seien die spezifischen Wärmen von fester und geschmolzener Substanz. Dann setzt sich die Wärmebilanz des eigentlichen Kernversuches 2 offenbar wie folgt zusammen: Von 50 bis 45° wurde eine Wärmemenge eingeführt, die von der Substanzmenge a , von der spezifischen Wärme der Schmelze c_2 und von der Temperaturdifferenz $50 - 45 = 5^\circ$ abhängt, sie sei

$$P_2 = 5 \cdot c_2 \cdot a.$$

Bei 45° , also bei der Erstarrung, wurde die Wärmemenge $\lambda \cdot a$ eingeführt, wenn λ die Schmelzwärme ist. Zwischen 45 und 20° wurde die Wärmemenge

$$P_1 = 25 \cdot c \cdot a$$

eingeführt, die genau wie oben aus der spezifischen Wärme c_1 und der Temperaturdifferenz $45 - 20 = 25^\circ$ folgt. Damit ist offenbar $q = \lambda a - (P_1 + P_2)$ oder

$$\lambda = \frac{1}{a} [q - (P_1 + P_2)].$$

Dabei ist nicht berücksichtigt worden, ob die Erstarrung tatsächlich beim F. 25° stattfand oder ob eine Unterkühlung eingetreten war. Man muß also, wenn es sich um leicht unterkühlbare Stoffe handelt, unter Umständen die Erstarrung künstlich einleiten, weil man sonst mit falschen spezifischen Wärmen rechnet.

Hat man es mit leicht unterkühlbaren Substanzen zu tun, so wird das Verfahren sehr einfach, falls man bis zur Calorimetertemperatur unterkühlen kann. Dann findet man nach dem Animpfen sofort die Erstarrungswärme, diese ist allerdings etwas kleiner als die Schmelzwärme, und zwar um $\Delta(c_2 - c_1)$, wenn Δ die Temperaturdifferenz zwischen Schmelzpunkt und Calorimetertemperatur ist.

Genauer verfährt man daher wie folgt: Man unterkühlt nicht bis zur Calorimetertemperatur, sondern in einem geeigneten Bad nur bis einige Zehntelgrade unter den Schmelzpunkt, wie oben bei der exakten Methode angegeben, läßt dann im Calorimeter erstarren und bis zum Temperatenausgleich abkühlen. Einen zweiten Versuch stellt man mit der festen Substanz an, die im gleichen Bad auf die gleiche Temperatur, einige Zehntelgrade unterhalb des Schmelzpunktes, erhitzt worden ist.

Aus der Differenz der in beiden Fällen eingeführten Wärmemengen erhält man dann, durch Division mit der Substanzmenge, falls diese beidemale die gleiche war, unmittelbar die Erstarrungswärme, die offenbar der Schmelzwärme selbst um so näher kommen muß, je näher am Schmelzpunkt man die Erstarrung einleiten kann.

Die Kenntnis der Schmelzwärme ist unter anderem nötig, wenn man aus den Verbrennungswärmen flüssiger und fester Stoffe Schlüsse auf den Energieinhalt ziehen will.

Die Ausführung von calorimetrischen Messungen mit sehr kleinen Mengen ist schwierig, man kann dann wegen der zu hohen Wärmekapazität nicht mehr mit den bequemen Beckmannthermometern arbeiten, sondern muß zu Thermoelementen übergehen.

IX. Die optische Refraktion

Die Kenntnis der Lichtbrechung ist aus folgenden Gründen bedeutungsvoll: Zunächst ist der Brechungsindex oder der Brechungsexponent, nämlich das nach *Snellius* konstante Verhältnis $\sin \alpha : \sin \beta$, worin α und β Einfallswinkel und Austrittswinkel eines Lichtstrahles beim Übergang von einem optisch dünneren nach einem dichteren Medium sind, für eine bestimmte Wellenlänge eine zur Kennzeichnung von Substanzen ebenso brauchbare Größe wie etwa die Dichte. Noch wichtiger ist aber die Verknüpfung des Brechungsexponenten n mit der Dichte, wofür anfangs der ältere, von *Newton* herrührende Ausdruck $\frac{n^2 - 1}{d}$, heute nur noch die von *H. A. Lorentz* und *L. Lorenz* stammende *Lorentz-Lorenzsche Formel*

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{d} = \text{Const.}$$

verwendet wird.

Darin ist n der Brechungsindex und d die Dichte, beide bei derselben, aber im übrigen beliebigen Temperatur gemessen. Der Zahlenwert des Ausdruckes heißt das spezifische Brechungsvermögen, wobei n gegen Luft gerechnet wird und d auf Wasser von Normalbedingungen bezogen ist. Das spezifische Brechungsvermögen ist im Unterschied zum Brechungsexponenten für Licht von bestimmter Wellenlänge temperaturunabhängig, ebenso druckunabhängig und für beliebige Aggregatzustände gültig; es steht in Beziehung zur Gleichung von *Clausius-Mosotti*, welche die Dielektrizitätskonstante K mit dem wahren Volumen der Moleküle und der Dichte verknüpft:

$$u = \frac{K - 1}{K + 2}.$$

u ist hierin der Bruchteil des von den Molekülen wirklich erfüllten Raumes im Verhältnis zum Gesamtvolumen, $\frac{u}{d}$ würde also das wahre spezifische Volumen sein, das ist der von den Molekülen eines Grammes Substanz wirklich erfüllte Raum. Weil nun ferner die elektromagnetische Lichttheorie die Beziehung $K = N^2$ liefert, worin N der Brechungskoeffizient für die betreffende elektrische Welle ist, folgt für das spezifische Volumen $v = \frac{u}{d}$:

$$v = \frac{N^2 - 1}{N^2 + 2} \cdot \frac{1}{d},$$

was nichts anderes ist als die spezifische Refraktion. Diese stellt danach ein Maß für das wirkliche Volumen der Moleküle dar und ist, ebenso wie das Molekularvolumen aus den Atomvolumina, seinerseits aus den Atomrefraktionen additiv zu errechnen.

Der hundertfache Betrag der spezifischen Refraktion wird Σ genannt, das Produkt aus Molekulargewicht und spezifischer Refraktion, früher viel benutzt, heißt Molekularrefraktion.

Wegen der Temperaturabhängigkeit und der Abhängigkeit von der Wellenlänge gibt man den Brechungsexponenten mit zwei Indizes an: n_D^{20} bedeutet: gemessen bei 20° mit der Natriumlinie D . Außer mit Natriumlicht wird n ferner üblicherweise mit den Linien α , β und γ des Wasserstoffspektrums und mit der

Heliumlinie D_3 bestimmt. Die Differenz $\left[\frac{n_\gamma^2 - 1}{n_\gamma^2 + 2} - \frac{n_\alpha^2 - 1}{n_\alpha^2 + 2} \right] \frac{1}{d}$ heißt spezifische Dispersion, ihr hundertfacher Wert $\Sigma_\alpha - \Sigma_\gamma$ ist natürlich seinerseits temperaturunabhängig und wird neben Σ_D vielfach verwendet.

Der Brechungsexponent selbst spielt auch bei der Bestimmung des Dipolmomentes eine bedeutsame Rolle (vgl. S. 744).

a) Ermittlung des Brechungsexponenten für Flüssigkeiten

Bekanntlich bestimmt man den Brechungsexponenten durch Messung des Totalreflexionswinkels gegen Luft. Bei Flüssigkeiten beobachtet man aus praktischen Gründen nicht gegen Luft, sondern gegen ein Glasprisma von bekanntem Brechungskoeffizienten und mißt nicht den Totalreflexionswinkel, sondern bestimmt den größten Winkel, unter dem Licht aus der Flüssigkeit in das Prisma einzutreten vermag, die sogenannte streifende Incidenz.

Das Refraktometer von *Pulfrich* (Abb. 243) besteht aus den Lichtquellen N und G , dem Prisma und der darüberliegenden Flüssigkeitskammer E , dem Teilkreis und dem mit diesem bei älteren und neueren Typen verschieden gekuppelten Beobachtungsfernrohr mit Fadenkreuz im Okular. Die Wirkungsweise ergibt sich aus der schematischen Abb. 244. In die Flüssigkeit eingestrahktes Licht vermag je nach der Fortpflanzungsrichtung unter verschiedenem Winkel nach dem Prisma N einzutreten, es gibt aber einen größten Winkel e , der von solchen Strahlen herrührt, die fast parallel der Prismenfläche streifen, er ist offenbar identisch mit dem Totalreflexionswinkel beim umgekehrten Übertritt des Lichtes, aus dem Prisma in die Flüssigkeit.

An der Grenzfläche gegen Luft werden die eingetretenen Strahlen wiederum gebrochen, es kann jetzt nur Licht unter dem maximalen Winkel $90 - e$ aus-treten, richtet man das Fernrohr auf die Prismenfläche, so ist das Gesichtsfeld in einen dunklen und einen hellen Teil mit scharfer Trennlinie zerlegt, die Messung besteht im Einstellen des Fadenkreuzes auf diese Trennlinie. Für den Brechungs-koeffizienten folgt dann

$$n = \sqrt{N^2 - \sin^2 e},$$

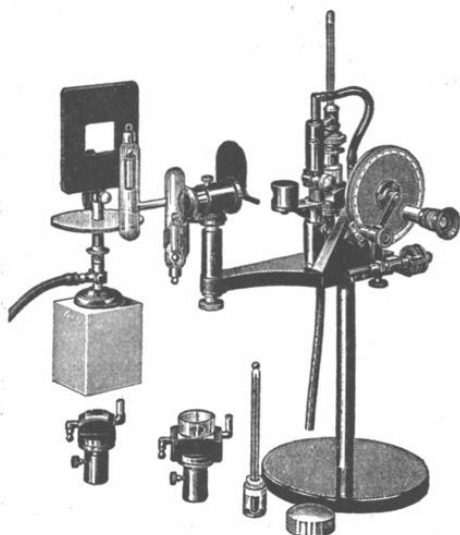


Abb. 243. Refraktometer nach Pulfrich

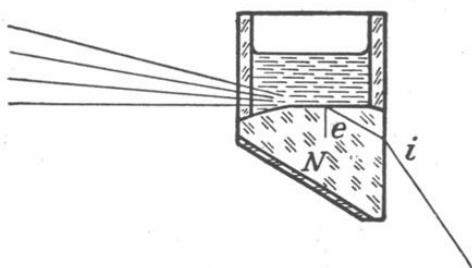


Abb. 244. Strahlengang im Refraktometer

worin N der Brechungskoeffizient des Prismas gegen Vakuum ist. Wir verzichten auf die einfache Ableitung der Formel, übrigens werden dem Instrument Tabellen beigegeben, aus denen man n unmittelbar abliest.

Das Prisma ist mit einer Heizvorrichtung versehen, die wir nicht im einzelnen beschreiben. Man kann also nicht nur an Flüssigkeiten, sondern auch an Schmelzen messen, nur muß, wenn die spezifische Refraktion gewünscht wird, dann auch die Dichte bei der gleichen Temperatur bestimmt werden, und es ändert sich der Brechungskoeffizient des Prismas. Der Materialbedarf ist sehr gering, da nur eine dünne Schicht der Flüssigkeit die Prismenfläche zu bedecken braucht, die Meßgenauigkeit gibt noch die fünfte Dezimalstelle her, der Meßbereich beträgt $n_D^{20} = 1,30$ bis $1,70$, mit Zwischenflüssigkeiten bis $1,90$.

Um eine Stelle weniger genau ist das sehr bequeme, für Tageslicht bestimmte, ebenfalls heizbare Refraktometer von *Abbe*, mit noch geringerem Materialbedarf, da ein Flüssigkeitsfilm zwischen zwei Prismen verwendet wird. Die vom Tageslicht bewirkte Dispersion wird mit einem zugehörigen Quarzkomparator aufgehoben.

Recht genaue Messungen liefert das Eintauchrefraktometer von *Pulfrich*. Wie der Name sagt, taucht bei diesem Instrument das Prisma direkt in die zu untersuchende Flüssigkeit ein, der Winkel α wird aus der vor einer festen Skala erscheinenden Trennungslinie hell-dunkel ermittelt. Für verschiedene Meßbereiche dienen auswechselbare Prismen, der gesamte Umfang ist jedoch kleiner als bei den beiden ersten Modellen: $1,325-1,492$. Zum Messen an kleinen Flüssigkeitsmengen ist eine Hilfseinrichtung vorgesehen. Man beobachtet im Tageslicht. Das Instrument eignet sich besonders für physiologisch-chemische Arbeiten.

Einzelheiten über die Bedienung, die Justierung usw. findet man in den von wissenschaftlichen Fachleuten abgefaßten, zu den Refraktometern gehörigen Druckschriften der Firma *Zeiss*. Als Lichtquelle für die Natrium-D-

Linie dient entweder der ältere, etwas unbequeme Natriumbrenner (Abb. 243, links oben) oder die Osram-Natriumkleinlampe mit großer Helligkeit, sowohl für Gleichstrom wie Wechselstrom, bei Vorschaltwiderständen von $70\ \Omega$ für 110, oder $155\ \Omega$ für 220 Volt. Die Lampe enthält zwar eine Edelgasfüllung, deren Spektrum bei der Zündung zunächst vorherrscht, nach kurzer Zeit aber von der durch Natriumdampf emittierten, streng monochromatischen Strahlung vollkommen verdeckt wird. Während bei Natriumbrennern unter Umständen noch Filter nötig sind, erübrigt sich das völlig für die Natriumlampe (vgl. S. 738).

Die Wasserstofflinienquelle ist ein Geisslersches Rohr, zu dessen Anregung bekanntlich Funkeninduktor und Akkumulatorenstrom gebraucht werden. Mit Kondensor und Ablenkungsprisma vermag man die Linien zu trennen und gleichzeitig schnell zwischen Natrium- und Wasserstofflicht zu wechseln, ohne daß ein Umbau nötig wäre. Man kann also an eine n_D -Bestimmung bei gleicher Temperatur sofort die Dispersionsmessung anschließen.

Wenn bei Raumtemperatur gearbeitet wird, ist eine besondere Temperaturmessung entbehrlich, falls Pyknometer und Refraktometer am gleichen Ort gefüllt werden, doch dürfen die möglichen Differenzen nicht mehr als $\pm 1^\circ$ betragen.

Wegen der Unabhängigkeit der spezifischen Refraktion vom Aggregatzustand kann man an sich auch bei festen Substanzen messen. *Le Blanc* [Z. physik. Chem. 10, 433 (1892)] zeigte, daß sich der Brechungsindex im Refraktometer nach einer Art Schwebemethode bestimmen läßt: Man suspendiert die feste Substanz in einem optisch spezifisch leichteren, also schwächer brechenden Mittel, wobei die Trennungslinie hell-dunkel unscharf erscheint. In dem Maße wie man ein spezifisch schwereres, stärker brechendes Mittel beimischt, wird die Grenze schärfer, um bei Gleichheit der Brechungsexponenten von fester Substanz und Flüssigkeitsgemisch das Schärfemaximum zu erreichen.

b) Konstitutive Abhängigkeit der Refraktion

Aus der Additivität der spezifischen Refraktion folgt, daß man die Messung des Brechungsindex auch zu Gehaltsbestimmungen an Lösungen, insbesondere an wässrigen, verwenden kann. Der vom Lösungsmittel zur Gesamtrefraktion beigesteuerte Betrag bleibt ja konstant, die beobachteten Änderungen rühren nur vom gelösten Stoff her. So lassen sich z. B. Normallösungen recht genau statt durch eine Dichtemessung mit dem Refraktometer auf ihre Konzentration untersuchen.

Grundsätzlich läßt sich ferner in einem Gemisch zweier Substanzen a und b Σ_a errechnen, wenn Σ_b und die prozentuale Zusammensetzung bekannt sind; sind Σ_a und Σ_b beide bekannt, so ist die Ausrechnung der Zusammensetzung zwar möglich, aber ungenau, doch läßt sie sich durch Vergleich der Brechungskoeffizienten mit dem von durch Abwägen hergestellten Mischungen bekannten Gehaltes ermitteln. Von diesem Verfahren wird zur Beurteilung des Erfolges von Reinigungsoperationen (fraktionierte Destillation) Gebrauch gemacht.

Aus dem Brechungskoeffizienten findet man, wie oben erläutert, Molekularrefraktion und Dispersion, bzw. die entsprechenden Σ -Werte. Über die Verwendung dieser Größen mag noch einiges gesagt werden.

Die Atomrefraktionen der am Aufbau der Kohlenstoffverbindungen hauptsächlich beteiligten Elemente C, H, O, N, Cl, Br und J lassen sich für diejenigen, die im Gaszustand meßbar sind, direkt bestimmen. Versucht man, aus diesen

Werten die Molekularrefraktionen der Verbindungen additiv zusammensetzen, so findet man in einigen Fällen eine bemerkenswert gute Übereinstimmung zwischen der Theorie und dem Experiment, also zwischen den errechneten und den direkt ermittelten Molekularrefraktionen. Weniger gut ist die Übereinstimmung, wenn Äthylen- oder Acetylenbindungen vorhanden sind, wenn Carbonylsauerstoff auftritt, überhaupt wenn ein Atom in konstitutiv verschiedener Weise Bindungen eingeht. Es ist also die Molekularrefraktion keine streng additive Eigenschaft der Atomrefraktionen, sondern sie ist außerdem konstitutiv bedingt. Am anschaulichsten wird diese Tatsache beim Vergleich von Isomeren, etwa von Dimethyläther und Acetaldehyd, die verschiedene Molekularrefraktionen haben, weil, wie angenommen wird, der verschiedene Bindungszustand des Sauerstoffes verschiedene wirkliche Molekularvolumina bedingt.

Um trotzdem die Molekularrefraktion additiv aus Atomrefraktionen zusammensetzen zu können, rechnet man nicht mit den an den freien Elementen bestimmten Werten, sondern man ermittelt konventionelle Größen und Korrekturglieder in folgender Weise:

Aus dem Vergleich von Homologen der aliphatischen Reihe folgt durch Subtraktion z. B. der Werte für Äthanol und Methanol eine konventionelle Atomrefraktion von $M_D = 4,598$ für die Methylengruppe CH_2 . In der gleichen Weise folgt die Atomrefraktion für Hydroxylsauerstoff etwa aus der Differenz Pentan-Amylalkohol zu 1,525, aus der Differenz Decan-Diisooamyläther ergibt sich $M_D = 1,643$ für Äthersauerstoff usw. Bei der Kohlenstoffdoppel- und -dreifachbindung hat man eine andere Bezeichnung gewählt; man nennt Inkrement den Betrag, um den man die errechnete Molekularrefraktion einer ungesättigten Verbindung für jede anwesende Doppelbindung vermehren muß, um zu dem richtigen Wert zu kommen. Das Inkrement der Doppelbindung ist für Natriumlicht $= 1,733$ und hat das Symbol $\overline{F}$ erhalten, die Acetylenbindung hat das Inkrement $\overline{F} = 2,398$. So errechnet sich aus den Werten der folgenden Tabelle für Benzol mit $C = 2,418$ und $H = 1,100$ für M_D zunächst rund 21,6, während die Beobachtung 25,92 liefert. Vermehrt man aber 21,6 um das Dreifache von $\overline{F}$, also um 5,2, so folgt 26,8 in besserer Übereinstimmung mit dem Experiment. Man sieht aus diesem Beispiel, daß das Benzolmolekül optisch sehr stark ungesättigt ist.

Um den Wert derartiger Rechnungen für Konstitutionsbestimmungen zu beleuchten, mag der klassische Fall des Acetessigesters dienen. Für die Ketoform, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$, wird folgende Rechnung aufgemacht:

$$\begin{array}{rcl} \text{C}_6 & = & 6 \cdot 2,418 = 14,508 \\ \text{H}_{10} & = & 10 \cdot 1,100 = 11,000 \\ \text{O}_2'' & = & 2 \cdot 2,211 = 4,422 \\ \text{O} < & = & 1 \cdot 1,643 = 1,643 \end{array}$$

$$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2''\text{O} <: M_D = 31,573$$

Entsprechend folgt für die Enolform $\text{CH}_3 \cdot \text{COH} \cdot \text{CH} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$:

$$\begin{array}{rcl} \text{C}_6 & = & 6 \cdot 2,418 = 14,508 \\ \text{H}_{10} & = & 10 \cdot 1,100 = 11,000 \\ \text{O}'' & = & 1 \cdot 2,211 = 2,211 \\ \text{O}' & = & 1 \cdot 1,525 = 1,525 \\ \overline{F}_1 & = & 1 \cdot 1,733 = 1,733 \end{array}$$

$$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}''\text{O}'\text{O} < \overline{F}_1: M_D = 32,620$$

Die Messung am Gleichgewichtsester ergibt $M_D = 32,00$. Dieser Wert liegt näher an dem für die Ketoform errechneten, was gut zu der gültigen Vorstellung

stimmt, daß man es mit einem Gemisch von viel Ketoform mit wenig Enolform zu tun hat.

Für derartige vergleichende Betrachtungen eignen sich nach *v. Auwers* und *Eisenlohr* [Ber. dtsch. chem. Ges. **43**, 809 (1910)] besser noch als die Atomrefraktionen die spezifischen, bzw. um zu einfachen Zahlen zu kommen, die oben schon erwähnten Σ -Werte.

Die fortgesetzte Sammlung von Tatsachenmaterial führte dann zur Aufdeckung neuerer, feinerer Abweichungen von der Additivität. Besonders bei Stoffen mit konjugierten, gekreuzten und gehäuften Doppelbindungen zeigte es sich, daß die ursprünglichen Inkremente nicht zur Darstellung der wahren Verhältnisse ausreichen, man bezeichnet die Überschußbeträge als Exaltationen. Die Exaltation E im Σ -Maßsystem macht z. B. für zwei konjugierte Äthylenbindungen $E\Sigma_D = 1,90$ aus. Es leuchtet ein, daß man bei Kenntnis dieser Umstände zwischen Konstitutionsformeln mit konjugierten oder isolierten Doppelbindungen auf optischem Wege entscheiden kann. Nicht weniger interessante Beziehungen ergeben sich beim Vergleich von o-, m- und p-Isomeren der Benzolreihe, indem hier der Substituent je nach seiner Stellung das konjugierte System der Benzoldoppelbindungen mehr oder weniger stört.

Wir müssen uns mit diesen Hinweisen begnügen und auf die folgende Literaturzusammenstellung hinweisen.

Landolt, Pogg. Ann. **123**, 595 (1864).

Lorentz, Wied. Ann. **9**, 641. *Lorenz*, ebenda **11**, 70 (1880).

Brühl, Z. physik. Chem. **7**, 140 (1891).

Conrady, Z. physik. Chem. **3**, 210 (1889).

Eisenlohr, Z. physik. Chem. **75**, 585 (1911).

Roth u. Eisenlohr, Refraktometrisches Hilfsbuch; Leipzig 1912.

v. Auwers, Zur spektrochemischen Praxis; Ber. dtsch. chem. Ges. **51**, 1128 (1918).

Löwe, Chemiker-Ztg. **45**, 25—27, 52—55 (1921), mit Literatursammlung.

Wagner, Tabellen zum Eintauch-Refraktometer; Sondershausen im Selbstverlag, 1928.
Zeiss, Das Refraktometer nach *Pulfrich*; Druckschrift Mess. 188; *Abbe*-Refraktometer, Mess. 172/VI.

Die wichtigsten Werte für organische Flüssigkeiten: Chemiker-Kalender.

X. Der Parachor

Seit *Kopp* ist bekannt, daß das Molekularvolumen der Kohlenstoffverbindungen sich in erster Annäherung aus den Atomvolumina additiv zusammensetzen läßt, und daß es außerdem von der Konstitution abhängt. *Sugden*, Chem. Soc. Lond. **125**, 1177 (1924) hat den empirisch ermittelten Ausdruck

$$P = \frac{M}{D - d} \cdot \gamma^{1/4}$$
 an Stelle des Molekularvolumens zur Charakterisierung vorgeschlagen

und ihm den Namen Parachor gegeben. M ist das Molekulargewicht, D die Dichte in flüssigem Zustand, d die Gasdichte und γ die Capillaritätskonstante (vgl. S. 680). Dichte und Capillaritätskonstante werden bei gleicher, aber im übrigen beliebiger Temperatur bestimmt, und da demnach d stets sehr klein gegen D ist, wird zur Berechnung $P = \frac{M}{D} \cdot \gamma^{1/4}$

gesetzt; mit anderen Worten, der Parachor ist nichts anderes als das alte Molekularvolumen, multipliziert mit der vierten Wurzel aus der Capillaritätskonstanten.

Der Parachor ist also eine ähnlich wie die Molekularrefraktion annähernd additive Eigenschaft. Man ermittelt, mehr oder weniger empirisch, Atompara-

chore und, in weiterer Analogie zu dem bei der Refraktion üblichen, Inkremente. Dabei liegen die Verhältnisse insofern etwas einfacher, als der Parachor nicht sowohl auf Atome als vielmehr auf Bindungstypen anspricht. Es gibt kein besonderes Inkrement für —C=C— bzw. >C=O -Doppelbindungen, >C=N -Bindungen usw., sondern lediglich ein einziges Doppelbindungsinkrement. In gleicher Weise gilt das Acetylenbindungsinkrement auch für die $\text{—C}\equiv\text{N}$ -Bindung. Die Konjugation der ungesättigten Bindungen hat auf den Parachor keinen Einfluß.

Sehr merkwürdig ist es im Vergleich zu dieser Unempfindlichkeit, daß der Parachor auf Ringbildungen anspricht, und zwar wiederum ohne Rücksicht auf die Natur der ringbildenden Atome, nur abhängig von der Zahl der Ringglieder, wobei nur 3-Ringe sich etwas inkonstant verhalten. Man ist beim Parachor dazu übergegangen, für alle drei Bindungsarten gesonderte Inkremente zu errechnen, so daß die eigentlichen Atomparachore bindungsfrei sind. Die folgende Tabelle gibt die heute benutzten Werte nach *Sippel*, s. u.; vgl. aber *Mumford* und *Phillips* [J. chem. Soc. (London) 1929, 2112].

C	4,8	Hydroxyl-O.	13,3
H	17,1	Ester-O	18,4
F	25,7	F	23,2
Cl	54,3	Fe	46,6
Br	68,0	3-Ring	16,7
J	91,0	4-Ring	11,6
N	12,5	5-Ring	8,5
O	20,0	6-Ring	6,1

Bezüglich der Verwendung von Doppelbindungsinkrementen ist noch folgendes wichtig: Nicht jede in der gewöhnlichen Strukturformel als Doppelstrich geschriebene Bindung ist, elektronentheoretisch, eine wirkliche Doppelbindung, die vier Elektronen beansprucht. So hat die Nitrogruppe $\text{R}\cdot\text{N}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{smallmatrix}$ in der Elektronen-

schreibweise $\text{R}:\text{N}\begin{smallmatrix} \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot \end{smallmatrix}$ nur eine Vier-Elektronenbindung, sie bekommt daher

auch nur ein Inkrement. Aminoxyde, Phosphinoxyde, Sulfoxyde und Sulfone sind aus dem gleichen Grunde inkrementfrei, obwohl sie wie die Sulfone $\text{R}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R} \end{smallmatrix}\text{S}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} \end{smallmatrix}$ in der gewöhnlichen Formel sogar zwei Doppelstriche enthalten. Man sieht, daß derartige Abweichungen von der alten Formelschreibweise immer dann auftreten, wenn es sich um Elemente mit Zusatzwertigkeiten handelt. Wir weisen im übrigen auf die zusammenfassenden Darstellungen von *Sippel* hin [Z. angew. Chem. 42, 849, 873 (1929); Ber. dtsch. chem. Ges. 63, 2185 (1930)]. Vgl. auch *Mumford* und *Phillips* [Ber. dtsch. chem. Ges. 63, 1818 (1930)].

Bemerkenswerterweise ist neuerdings von *J. F. Durand* und *R. Lautié* [Bull. Soc. Chim. France (5) 4, 72 (1937)] die Frage des Parachors in ganz anderer Weise diskutiert worden. *Durand* und *Lautié* kommen auf einem hier nicht näher zu schildernden Wege, ausgehend von der Beziehung $\frac{2M\gamma_e}{D_e T_e} = k \log T_e$, *Walden* in *H. Kaufmann* (Beziehungen zwischen physikalischen Eigenschaften und

chemischer Konstitution; Stuttgart 1920, S. 194) zu der empirischen Gleichung

$$P = \left(\frac{M}{D_e}\right)^{3/4} \cdot T_e^{1/4} \cdot 10^{-4} (388 \log T_e + 12982 + 10^{-2} \cdot 633 T_e - 10^{-5} \cdot 588 T_e^2).$$

Darin ist M das Molekulargewicht, D_e die Dichte und T_e die Temperatur, beide beim Siedepunkt der Substanz bestimmt. Die Zahlenfaktoren sind so gewählt, daß die Zahlenwerte für den Parachor mit den nach *Sugden* errechneten direkt vergleichbar werden. Während also *Sugden* gerade die Temperatur ausschneidet und die Oberflächenspannung einführt, spielt bei den französischen Chemikern die Temperatur eine Hauptrolle und die Oberflächenspannung ist verschwunden. Die Beziehung von *Durand* und *Lautié* liefert in vielen Fällen Werte, die mit den nach *Sugden* errechneten sehr gut übereinstimmen, in anderen dagegen abweichende. Abweichungen treten vor allem dann auf, wenn das Molekulargewicht eine Rolle spielt. Nach *Sugden* ergibt sich Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie z. B. sowohl, wenn man für Hexan die Formel C_6H_{14} , als auch wenn die halbe, C_3H_7 , zugrunde gelegt wird, nach *Durand* und *Lautié* aber nur im ersten Falle. In der folgenden Tabelle bedeutet Σ_i die Summe der Bindungsinkremente:

Formel	P (<i>Sugden</i>)	P (<i>Durand</i> u. <i>Lautié</i>)	Σ_i
C_3H_7	135,05	161,2	134,1
C_6H_{14}	270,1	271,3	268,2

Der Grund dafür ist natürlich der, daß in der Formel von *Sugden* M in der ersten Potenz auftritt, bei *Durand* und *Lautié* dagegen mit dem Exponenten $3/4$. Die Formel von *Durand* und *Lautié* ist also assoziationsempfindlich. Sie liefert in Übereinstimmung mit der allgemeinen Annahme bei Alkoholen und Estern Zahlenwerte, die den aus der Summe der Inkremente Σ_i errechneten nicht gleich sind, sie vielmehr um einige Prozente übertreffen, während die Formel von *Sugden* meist sogar etwas niedrigere Werte ergibt.

Die Schwierigkeit, die Dichte beim Siedepunkt zu bestimmen, steht einer allgemeinen Einführung des Vorschlages von *Durand* und *Lautié* entgegen, doch sollte mit der kurzen Besprechung dieser Arbeit gezeigt werden, daß das Problem des Parachors noch nicht als abgeschlossen gelten kann.

XI. Die optische Absorption

Die Absorptionsmessung ist ein Teil der Spektroskopie. Ihre Bedeutung für die organische Chemie liegt darin, daß kaum eine physikalische Eigenschaft konstitutionsspezifischer ist als die Farbe und daß, trotzdem eine endgültige chemische Theorie der Farbe noch fehlt, die Zusammenhänge zwischen Farbe und Konstitution auf weiten Gebieten schon sehr klar zutage liegen.

Von den drei methodisch verschieden erfaßbaren Wellenlängenbereichen, in denen das Molekül (bzw. das Ion) elektromagnetische Schwingungen absorbiert, dem Ultrarot, dem sichtbaren Teil des Spektrums und dem Ultraviolett, wurden früher im wesentlichen nur die beiden letzteren im organischen Laboratorium untersucht.

In diesem Abschnitt wird nur die eigentliche Absorptionsspektrographie behandelt, die Colorimetrie, welche rein analytischen Zwecken dient, findet man für sich besprochen (S. 729). Die theoretischen Grundlagen der Colorimetrie sind indessen die gleichen.

Alle Absorptionsmessungen gründen sich auf das Gesetz von *Beer*, nach dem die Lichtschwächung unter bestimmten Voraussetzungen der durchstrahlten Schichtdicke s und der Konzentration c der absorbierenden Substanz direkt proportional ist.

Die Lichtschwächung oder Extinktion wird folgendermaßen definiert: Nach der Theorie von *Lambert* (Ostw.-Klass. Nr. 32) wird homogenes (spektralreines, monochromatisches) Licht von jedem kleinsten Schichtelement ds um einen gleichbleibenden, der eingestrahlten Intensität I direkt proportionalen Betrag $-dI$ geschwächt:

$$-dI = I \cdot ds \cdot K'.$$

Durch Integration zwischen den Grenzen s_0 und s für die Schichtdicke s ergibt sich

$$\ln \frac{I_0}{I} = K' s \quad \text{oder umgeformt} \quad I = I_0 \cdot e^{-K' s}.$$

Hierin ist I_0 die eingestrahlte Intensität, I die Intensität des austretenden Lichtes, K' ein Proportionalitätsfaktor und s die Schichtdicke. Um mit den üblichen dekadischen Logarithmen rechnen zu können, schreibt man:

$$\lg \frac{I_0}{I} = K \cdot s.$$

K' und K sind dann durch die Beziehung $K = K' \cdot \log e = K' \cdot 0,4343$ verknüpft. K und K' heißen Extinktionskoeffizienten, für praktische Berechnungen benutzt man nur K .

Bunsen und *Roscoe* [Pogg. Ann. **101**, 235 (1857)] veranschaulichen die physikalische Bedeutung des Extinktionskoeffizienten K folgendermaßen: Es betrage das Verhältnis $\frac{I}{I_0} = \frac{1}{10}$, es werde also die eingestrahlte Intensität auf den zehnten Teil geschwächt, so ist

$$\log 10 = K \cdot s \quad \text{oder} \quad K = \frac{1}{s}.$$

Der Extinktionskoeffizient ist also dem reziproken Wert derjenigen Schichtdicke gleich, bei welcher das Verhältnis $I: I_0$ zu 1:10 wird.

Das Gesetz von *Beer* folgt hieraus durch die weitere Annahme, daß die Extinktion nicht nur der Schichtdicke, sondern auch der Zahl der absorbierenden Moleküle, also der Volumenkonzentration c proportional ist:

$$\log \frac{I_0}{I} = K \cdot s \cdot c.$$

Das bedeutet, daß zwei Lösungen, deren Konzentrationen c_1 und c_2 sind, dann die gleiche Extinktion $E = \log \frac{I_0}{I}$ haben müssen, wenn die Schichtdicken sich umgekehrt verhalten wie die Konzentrationen:

$$K \cdot s_1 \cdot c_1 = K \cdot s_2 \cdot c_2 \quad \text{oder} \quad s_1 : s_2 = c_2 : c_1.$$

Das Beersche Gesetz ist immer dann streng erfüllt, wenn die absorbierenden Moleküle aufeinander keine Wirkungen ausüben, also bei verdünnten Gasen; für verdünnte Lösungen ist weiter zu fordern, daß auch die Wechselbeziehungen zwischen den gelösten Molekülen und denen des Lösungsmittels vernachlässigt werden können. Abweichungen vom Beerschen Gesetz deuten daher immer auf Dissoziations- bzw. Assoziationsvorgänge, auf molekulare Umlagerungen oder allgemein auf chemische Veränderungen.

Wegen der Abhängigkeit des Extinktionskoeffizienten von der Wellenlänge erhält man verschiedene Werte beim Beobachten mit verschiedener, homogener Strahlung; die graphische Darstellung des Zusammenhanges zwischen den Werten der Extinktionskoeffizienten und den zugehörigen Wellenlängen λ in einem Koordinatensystem heißt Absorptions- oder Extinktionskurve. Als Maßeinheit für die Wellenlänge wird das Ångström, $\text{\AA} = 10^{-8} \text{ cm}$ verwendet, vielfach aber auch die Frequenz (Schwingungszahl) je Sekunde, mit der Wellenlänge durch die Beziehung $\nu_s = \frac{c}{\lambda}$ verknüpft, worin c die Lichtgeschwindigkeit $3 \cdot 10^{10} \text{ cm}$ ist. Schließlich findet man auch die Wellenzahl ν_w je Zentimeter als Maßeinheit.

Die bei Absorptionsmessungen gefundenen Werte von K variieren bei einer einzigen Serie in so weiten Grenzen (10^{-4} — 10^5), daß die graphische Darstellung völlig unübersichtlich ausfällt, man verwendet daher statt K selbst als Maßeinheit $\log K$. In Abb. 245 ist die Absorptionskurve des Benzols und die der Halogenbenzole gezeigt. Dieses graphische Verfahren hat den weiteren Vorteil, daß die Absorptionskurven einander ähnlich bleiben, auch wenn bei sehr verschiedenen Konzentrationen aufgenommene Kurven verglichen werden. Das ist wichtig, weil man mit einem Blick sofort den Typus des Absorptionsverlaufes erkennt.

Die Absorptionsmessung kann prinzipiell nach zwei verschiedenen Methoden erfolgen.

1. Man strahlt monochromatisches Licht verschiedener Wellenlänge ein und bestimmt jedesmal den Extinktionskoeffizienten.

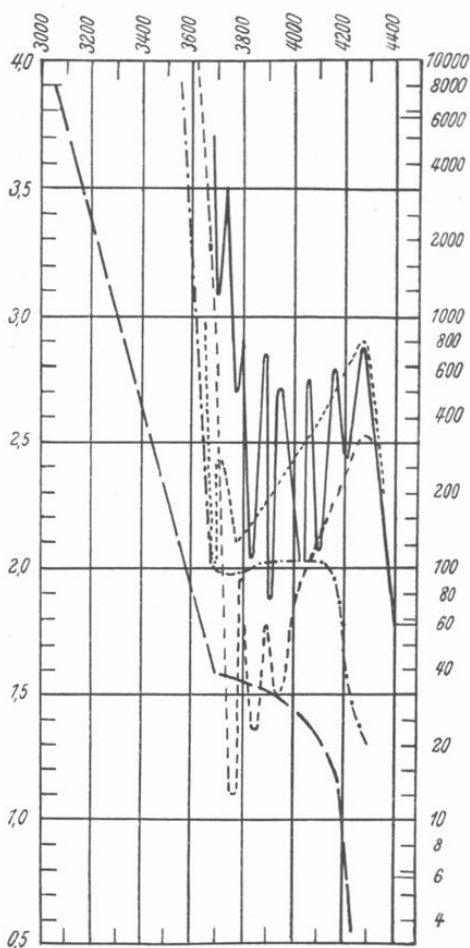


Abb. 245. Absorptionskurven von Benzol —, Fluorbenzol ---, Chlorbenzol . . . , Brombenzol - · - · und Jodbenzol — — —

2. Man strahlt inhomogenes Licht einer bestimmten Strahlungsquelle ein, zerlegt es nach dem Austreten spektral und mißt die Extinktion an verschiedenen Stellen des Spektrums.

Bei den sog. Spektralphotometern werden beide Methoden kombiniert; die Beobachtung geschieht entweder mit dem Auge oder, viel genauer, mit der Photozelle. Spektrographen sind Instrumente, bei denen das nach der zweiten Methode entworfene Spektrum gewöhnlich zunächst photographisch registriert und dann erst ausgewertet wird.

Wir besprechen von den zahlreichen Instrumenten nur eine geringe Auswahl. Das gemeinsame Prinzip fast aller Apparate, die quantitative Messungen erlauben, ist folgendes: es werden zwei Lichtbündel erzeugt, von denen das eine die zu untersuchende Substanz in bestimmter Schichtdicke durchsetzt, das zweite bleibt entweder ungeschwächt oder wird, falls es sich um Lösungen handelt, durch eine mit der der Lösung gleichdicke Schicht des reinen Lösungsmittels geschickt. Nun wird die Intensität des zweiten Lichtbündels meßbar so weit geschwächt, bis im spektralen Meßbereich Intensitätsgleichheit herrscht. Man könnte wohl von vornherein Licht von zwei Lichtquellen verschiedener Helligkeit nehmen, doch haben sich derartige Anordnungen nicht durchgesetzt.

Die meßbare Schwächung wird entweder durch eine Veränderung der Spaltbreite vor der Lichtquelle oder durch Polarisationsprismen bewirkt, bei denen die Abhängigkeit der Helligkeit vom Winkel der Polarisations Ebenen durch $\cos \alpha$ dargestellt ist. Um die Lichtschwächung durch das graue Polarisationsprisma zu kompensieren, werden Graukeile oder weitere Prismen verwendet. Einfacher ist die Schwächung durch einen rotierenden Sektor mit bestimmtem Winkel zu erzielen, indessen ist diese Methode prinzipiell ungenauer, sobald photographisch registriert werden muß.

Erhält der Sektor z. B. einen Winkel von 36° , wobei die Lichtschwächung $9/10$ beträgt, so wird man bei der Durchmusterung der Spektren, bzw. bestimmter Spektralbereiche finden, daß an gewissen Stellen gleiche Helligkeit vorhanden ist, dort wird also das erste Lichtbündel durch die absorbierende Substanz auf $1/10$ seiner Einfallintensität geschwächt, es ist $\log \frac{I_0}{I} = 1$ (vgl. oben) und der Extinktionskoeffizient einfach

$$K = \frac{1}{c \cdot s}.$$

Man kann nun sowohl Sektoren mit anderen Winkeln verwenden als auch die Schichtdicke und bei Gültigkeit des Beerschen Gesetzes in planmäßiger Weise auch die Konzentration variieren, wobei sich offenbar eine beliebig große Zahl von Extinktionskoeffizienten bei den verschiedensten Wellenlängen ermitteln läßt.

a) Absorptionsmessung im sichtbaren Licht

Im organischen Laboratorium verwendet man noch manchmal das Spektralphotometer nach *König* und *Martens*. Unter Verzicht auf die konstruktiven Einzelheiten besprechen wir das Prinzip des Instrumentes (Abb. 246).

Die Lichtquelle *L* durchstrahlt mit gleicher Einfallintensität die zu vergleichenden Beobachtungsrohre; aus den beiden Lichtbündeln I und II schneidet ein Doppelspalt schmale Bezirke heraus. Die beiden Bündel werden von der Optik o_1 nach einem dispergierenden Prisma *P* und nach dem Wollastonprisma *W* weitergeleitet. Dieses zerlegt die einfallenden Bündel I und II in je zwei divergierende, linearpolarisierte Strahlen mit senkrecht aufeinander-

stehenden Schwingungsebenen. Durch das Zwillingssprisma Z und die Optik o_2 werden die vier nunmehr entstehenden Spaltbilder zur Beobachtung mit dem Okular so abgebildet, daß die beiden mittleren, nach Ablendung der äußeren mit dem Okularspalt S_2 , dem Auge als nebeneinanderliegende beleuchtete Felder erscheinen. Das eine von ihnen enthält vertikal, das andere horizontal polarisiertes Licht. Der Nikol N schließlich, der sich beim wirklichen Apparat an anderer Stelle befindet (siehe unten), bringt bei entsprechender Stellung beide Felder auf gleiche Helligkeit. Der Drehungswinkel gegen die Nullstellung wird an einem Teilkreis abgelesen und bildet ein Maß für die Lichtschwächung.

Das aus dem Spalt S_2 austretende Licht gelangt in Wirklichkeit zunächst noch in ein Spektroskop, wo es spektral zerlegt wird. Das Beobachtungsfernrohr ist um das Prisma P drehbar, so daß die einzelnen Spektralbereiche gesondert ausgeblendet werden können.

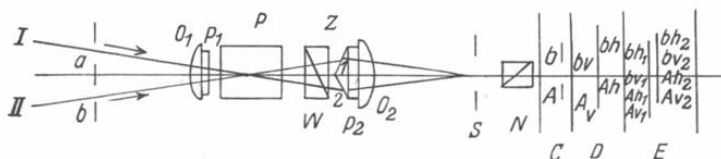


Abb. 246. Schema des Spektralphotometers von König-Martens

Zur Messung verwendet man möglichst homogenes Licht von verschiedener Wellenlänge, also Natrium-Quecksilber-Lithium-Thallium- usw. Strahlung, weil sonst aus Gründen, deren Darlegung hier zu weit führen würde, keine gute Ablesung zustande kommt. Hinderlich für die allgemeine Verwendung des König-Martens-Apparates ist die geringe Lichtstärke.

Die Beobachtungsrohre gleichen fast genau den zur Bestimmung der spezifischen Drehung (S. 737) verwendeten, um die Schichtdicke variieren zu können, sind massive Glaszylinder mit plangeschliffenen Enden üblich, die hineingelegt werden, so daß auch die Schichtdicken zwischen 1 und 10 mm erreicht werden. Wegen weiterer Einzelheiten verweisen wir z. B. auf Ley (Farbe und Konstitution; Leipzig 1911).

Das König-Martens-Spektralphotometer enthält als brechenden Bestandteil ein Glasprisma; da die Dispersion der langwelligen Strahlen des sichtbaren Lichtes verhältnismäßig gering ist, kommt man weiter mit Gitterspektroskopen oder aber, wie oben schon erwähnt, beim Ersatz des gegen Helligkeitsdifferenzen nur mäßig empfindlichen Auges durch eine oder mehrere Photozellen. Derartige Anordnungen sind z. B. von Pohl [Naturwiss. 15, 433 (1927)] sowie von v. Halban und Mitarbeitern [Z. physik. Chem. 96, 214 (1920); 100, 208 (1922)] angegeben worden. Die reine Meßgenauigkeit geht dann unter Umständen bis zu 0,2%. Da das Auge beim Helligkeitsvergleich mindestens auf 1% ungenau arbeitet, kann grundsätzlich beim subjektiven Beobachten mit einer höheren Meßgenauigkeit nicht gerechnet werden.

b) Absorptionsmessung im Ultraviolett

Im organischen Laboratorium werden Absorptionsmessungen im sichtbaren Gebiet nicht allzuhäufig ausgeführt, sie sind außerdem ihrer Natur nach auf farbige Substanzen beschränkt. Dagegen ist die Ultravioletspektroskopie seit den grundlegenden Untersuchungen von Hartley-Baly, Hantzsch, Schaefer und anderen in steigendem Maße bedeutungsvoll geworden.

Wir beschreiben zunächst die einfachste, auch heute noch für viele Zwecke durchaus brauchbare, zu Unrecht häufig als nur qualitativ bezeichnete Methode von Hartley-Baly. Anstatt das Intensitätsverhältnis zu ermitteln, begnügt man sich damit, eine Intensitätsschwelle zu bestimmen. Das Licht einer Strahlungsquelle, die ein absolut kontinuierliches, im ganzen Meßbereich gleichmäßig

intensives Spektrum liefert, würde, nachdem es eine absorbierende Schicht durchsetzt hat, als Spektrum ein Band liefern, in dem gewisse Bezirke teils geschwächt sind, teils völlig ausfallen. Auf einer photographischen Platte würde nur dort eine Schwärzung bemerkbar sein, wo das austretende Licht die Empfindlichkeitsschwelle der betreffenden lichtempfindlichen Schicht, der Emulsion, noch eben übersteigt. Nennt man die fragliche Wellenlänge die Grenzabsorptions-Wellenlänge, so leuchtet ein, daß bei wechselnder Schichtdicke die Grenzabsorption in Abhängigkeit vom Extinktionskoeffizienten gesetzmäßig wandern muß, und zwar folgt aus einer einfachen Überlegung, daß die zu einer bestimmten Wellen-

länge der Grenzabsorption gehörige Schichtdicke dem Extinktionskoeffizienten S umgekehrt proportional ist. Es gilt also $K = \frac{\text{Konst.}}{S}$.

Die Ermittlung des Proportionalitätsfaktors ist für Vergleichsmessungen, wie sie meist gebraucht werden, entbehrlich; man nimmt im Koordinatensystem zur Darstellung der Absorptionskurve einfach statt $\log K$ den $\log \frac{1}{S}$. Da man bei der *Hartley-Baly*-Methode ständig die Schichtdicke variiert, wählt man von vornherein die Schichtdicken in logarithmischer Reihe und trägt die Werte auf der Ordinate dann in äquidistanten Abständen auf. Es ist sogar üblich, dabei nicht die reziproken Werte, sondern die Werte der

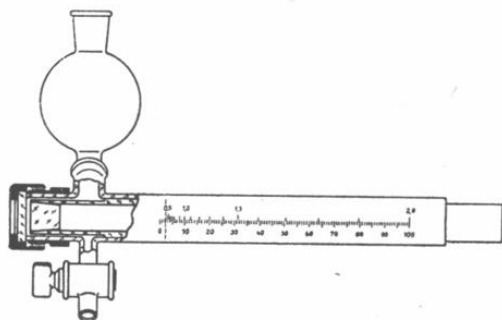


Abb. 247. Baly-Gefäß

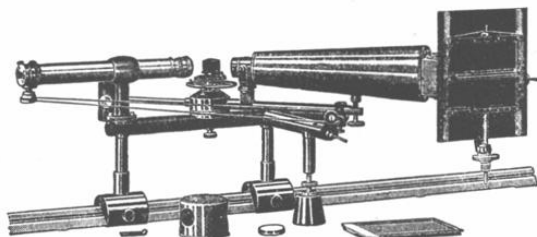


Abb. 248. Quarzspektrograph

Schichtdicken selbst zu verwenden, was nur zur Folge hat, daß bei solchen sog. Absorptionskurven die Bezirke maximaler Absorption auf den Kurvenminima liegen, während sie sich bei Extinktionskurven auf den Maxima befinden.

Die Messung geschieht gewöhnlich, bequemlichkeitshalber, nicht mit einer kontinuierlich strahlenden Lichtquelle, sondern mit einer solchen, die ein sehr linienreiches Spektrum über den Meßbereich liefert, wofür sich der Eisenlichtbogen oder auch der Wolframbogen eignet. Das Linienspektrum des Eisens zeigt allerdings nicht überall gleiche Intensität; an den Stellen geringer Intensität können leicht Schwellenfehler entstehen, und außerdem ist der Schwellenwert der photographischen Schichten von der Wellenlänge abhängig, so daß die relative Genauigkeit der Methode mit 20% anzunehmen ist.

Das von *Baly* angegebene Meßgefäß in moderner Ausführung ist in Abb. 247 gezeigt. Es besteht aus dem äußeren Rohr mit Millimeterteilung und oberem

Sammelgefäß, und aus dem inneren, das mit einem Kautschukring gleitend eingedichtet wird. Beide Rohre sind an den Stirnseiten plangeschliffen und werden mit aufgekitteten Quarzplatten verschlossen. Es gibt jetzt Rohre mit Zylinderschliff, bei denen die Gummidichtung fortfällt. Als Kitten dienen Syndetikon, Kohäsan, Picein.

Als Lösungsmittel verwendet man nur solche Flüssigkeiten, die im Ultraviolett durchlässig sind. Da die photographische Platte ihrerseits nur eine beschränkte Ultraviolett-empfindlichkeit besitzt, ist der Meßbereich begrenzt, dagegen steht eine große Auswahl von Lösungsmitteln zur Verfügung, deren Ultraviolettabsorption mit Rücksicht auf die mäßige Genauigkeit der Methode vernachlässigt werden darf.

Der für solche und ähnliche Methoden verwendete Quarzspektrograph (Abb. 248) bildet das Spektrum in der Schärfeebene einer photographischen Platte ab. Die Kassette ist mit der Schraube *D* in der Höhe verstellbar, so daß man, was wegen der obwaltenden Schwankungen der Empfindlichkeit und den Zufälligkeiten bei der Entwicklung, auch wegen der mangelnden Konstanz der Lichtquelle wichtig ist, die zu einer Meßreihe nötigen Aufnahmen stets dicht untereinander auf der gleichen Platte macht.

Eine besondere Beleuchtungsoptik ist bei der Intensität des Bogenlichtes entbehrlich, man stellt die Lichtquelle in stets gleichbleibender Entfernung in der optischen Achse dem Spalt gegenüber auf und bringt dazwischen auf einem geeigneten Stativ das *Baly*-Rohr. Dieses wird ausreichend zentriert; es ist darauf zu achten, daß der Spalt vom Lichtfleck des Rohrlumens vollkommen bedeckt ist, so daß scharfe, oben und unten gut begrenzte Linien erhalten werden. Gegebenenfalls ist eine Spaltblende am Platze. Die günstigste Spaltbreite wird bei der Justierung des Apparates ermittelt.

Die eigentliche Messung ist sehr einfach. Man stellt in der üblichen Weise die Lösung her, der man eine passende molekulare Konzentration gibt, füllt sie in das *Baly*-Rohr, setzt die geladene Kassette ein, stellt im Rohr die Schichtdicke 100 mm her, legt es auf sein Stativ und entzündet den Lichtbogen.

Die Eisenstifte haben etwa 0,6 mm Durchmesser, stehen sich in einer Entfernung von etwa 0,5 mm gegenüber und lassen sich mit Hilfe von Schrauben nachschieben. Man legt Gleichstrom von 110 bzw. 220 Volt an und reguliert mit einem Vorschaltwiderstand so, daß etwa 5 Amp. aufgenommen werden; zur Zündung zieht man ein Metallstück (unbrauchbare Feile) zwischen den Polen durch. Da sich bald Eisenoxyd ansetzt, müssen die Stifte öfter gesäubert werden. Zum Schutze der Augen ist unbedingt ein fast undurchsichtiger Glasschirm von 40·40 cm notwendig, durch den man den Bogen noch eben gut erkennen kann.

Nun deckt man den Spalt ab, öffnet den Kassettenschieber, nimmt die Stoppuhr zur Hand und belichtet je nach den Umständen die nötige Anzahl von Sekunden. Da die Empfindlichkeitsschwelle der Emulsion in die Beobachtung eingeht, sind zu lange Belichtungszeiten unzulässig, zu kurze natürlich ebenso, wegen der bekannten Schwärzungskurve photographischer Schichten. Darauf bedeckt man den Spalt wieder, versetzt die Kassette um etwa die doppelte Breite des Spektrums, verändert die Schichtdicke und belichtet von neuem. Ist man bei 10 mm angekommen, so nimmt man nach Ausschaltung des Rohres den Bogen für sich auf. Meistens wird man nun mit einer um das zehnfache verringerten Konzentration der Lösung von neuem beginnen. Dazu

entleert man das Rohr, spült es zweckmäßig einmal mit wenig reinem Lösungsmittel aus und noch zweimal mit der neuen Lösung nach. Die Verdünnungen werden einfach mit der Pipette und kleinen Meßkolben hergestellt, man kommt mit 25 ccm der stärksten Lösung gut aus.

Der spätere Vergleich der Grenzabsorptionslinien, welche die Schichtdicke 10 der ersten und die Schichtdicke 100 der zehnfach verdünnten Lösung liefern, bietet eine gute Kontrolle, sie müssen natürlich übereinstimmen, wenn das Beersche Gesetz erfüllt ist. — Die Schichtdicken sind: 100, 80, 63, 50, 40, 31,5, 25, 20, 16, 12,5 und 10 mm.

Die durchexponierte Platte wird bei 18° mit einem Metol-Hydrochinon-entwickler stets gleichbleibender Zusammensetzung nach Zeit entwickelt und nach Zeit fixiert. Die gewässerte und getrocknete Platte wird mit einer Testplatte ausgewertet. Die Testplatten sind käuflich, man kann sie selbst herstellen, indem man das Bild des Eisenspektrums zunächst photographisch ver-

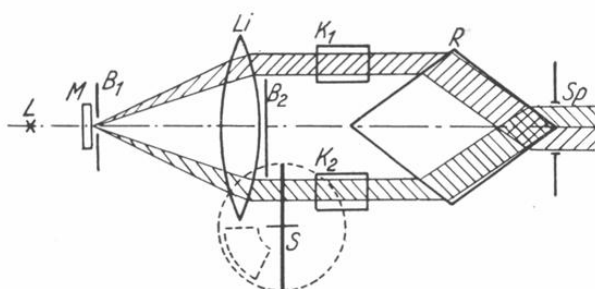


Abb. 249. Strahlengang bei der Methode von Scheibe

größert, die wichtigen Linien identifiziert, nach der benutzten Maßeinheit ($\text{\AA}$, *Ångström*, s. oben S. 717) bezeichnet und dann ein Diapositiv vom ursprünglichen Maßstab anfertigt. Die Testplatte wird gegen eine Lichtquelle (Mattglasscheibe mit der Aufnahme zur Deckung gebracht (Schicht gegen Schicht),

so daß das bezeichnete Spektrum dicht neben dem zu messenden liegt; mit der Lupe ermittelt man nun jeweils die Wellenlänge der letzten eben noch sichtbaren Schwärzung. Früher mehrfach unternommenen Versuche, die Methode durch Zusatzmaßnahmen zu verfeinern, sind heute mehr oder weniger gegenstandslos geworden, da inzwischen andere Verfahren entwickelt worden sind, denen unbedingt der Vorzug gebührt, wenn es auf größere Meßgenauigkeit ankommt. Der kostbarste Bestandteil der *Hartley-Baly*-Apparatur, der Quarzspektrograph, wird auch für diese verwendet.

Die unschätzbare historische Bedeutung der Methode lag und liegt in ihrer Einfachheit und vielleicht sogar in ihrer Anspruchslosigkeit. Wenn der Experimentator sich ihrer Grenzen klar bewußt bleibt, erkennt er das zunächst Wesentliche mit vollkommen ausreichender Klarheit und vermag zu beurteilen, ob und wann eine Methode von höherer Genauigkeit Erfolg verspricht.

Solche Verfahren sind in für chemische Laboratorien brauchbarer Form zuerst von *Henri*, dann von *Schaefer* angegeben worden. Heute wird meistens die Methode von *G. Scheibe* benutzt, die wir zunächst besprechen.

Um die Eigenabsorption des Lösungsmittels zu eliminieren, verwendet man wie beim *König-Martens*-Apparat zwei Meßgefäße. Diese sind vor einem *Hüfnerschen* Rhombus (Abb. 249, *R*) angebracht, in dem der in der Zeichnung angedeutete Strahlengang so verläuft, daß die beiden Lichtbündel dicht übereinander auf den Spalt des Quarzspektrographen treffen, der daher zwei dicht

übereinander liegende Spektren entwirft. Als Lichtquelle dient der Eisenbogen F , er erleuchtet die Mattglasscheibe M , dann passiert das Licht die Blende B_1 , die im Brennpunkt der Quarzsammellinse L steht; aus dem entstandenen Schlauch parallel gerichteten Lichtes schneiden die Blenden B_2 zwei Bündel aus, die nunmehr in die übereinanderstehenden Meßgefäße G_1 und G_2 gelangen. In der Abb. 249 befindet sich die Kante des *Hüfnerschen* Rhombus unmittelbar vor dem Spalt, so daß eine genügend scharfe Trennung der Spektren gewährleistet ist, man kann sie indessen auch nochmals mit einer achromatischen Optik darauf abbilden.

Vor dem Meßgefäß G_2 , das reines Lösungsmittel enthält, rotiert der Sektor S mit 100—300 Touren je Minute. Man kann sowohl verschiedene Sektoren verwenden als auch die Schichtdicke bei Verwendung von *Baly*-Gefäßen variieren. Ist die Schichtdicke in den *Baly*-Gefäßen für die gestellten Aufgaben nicht genau genug definiert, so verwendet man Röhrenküvetten, die in Sätzen von logarithmisch abnehmender Schichtdicke im Handel sind.

Die Meß- und Aufnahmetechnik ist im übrigen genau die gleiche wie oben geschildert. Bei der Auswertung der Platten hat man jetzt unter Betrachtung mit einer etwa 10-fach vergrößernden Lupe die Linien gleicher Schwärzung aufzusuchen. War der Sektor auf eine Lichtschwächung von 90% eingerichtet, so erhält man den reziproken Extinktionskoeffizienten durch Multiplikation der Konzentration der Lösung mit ihrer Schichtdicke. Die Identifizierung der betreffenden Linie geschieht entweder wieder mit der obigen Testplatte oder durch eine im Spektrographen angebrachte Wellenlängenskala, die mitphotographiert wird. Für ein anderes Schwächungsverhältnis gilt natürlich die Beziehung:

$$K = \frac{1}{s \cdot c} \cdot \log \frac{I}{I_s}$$

für einen Sektor von 72° also $K = \frac{\log 5}{s \cdot c}$, wegen $\frac{I}{I_s} = \frac{360}{72} = 5$.

Der besondere Vorzug der Methode von *Scheibe* [Ber. dtsh. chem. Ges. **57**, 1330 (1924); **58**, 586 (1925); **59**, 1321 (1926); in „Spektroskopische und radiometrische Analyse“, Leipzig 1933, S. 167 ff.] liegt darin, daß man von der Konstanz der Lichtquelle so gut wie unabhängig ist, da beide Spektren in gleicher Weise geschwächt werden, wenn der Eisenbogen seine Intensität ändert. Es könnte natürlich vorkommen, daß man durch eine solche Intensitätsänderung gerade an einer wichtigen Stelle die Empfindlichkeitsschwelle der Emulsion unterschreitet, doch liegen über die Auswirkung dieser Fehlerquelle noch keine Urteile vor.

Bei konstanter Lichtquelle kann man nach *Henri* und *Bielecki* [Ber. dtsh. chem. Ges. **45**, 2819 (1912); Physik. Z. **14**, 515 (1913)] in an sich einfacher Weise zum Ziel kommen, wenn man das Spektrum des reinen Lösungsmittels und das der Lösung bei gleicher Schichtdicke kurz hintereinander aufnimmt und die Belichtungszeiten variiert.

Es geht dabei allerdings nicht an, die Belichtungszeiten einfach der eingestrahlten Lichtintensität proportional zu setzen, weil die Schwärzung der photographischen Platte in komplizierterer Weise von der Expositionsdauer abhängt. *Henri* benutzte die von *Schwarzschild* stammende Formel, $\frac{I_1}{I_2} = \left(\frac{t_1}{t_2}\right)^p$; darin sind t_1 und t_2 die Expositionsdauern, I_1 und I_2 die entsprechenden eingestrahlten Intensitäten, p ist eine vom Plattenmaterial abhängige Konstante.

mit dem Wert 0,8—0,95. Am bequemsten würde man danach $\frac{t_1}{t_2} = \frac{10}{1}$ setzen, es folgt $10 = \left(\frac{t_1}{t_2}\right)^p$ oder $\frac{t_1}{t_2} = 10^{\frac{1}{p}}$. Für $p = 0,9$ wäre $t_1 : t_2$ gleich 12,9 oder in ausreichender Näherung 13.

Die Messung würde nun folgendermaßen ausgeführt: Genau wie oben werden die beiden *Baly*-Rohre mit Lösung und Lösungsmittel vorbereitet, erst wird die Lösung — beispielshalber — 130 Sek. exponiert, danach die Kassette um eine passende Strecke versetzt und nun das reine Lösungsmittel 10 Sek. belichtet. Weiterhin geht man die übliche Reihe der Schichtdicken mit beiden *Baly*-gefäßen durch.

Als Lichtquelle von ausreichender Konstanz haben sich Funkenstrecken erwiesen, die zwischen Eisen-, Aluminium-, Kupfer-, Uran-, Molybdän- u. a. Metalldrähten mit einem starken Induktorium unter Vorschaltung von Leydener Flaschen erzeugt werden.

Die Methode von *Scheibe* wird am hiesigen Institut mit dem großen Quarzspektrographen von *Hilger*, der eine Dispersion von 12,6 cm zwischen 4000 und 4200 Å hat, ausgeführt.

Dabei haben sich einige Kunstgriffe und Vorsichtsmaßregeln als zweckmäßig erwiesen. Der Wechselstrom des Stadtnetzes wird zunächst durch einen Transformator geschickt, so daß an den Klemmen der benutzten Funkenstrecke zwischen Wolframstäben von 2,9 mm Durchmesser eine Spannung von 12000 Volt anliegt. Die Leistung beträgt bei einem Stromdurchgang von etwa 42 mAmp. sekundär 500 VA. Die Frequenz ist 50 Hz. Parallel geschaltet sind 4 große Leydener Flaschen. Die Funkenstrecke wandert wegen des Materialtransportes von unten nach oben und muß daher öfters nachreguliert werden. Größere Schwankungen der Raumtemperatur sind zu vermeiden, weil sich dabei die Dispersion des Quarzprismas im Spektrographen ändert, was darin zum Ausdruck kommt, daß die Linienabstände von denen der Testplatte merklich abweichen. Bei Verwendung einer mitphotographierten Wellenlängenskala würde dieser Effekt noch bedenklicher sein.

Die Funkenstrecke wird mit einem Zeitschalter gezündet und unterbrochen, so daß die Expositionszeiten exakt definiert sind. Der verwendete Sektor ist konstant und bewirkt Lichtschwächung auf $\frac{1}{10}$. Es ist wichtig, den Motor, welcher den Sektor betreibt, auf konstante Tourenzahl kommen zu lassen, damit nicht durch Koppelung der Umdrehungszahl mit der Wechselstromperiode stroboskopische Effekte auftreten — kommt es zufällig dazu, daß, um ein krasses Beispiel zu geben, der Sektor immer dann vor dem Meßgefäß vorübergeht, wenn der Funke gerade intermittiert, so würde ein völlig falsche Expositionszeit die Folge sein.

Bei im Verhältnis zur Rotationsdauer des Sektors und der Wechselstromperiode großen Belichtungszeiten (60 Sek.) ist man vor derartigen Störungen praktisch sicher.

Gegen die Ableitung der Expositionszeiten nach der *Schwarzschild*schen Formel wendet *Scheibe* ein, daß p seinerseits noch von $t_1 : t_2$ abhängig sei, was bei einer Meßgenauigkeit von mehr als 10% berücksichtigt werden müsse. Das gleiche gilt natürlich auch für die Schwächung des Lichtes durch den rotierenden Sektor bei *Scheibe*, der ja auf nichts anderes herauskommt als auf eine Verkürzung der Expositionsdauer. Hier ist die Abhängigkeit der Schwärzung von der Belichtungszeit sogar noch verwickelter, weil es nicht gleichgültig ist, ob man 10 Sekunden lang ohne Unterbrechung oder 10mal je 1 Sekunde mit dazwischenliegender Dunkelpause exponiert.

Abb. 250 zeigt eine Serie von Aufnahmen des Tricyclohexylbleis in Cyclohexan, freundlichst zur Verfügung gestellt von F. Hein. Die Schichtdicken sind

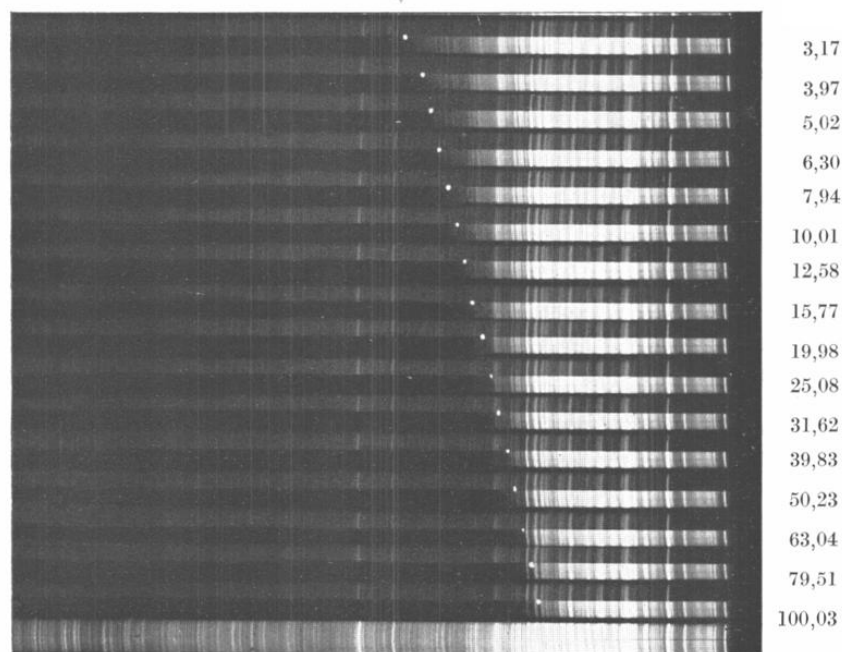
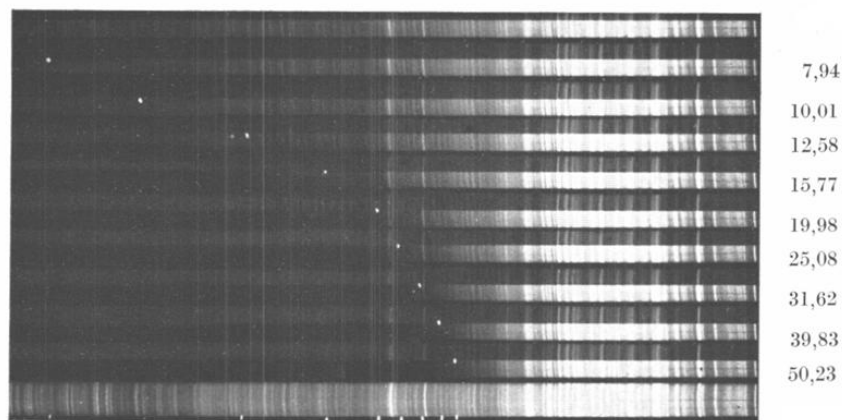


Abb. 250. Spektralaufnahmen von Tricyclohexylblei in Cyclohexan

in Millimetern angegeben, die Lösung war bei der unteren Serie $8,375 \cdot 10^{-4}$ molar, bei der oberen um das zehnfache verdünnter. Die Stellen gleicher Schwärzung sind mit weißen Punkten markiert. Die daraus konstruierte Absorptionskurve zeigt Abb. 251.

*absorptionen
→ zeigen!*

Der Typus der mit einer der besprochenen Methoden erhaltenen Absorptions- oder Extinktionskurven kann sehr verschieden sein. Bei einem allgemeinen Charakter nach Abb. 251 oder 252, Kurve 1, 2, 3, spricht man von kontinuierlicher oder Endabsorption. Kurven 4–7 zeigen die typische selektive Absorption, der beiderseits des Absorptionsmaximums liegende Teil wird Absorptionsband genannt. Man spricht von der Tiefe oder der Persistenz der Bänder und nennt sie breit oder schmal. Sehr schmale, tiefe Absorptionsbänder im Sichtbaren haben die Triphenylmethanfarbstoffe, sie absorbieren also nur in schmalen

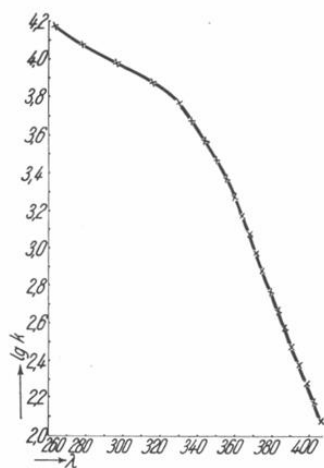


Abb. 251. Absorptionskurve von Tri-cyclohexylblei in Cyclohexan

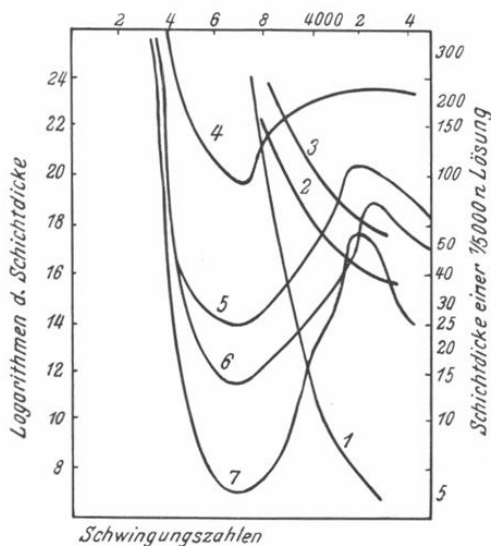


Abb. 252. Absorptionskurven

Wellenbereichen, weswegen das von einer Triphenylmethanfarbstofflösung durchgelassene Licht dem Auge besonders leuchtend, d. i. annähernd spektralrein erscheint.

An Hand solcher Absorptionskurven wird das Verhalten mancher Farbstoffe sehr anschaulich, die in dünnen Schichten eine völlig andere Farbe haben als in dicken; wenn in verschiedenen Spektralgebieten zwei Absorptionsbänder vorhanden sind, von denen das eine tiefer ist als das zweite, so werden bei großer Schichtdicke beide für die Farbe der Lösung maßgebend sein, bei geringer Schichtdicke aber wird die Lösung in einem dieser Gebiete optisch durchlässig werden, nur das ausdauerndere, „persistenter“, tiefere, erste Band wird jetzt die Absorption und damit die Farbe der Lösung bestimmen. Die Erscheinung ist nicht ohne Bedeutung für die Colorimetrie (S. 729), sie ist viel häufiger, als man gewöhnlich zu glauben geneigt ist, wird aber selten so eklatant wie z. B. beim Chlorophyll, das nur in ganz dünnen Schichten reingrün, in stärkeren dagegen schmutzig rot erscheint. Ein anderes Beispiel ist der Farbstoff Brillantsäuregrün 6 B, dessen Lösungen ebenfalls, von dünnen Schichten ausgehend, von grün über blau und violett nach purpur wechseln.

Die Kurve 7 von Abb. 252 zeigt eine Erscheinung, die als angedeutetes oder auch verwaschenes Band bezeichnet wird, einen Wendepunkt ohne eigentliches Minimum. In solchen Fällen findet man mit empfindlicheren Methoden häufig wirkliche Bänder, die bei der *Hartley-Baly*-Methode nicht klar hervortreten können.

Die Bedeutung der Absorptionsspektren für die Konstitutionsforschung liegt nun darin, daß einerseits gewisse Typen von Absorptionskurven nur bei Substanzen verwandter Konstitution gefunden werden, und daß andererseits bei Substitutionen sich die Absorptionsmaxima gesetzmäßig verändern, sowohl der Lage wie der Intensität nach.

c) Chemische Bedeutung der Methode

Da die Ultraviolett-spektroskopie gerade in der Blütezeit der Chromophortheorie bei organischen Chemikern in Aufnahme kam, ist es verständlich, daß man besonders nach Beziehungen suchte, die einen klaren Zusammenhang zwischen den einzelnen chromophoren Gruppen und bestimmten Absorptionsbändern erkennen lassen. Daß solche Beziehungen vorhanden sind, ist durch Absorptionsmessungen an Gasen völlig klargestellt, man hatte sich vielleicht nicht immer klar genug gemacht, daß die Untersuchung molekularer Eigenschaften an Lösungen prinzipiell mit verwickelteren und undurchsichtigeren Verhältnissen rechnen muß. Ihrer Natur nach ist die Absorptionsmethode, weil sie keinen chemischen Eingriff bedeutet, in weitem Umfang auf Probleme angewendet worden, die mit anderen, vor allem mit chemischen, Methoden zur Zeit nicht behandelt werden konnten, so vor allem durch *A. Hantzsch* und seine Schule auf das große Gebiet der labilen, allotropen Gleichgewichte. Um ein Beispiel zu geben, besprechen wir das im Kapitel Refraktion (S. 712) schon behandelte Tautomerieproblem des Acetessigesters jetzt vom absorptions-spektroskopischen Standpunkt aus.

Die ersten Aufnahmen des Acetessigesters stammten von *Baly* und *Desch*. Sie fanden, daß der Gleichgewichtsester eine kontinuierliche Endabsorption im Ultraviolett zeigt (Abb. 252, Kurve 2). Auf Zusatz von Natronlauge veränderte sich die Absorption grundlegend, sie nahm bei $\frac{1}{2}$ Mol. NaOH bereits selektiven Charakter an, auf Zusatz von mehr Natronlauge bildete sich ein tiefes Band aus, daß bei einem gewissen Überschuß von Alkali konstant wurde, d. h. sich bei weiterer Erhöhung der Natronlaugekonzentration nicht mehr vertiefte (Abb. 252, Kurven 4, 5, 7). *Baly* und *Desch* deuteten diese Erscheinung mit der Annahme, das Band verdanke seine Herkunft dem Bindungswechsel beim Übergang zwischen Keto- und Enolform, sie vermuteten, daß dieser Wechsel mit steigender Alkalikonzentration häufiger werde. Eine Stütze dieser seinerzeit keineswegs besonders abwegigen Hypothese erblickten sie darin, daß der Äthoxycrotonsäureester, $\text{CH}_3\text{C}(\text{OC}_2\text{H}_5):\text{CH}\cdot\text{COOC}_2\text{H}_5$, in dem das bewegliche Wasserstoffatom der Enolform durch die unbewegliche Äthylgruppe substituiert ist, eine kontinuierliche Absorption zeigte (Kurve 1).

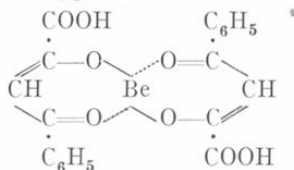
Hantzsch deutete zunächst die bei der Zugabe von Natronlauge auftretende Erscheinung richtig als Effekt der Zurückdrängung der Hydrolyse des Natrium-enolats $\text{CH}_3\text{C}(\text{ONa}):\text{CH}\cdot\text{COOC}_2\text{H}_5$. So wie im Äthoxycrotonsäureester ist auch im isomeren Dimethylacetessigeste $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{C}(\text{CH}_3)_2\cdot\text{COOC}_2\text{H}_5$ kein bewegliches Wasserstoffatom mehr vorhanden, er kann als Modell des Ketoesters gelten. *Hantzsch* untersuchte nun die Absorption des Gleichgewichtsesters in verschie-

denen Lösungsmitteln und fand, daß sie darin keineswegs konstant ist, vielmehr stark wechselt und daß die betreffenden Lösungen dem *Beerschen* Gesetz keineswegs immer gehorchen. Stets aber blieb die Absorption des freien Esters innerhalb der Grenzen des relativ stark absorbierenden Äthoxycrotonsäureesters und des bedeutend durchlässigeren Dimethylacetessigesters. Soweit herrschte vollkommene Analogie zu dem bei der spezifischen Refraktion besprochenen; *Hantzsch* konnte sogar den Gehalt des Gleichgewichtsesters an Keto- und Enolform in den verschiedenen Lösungsmitteln angenähert berechnen.

Die völlig abweichende Gestalt der Absorptionskurve des Natriumsalzes regte aber zu noch weiter gehenden Schlüssen an. Es kann sich nach *Hantzsch* dabei nicht um einen einfachen Austausch des Wasserstoffatoms der Hydroxylgruppe gegen Natrium handeln, denn ein solcher Vorgang hat in anderen Fällen, wo die Verhältnisse klar und übersichtlich sind, praktisch überhaupt keinen Einfluß auf die Absorption. *Hantzsch* gab daher den Alkalienolaten eine Konjugationsformel $\text{CH}_3 \cdot \text{C}=\text{CH} \cdot \text{COC}_2\text{H}_5$, nach der sie als innere Komplexsalze erscheinen.



Diese Formel gibt sehr gut das merkwürdige Verhalten gewisser anderer Metallverbindungen des Acetessigesters wieder, z. B. der Beryllium- und Aluminiumenolate (Abb. 252, Kurve 6), die den Salzcharakter vollkommen verloren haben, in indifferenten Mitteln reichlich löslich sind und sich sogar im Vakuum unzersetzt destillieren lassen. Viel später ist dann die Konjugationsformel von *Mills* u. *Gotts*, Journ. Chem. Soc. Lond. **1926**, 3121, dadurch bewiesen worden, daß sich diese Verbindungen vom Typus



als Spirane in optisch aktive Komponenten spalten lassen. Vgl. a. *Burgess* u. *Lowry*, ebenda **1924**, 2081.

Wir haben diese historische Reminiscenz hier eingeschaltet, um ein Bild von dem eigenartigen Charakter der mit Hilfe der Absorptionsmethode zu gewinnenden Gesichtspunkte zu geben; die Methode kommt der spezifisch organisch-chemischen, zugleich systematischen und kombinatorischen Denkweise in ganz besonderer Weise entgegen.

Will man die Bilanz aus dem ziehen, was sie an Bleibendem geschaffen hat, so darf man nicht verkennen, daß zwar wenige Konstitutionsbeweise heute allein auf Absorptionsmessungen gegründet sind, nicht zuletzt deshalb, weil der organische Chemiker sich auf die Dauer mit rein physikalischen Beweisen nicht gern begnügt, daß die Methode aber auf weiten Gebieten anregend und führend war, wie selten eine zweite.

In neuerer Zeit hat sich die Absorptionsmessung bei der Isolierung und Reindarstellung wichtiger Naturstoffe als unersetzliches Hilfsmittel erwiesen. *Windaus* konnte das Vitamin D₂, das bekanntlich bei der Bestrahlung von Ergosterin mit ultravioletttem Licht entsteht, in den Konzentraten nur mit Absorptionsmessungen verfolgen, *Warburg* hat in ähnlicher Weise Schlüsse auf die Natur der Atmungsfermente gezogen, und diese Beispiele ließen sich beliebig vermehren.

XII. Die Colorimetrie

Die Bedeutung der colorimetrischen Methoden hat in letzter Zeit ständig zugenommen. Früher galten colorimetrische Bestimmungen vielfach als wenig exakt, was zum Teil daran lag, daß die Apparate noch zu primitiv waren, zum anderen Teil aber wurden die vielfach einschränkenden Folgerungen, die sich aus der Tatsache ergeben, daß man es mit spektral gemischtem Licht zu tun hat, nicht genügend beachtet. Immerhin ist das gemeinsame Prinzip aller modernen Colorimeter schon in dem Apparat von *Dubosc* enthalten. Der bei der Colorimetrie immer wiederkehrende Vorgang ist ein Vergleich zweier erhellter Felder nach Intensität der Beleuchtung und nach Farbgleichheit bzw. Farbverschiedenheit. Man muß sich klar machen, daß es sich nicht, wie bei der Spektralphotometrie und bei der Bestimmung der spezifischen Drehung um einen reinen Intensitätsvergleich handelt, und daß diese Erweiterung sowohl eine Empfindlichkeitssteigerung als auch eine Empfindlichkeitsschwächung bedeuten kann, je nach der größeren oder geringeren Eignung des Beobachters, dessen Farbensichtigkeit verständlicherweise in der Colorimetrie eine ganz und gar entscheidende Rolle spielt. Farbenblinde können im allgemeinen keine colorimetrischen Messungen ausführen. Dies gilt also zunächst für die subjektive Colorimetrie, die objektive Colorimetrie vergleicht Helligkeit und Farbintensität photoelektrisch, doch hat sich die Methode noch nicht in die chemischen Laboratorien eingeführt.

Die erste Aufgabe ist die Herstellung von Prüf- und Vergleichslösung. Es lassen sich mehrere Möglichkeiten unterscheiden, die mehr oder weniger praktisch sind:

1. Man stellt mit dem Stoff, dessen Konzentration in der Prüflösung zu bestimmen ist, verschiedene Verdünnungen im gleichen Lösungsmittel her, vergleicht identische Schichtdicken und bestimmt, zwischen welchen beiden bekannten Verdünnungen die unbekannte liegt. Dieses Verfahren ist optisch ideal, es entspricht meßtechnisch vollkommen dem bei der Molekulargewichtsbestimmung nach *Barger* (vgl. S. 697) geübten. Da man bei praktisch gleichen Konzentrationen und bei gleichen Schichtdicken arbeitet, fallen alle Komplikationen heraus.

2. Man vergleicht mit einer Testlösung von bekanntem Gehalt und ändert die Konzentration der Prüflösung bis zur Farbgleichheit oder umgekehrt. Hierfür gelten die gleichen Voraussetzungen wie unter 1.

3. Man ändert (wie bei der Spektralphotometrie) die Schichtdicke von Prüf- oder Vergleichslösung oder auch beide. Dies ist die Methode von *Dubosc*, es treten dabei unter Umständen deshalb Schwierigkeiten auf, weil man im allgemeinen bei ungleicher Konzentration arbeitet (vgl. hierüber S. 726). Das Verfahren ist indessen bei weitem das bequemste. Die Genauigkeit läßt sich unter Einhaltung bestimmter Vorsichtsmaßregeln bei modernen Instrumenten bis auf etwa 0,5% treiben, sie ist natürlich, bei der Betrachtung mit dem Auge, physiologisch begrenzt. Erfahrungsgemäß gewöhnt sich das Auge mit der Zeit daran, nicht nur Helligkeitsunterschiede zu erfassen, sondern auch Farbtöne besser zu unterscheiden.

Die erste Voraussetzung ist, daß das in die beiden Lösungen eingestrahlte Licht vollkommen gleiche Intensität hat. Man erreicht das in optisch vollkommener Weise bei Tageslicht durch Reflexion an einer weißen Unterlage,

für künstliche Beleuchtung in prinzipiell gleicher Art wie beim Spektralphotometer. Die beiden Strahlenbündel werden mit dem *Hüfnerschen* Rhombus (vgl. S. 722) vereinigt und erscheinen im Gesichtsfeld durch eine scharfe Grenzlinie geschieden, genau wie beim Halbschattenapparat (S. 736) als halbkreisförmige, erleuchtete Felder.

Die Variation der Schichtdicken geschieht nach dem Eintauchprinzip in ganz ähnlicher Weise wie beim *Baly-Gefäß*, der Einfluß des Lösungsmittels wird durch die unmittelbar einleuchtende Anordnung der Abb. 253 ausgeschaltet, die Regulierung der Schichtdicken läßt sich bequem mit mehr als ausreichender Genauigkeit vornehmen und an geteilten Linealen unmittelbar ablesen.

Die Ablesegenauigkeit wird sehr verbessert, wenn nicht weißes, sondern spektral vorgereinigtes Licht zur Verwendung kommt. Man erreicht das durch Vorschalten von Lichtfiltern. Wählt man annähernd die Komplementärfarbe der Lösungen, so kommt zur Einstellung auf gleiche Helligkeit die Einstellung auf gleiche Farbtonung hinzu, was unter Umständen die Genauigkeit wesentlich erhöht.

Besondere Einrichtungen zur Konstanthaltung der Temperatur sind entbehrlich, da immer bei Zimmertemperatur beobachtet wird und man lediglich auf Temperaturgleichheit zu achten hat.

Zu colorimetrischen Zwecken verwendete Lösungen müssen optisch möglichst rein sein, dürfen also keine Trübungen enthalten. Beim Filtrieren durch gewöhnliche Filter wird das nicht erreicht, bzw. man bringt unter Umständen sogar erst Filterfasern in die Lösungen hinein. Gut brauchbar sind Blaubandfilter von *Schleicher* und *Schüll*. Es wird empfohlen, Testlösung und Prüflösung vor der Messung durch Filter gleicher Art laufen zu lassen, um einen annähernd gleichen Trübungsgrad herzustellen. Bei der Untersuchung kolloid oder teilweise kolloid gelöster Systeme ist zu bedenken, daß der Dispersitätsgrad der Testlösungen sich beim Lagern erheblich ändern kann, wobei Farbton und Durchlässigkeit gleichfalls Veränderungen unterworfen sind.

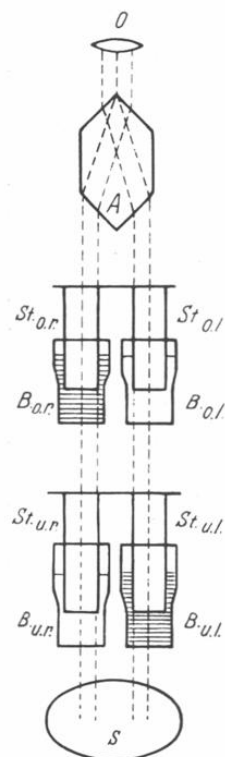


Abb. 253. Schema eines Colorimeters

Eine unter Chemikern wenig bekannte Erscheinung ist der sog. „optische Hauch“, ein mit bloßem Auge nicht sichtbarer, auch bei sorgfältig aufbewahrten Instrumenten mit der Zeit an allen freien Glasoberflächen auftretender, feiner Belag, der bei den vielen Reflexionsflächen des Colorimeters durch Häufung der Abweichungen zu Fehlern führen kann. Es wird empfohlen, ihn vom Hersteller selbst beseitigen zu lassen.

Der Beobachter muß das Auge vor der Ablesung auf Dunkel adaptieren, Colorimeter werden natürlich wie alle feinen optischen Meßinstrumente in Räumen mit Verdunkelungsvorrichtung aufgestellt.

Über die Anwendungsbereiche der verschiedenen Herstellungsmethoden von Vergleichslösungen gilt etwa das Folgende: Es ist immer dann zweckmäßig,

nach 1. (S. 729) zu verfahren, wenn es sich um gelegentlich auftretende Bedürfnisse handelt.

Mit Vergleichsskalen kann man immer dann arbeiten, wenn nur die Substanz, deren Menge bzw. Konzentration bestimmt werden soll, in reinem Zustand verfügbar ist. Man geht ganz ähnlich vor wie auf S. 698 geschildert, stellt erst Skalen in geometrischer Reihe mit groben Abständen her, wobei man bei den in Frage stehenden, farbigen Flüssigkeiten schon mit bloßem Auge ungefähr schätzen kann, und gabelt dann planmäßig mit der gewünschten Genauigkeit ein. So kann man z. B. den Fortgang einer Extraktion, einer Perforation oder den Erfolg des Ausschüttelns bequem verfolgen. Für solche Arbeiten genügen oft schon Reagensgläser, besonders viereckige, die man zweckmäßig im sog. *Walpoleschen* Block beobachtet (Abb. 254), mit dem man durch Hintereinanderschalten auch eine eventuelle Eigenfarbe des Lösungsmittels unschädlich machen kann.

Das Prinzip der Vergleichsreihe wird von *Wulf* auch beim sog. Folien-colorimeter (Hersteller *Lautenschläger*) benutzt, mit dem Wasserstoffionenkonzentrationen zwischen p_H 1,4 und 12,6 mit einer Genauigkeit von 0,2 bestimmt werden.

Nach dem zweiten Verfahren (S. 729) arbeitet man wie folgt: die Prüflösung wird in den Apparat gebracht, in das Vergleichsrohr füllt man etwas weniger von der Vergleichsflüssigkeit, d. i. nicht allein das Lösungsmittel, sondern sonstige Stoffe, vor allem solche, die für das Eintreten einer farbegebenden Reaktion wichtig sind, man stellt — sozusagen — das Reaktionsmilieu her. Dann tropft man aus einer Bürette eine Standardlösung bekannter Konzentration zu, bis Farbgleichheit, sei es durch einfache Verdünnung, sei es durch die betreffende Reaktion, erreicht ist, füllt auf gleiche Schichtdicke (also praktisch, wegen der Ähnlichkeit der Form von beiden Meßrohren, gleiche Konzentration) auf und korrigiert nun mit einigen Tropfen der Standardlösung.

Die Vergleichsmessung mit dem Colorimeter geschieht dann wie oben geschildert. Um dieses unter Umständen sehr wichtige Verfahren noch zu erläutern, mag folgendes Beispiel dienen: Es sei aus einer ätherischen Lösung mit Natronlauge ein Nitrophenol ausgeschüttelt worden. Man stellt sich eine mit Äther gesättigte Natronlauge von gleicher Konzentration her, bringt sie in das Vergleichsrohr, läßt aus der Bürette eine wässrige Natrium-Nitrophenolatlösung zufließen, bis Farbgleichheit herrscht, füllt mit äthergesättigter Natronlauge auf und korrigiert die entstandene Abweichung mit wenigen Tropfen der Phenolatlösung von bekanntem Gehalt. Bis auf geringe Unterschiede vergleicht man so die beiden Nitrophenolmengen bei der gleichen Alkalinität und bei Gegenwart von Äther, was wegen der Hydrolyse des Natriumsalzes einerseits, wegen der Dichteänderung durch Äther andererseits erforderlich ist. Eine Korrektur würde man dadurch anbringen können, daß man, nachdem zum erstenmal auf Farbgleichheit eingestellt ist, zur Prüflösung ebensoviel Natronlauge zugibt, wie aus der Standardlösung als Nitrophenolat hinzugekommen ist. Das Verfahren kann, wenn eine unveränderliche Standardsubstanz vorhanden ist, etwa ein gefärbter Glaszylinder, sinngemäß umgekehrt ausgeführt werden.

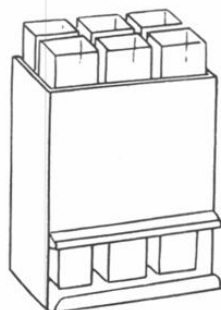


Abb. 254. *Walpole* scher Block

Das dritte Verfahren, in der Änderung der Schichtdicke bestehend, kann außer nach dem Tauchprinzip noch anders geschehen. Im für p_H -Bestimmungen gebrauchten *Bjerrumschen* Colorimeter benutzt man Doppelkeile, die mit der Indikatorlösung gefüllt sind und meßbar verschoben werden. Für einfache Messungen sehr bequem ist der von *Hegner* angegebene Zylinder mit Hahn am Boden, aus dem man Flüssigkeit in ein Schälchen abfließen läßt. Mit solchen Zylindern lassen sich ohne besonderen Apparat bereits ganz leidliche Genauigkeiten erreichen, wenn die Umstände sonst günstig sind.

Die sog. Mikrocolorimeter haben keine prinzipiell von den übrigen abweichende Bauart. Es leuchtet ein, daß man die Schichtdicken nicht beliebig verkleinern kann, weil sonst wegen mangelnder Parallelität der Stirnflächen empfindliche Fehler auftreten würden. Man verwendet also sehr schmale Eintauchgefäße. Im Handel sind Spezialausführungen, mit denen Messungen an Volumina von 1 ccm bei einer Schichtdicke von 60–70 mm, wie man leicht einsieht mit der gleichen Genauigkeit wie gewöhnlich ausgeführt werden können.

Daß man mit empfindlichen Colorimetern durch Anschluß an einen absoluten Standard auch Extinktionsmessungen ausführen kann, ist nach dem oben Gesagten klar. Man kann, was neuerdings sehr in Aufnahme kommt, mit sog. neutralgrauen Lösungen arbeiten, deren Lichtschwächungsintensität ein für allemal bekannt ist. Man weiß also z. B. mit welcher Schichtdicke die Graulösung eingesetzt werden muß, um das eingestrahle Licht auf $\frac{1}{10}$ zu schwächen und findet nach Einschaltung von verschiedenen Filtern bei verschiedenen Schichtdicken der Prüflösung gleiche Helligkeit für verschiedene Spektralgebiete. Die Genauigkeit ist hierbei im wesentlichen von der Güte der Filter abhängig.

Wie bei der Messung der Lichtbrechung orientiert man sich über technische Einzelheiten am besten durch Vergleich der Druckschriften, die von den herstellenden optischen Werken ausgegeben werden.

XIII. Die Nephelometrie

Die Nephelometrie ist eine Abart der Colorimetrie, sie ist aber keine Absorptionsmethode, weil nicht beim Lichtdurchgang geschwächtes, sondern von den Teilchen eines trüben Systems abgebeugtes, sog. *Tyndall*-Licht gemessen wird. Wir gehen nicht auf die von *Rayleigh* stammende Theorie des Zusammenhanges der Intensitäten von eingestrahlttem und senkrecht abgebeugtem Licht ein. Voraussetzung für die praktische Anwendung des Verfahrens zum Vergleich von trüben Lösungen ist die Gleichheit der Teilchengröße, weil nur dann die Intensitätsabhängigkeit die gleiche ist. Dann reduziert sich die Rechnung auf die einfache Beziehung, daß die Intensität des abgebeugten Lichtes der Höhe der zur Wirkung kommenden *Tyndall*-Zone direkt proportional ist. Da die ausgestrahlte Menge Licht aber wiederum proportional der abbeugenden Stoffmenge ist, so folgt:

$$c \cdot h = K.$$

Darin ist c die Konzentration, h die Schichthöhe und K eine Apparatkonstante. Bei dieser Art der Berechnung wird nicht berücksichtigt, daß das von tieferen Schichten abgebeugte Licht auf dem Weg durch die trübe Flüssigkeit seinerseits durch Absorption geschwächt werden kann, es ist daher empfehlenswert, die

Schichthöhen bei der Prüf- und Testlösung annähernd gleich hoch zu machen, wenn eine besondere Genauigkeit gewünscht wird.

Das Wesentliche der Meßeinrichtung ist in der Abb. 255 schematisch gezeigt. Das Licht der Lampe fällt durch die meßbar zu verändernde Blende *B* senkrecht zur Längsachse des Nephelometergläschens ein und durchsetzt dieses. Die Höhe der durchstrahlten Schicht wird mit der Blende variiert. In die Lösung taucht, ähnlich wie beim Colorimeter, ein unten plangeschliffener, massiver Glaszylinder ein, damit keine störende Oberfläche gegen Luft entsteht. Zwei derartige Anordnungen sind nebeneinander angebracht. Entweder wird die ganze nephelometrische Einrichtung als Ergänzung zu einem *Dubosc*-Colorimeter geliefert oder es werden bei Spezialinstrumenten die beiden Bündel abgelenkten Lichtes in prinzipiell gleicher Weise wie dort als halbkreisförmige Felder nebeneinander im Gesichtsfeld eines Fernrohrs abgebildet. Das Beobachtungsverfahren unterscheidet sich nicht von dem oben besprochenen, die Lichtintensitäten sind im allgemeinen gering, daher ist das Auge gut auf dunkel zu adaptieren. Was für colorimetrische Lösungen bezüglich der Reinheit gesagt ist, gilt für nephelometrische Messungen sinngemäß in gesteigertem Maße, weil hier falsche Trübungen, namentlich grobdispenser Natur, die nicht nur beugen, sondern auch reflektieren, das Resultat völlig fälschen können.

Es ist im allgemeinen nicht angängig, die getrübbte Vergleichslösung aus dem gleichen Stoff herzustellen, der in der Prüflösung die Trübung bewirkt. Daher verwendet man Standardlösungen oder feste Trübungsstandarde, die stets die gleiche Lichtabbeugung hervorrufen. Als Standardsubstanz wird gewöhnlich Glykogen verwendet. *Rona* und *van Eweyk* [Biochem. Z. **149**, 176 (1924)] beschreiben die Selbstherstellung geeigneter Präparate. Bequemer sind feste, unveränderliche Trübungskörper, die von den Herstellern der Nephelometer geliefert werden.

Normale Instrumente fassen etwa 17 ccm Flüssigkeit, sog. Mikronephelometer arbeiten mit etwa 3 ccm.

Eine ins einzelne gehende Beschreibung der Methode ist kaum nötig; die Handgriffe werden in den Druckschriften der Hersteller ausführlich beschrieben, die behelfsmäßige Ausführung von nephelometrischen Messungen im Laboratorium ist nicht gut durchführbar.

Der Anwendungsbereich der Methode liegt hauptsächlich auf dem physiologisch-chemischen Gebiet. Es ist aber keineswegs angängig, beliebige Trübungen nephelometrisch untersuchen zu wollen. Ob eine Trübung sich zur Untersuchung eignet, muß stets erst durch systematische Vorversuche ermittelt werden, so daß die Methode zwar als auf Sondergebieten ungemein wichtig, aber zugleich als nicht ohne weiteres allgemein anwendbar bezeichnet werden muß.

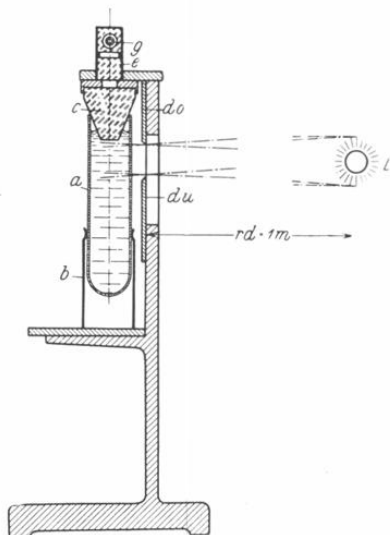


Abb. 255. Nephelometer

XIV. Die optische Rotation (Polarimetrie)

Die Ablenkung der Schwingungsebene von linearpolarisiertem Licht beim Durchgang durch Materie spielt in der organischen Chemie deshalb eine so hervorragende Rolle, weil sie sowohl zur Charakteristik als auch, wegen der bekannten Zusammenhänge zwischen Konfiguration und optischer Aktivität, zur Konfigurations- und abgeleitet zur Konstitutionsermittlung verwendet werden kann.

Eine ähnlich einfache und anschauliche physikalische Deutung der Zusammenhänge, wie bei der Refraktion, existiert für die optische Rotation nicht. Die Meßgrößen sind daher konventionell definiert.

Zwischen dem Ablenkungswinkel und der Länge der durchstrahlten Schicht herrscht strenge Proportionalität. Außerdem ist der Winkel, und zwar im allgemeinen in rechnerisch schwer faßbarer Weise, von der Wellenlänge des eingestrahnten Lichtes und von der Temperatur abhängig, genau wie der Brechungskoeffizient.

Als spezifisches Drehungsvermögen oder spezifische Rotation bezeichnet man den Winkel $[\alpha]$, um den eine Flüssigkeit oder eine Lösung die Polarisations-ebene ablenken würde, wenn sie im Kubikzentimeter 1 g wirksame Substanz enthielte, und wenn der Weg des Lichtes im aktiven Medium 10 cm betrüge. Wegen des meist unterhalb von 1 liegenden spezifischen Gewichtes der organischen Flüssigkeiten und wegen der praktischen Unmöglichkeit, Lösungen von solcher Konzentration herzustellen, ist die Definition reichlich abstrakt.

Bei homogenen Flüssigkeiten mißt man den Winkel, um den eine 10 cm lange Schicht ablenkt und dividiert mit der Dichte bei der Beobachtungstemperatur; die spezifische Drehung ist also: $[\alpha] = \alpha \cdot \frac{1}{d}$, wenn α der für 10 cm beobachtete oder aus anderen Schichtdicken darauf umgerechnete, gemessene Ablenkungswinkel ist. Werden noch Meßtemperatur und Wellenlänge angegeben, z. B. $[\alpha]_{\text{D}}^{20}$ (vgl. S. 709), so ist dieser Ausdruck eine charakteristische Stoffkonstante.

Bei Lösungen treten noch zwei einschränkende Bedingungen hinzu. Erstens ist α , der gemessene Ablenkungswinkel, im allgemeinen der Konzentration nicht proportional, und zweitens ist er stets von der Natur des Lösungsmittels abhängig. Die vollständige Angabe der spezifischen Drehung für Lösungen lautet daher z. B. für die *d*-Weinsäure:

$$[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +11,98^{\circ}, \text{ Wasser, } p = 20.$$

Darin ist p der Prozentgehalt, also 20 g in 100 g Lösung.

Man errechnet $[\alpha]$ bei Lösungen demnach aus den folgenden Bestimmungsstücken:

1. Beobachteter Ablenkungswinkel: α ,
2. Länge des Beobachtungsrohres in Dezimetern: l ,
3. Gramme aktiver Substanz in 100 g Lösung: p ,
4. Dichte der Lösung bei der Meßtemperatur: d ,

$$[\alpha] = \alpha \cdot \frac{100}{l \cdot p \cdot d}.$$

Wird nicht der Gewichtsprozentgehalt, sondern die Volumenkonzentration angegeben, so tritt an Stelle von 3:

3a. Gramme aktiver Substanz in 100 ccm Lösungsmittel = c und an Stelle von $p \cdot d$ in der obigen Formel ist c einzusetzen:

$$[\alpha] = \alpha \cdot \frac{100}{l \cdot c}.$$

Die zweite Art der Rechnung ist bequemer, weil die Dichtebestimmung fortfällt, aber ungenauer, wenn mit den üblichen Meßkolben und kleinen Flüssigkeitsmengen von etwa 25 ccm gearbeitet wird.

a) Polarisationsapparate

Die Konstruktion der Polarisationsapparate geht stets auf das einfache Schema Abb. 256 zurück.

Die im Brennpunkt des Kondensors K stehende Lichtquelle L sendet parallele Strahlen durch das *Nikolsche* Prisma P (Polarisator). Das austretende, linearpolarisierte Licht durchsetzt die Meßröhre M und erfährt dort eine Ablenkung seiner Schwingungsebene, im Uhrzeigersinn oder dagegen, wenn das Meßrohr eine aktive Substanz enthält. Stand vorher das zweite *Nikolsche* Prisma A (Analysator) in seiner Polarisationssebene um 90° gegen das erste verdreht, so war das Gesichtsfeld im Beobachtungsfernrohr B dunkel, jetzt ist es partiell (oder im Sonderfall vollkommen) aufgehellt und muß um einen am Teil-

kreis T des Beobachtungsfernrohres abzu-
lesenden Winkel α gedreht werden, damit
wieder völlige Dunkel-
heit eintritt. Je nach-

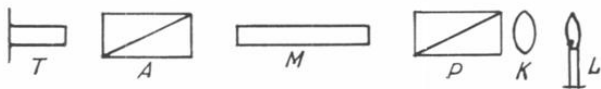


Abb. 256. Schema des Polarisationsapparates

dem der Beobachter den Analysator im Uhrzeigersinn oder dagegen drehen muß, um die Dunkelstellung auf dem kürzesten Wege zu erreichen, wird die Drehung als positiv (+, rechts) oder negativ (–, links) bezeichnet, wobei nur Folgendes zu beachten ist: Bei Drehung des Analysators um seine Achse gibt es zwischen 0° und 360° vier Dunkelstellungen. Bei den gleich zu beschreibenden Halbschattenapparaten gibt es zwar nur zwei, um 180° auseinanderliegende Nullstellungen, aber wenn etwa ein Ablenkungswinkel von -170° beobachtet würde (kürzester Weg), so wäre es möglich, daß die betreffende Substanz in Wahrheit positiv und zwar um 190° dreht, was offenbar, da $170^\circ + 190^\circ = 360^\circ$, für die Ablesung dasselbe bedeutet. In Zweifelsfällen mißt man daher in einem Rohr von halber Schichtdicke zum zweitenmal und würde nun entweder -85° oder $+95^\circ$ finden, wodurch die Entscheidung getroffen ist. Solche Ablenkungsbeträge kommen nur bei homogenen Flüssigkeiten und sehr großen Schichtdicken vor, an Lösungen werden sie nicht beobachtet.

Mit der eben erläuterten primitiven Anordnung würde man nur zu sehr geringen Meßgenauigkeiten kommen, da das Auge für absolute Helligkeitsunterschiede zu wenig empfindlich ist.

Nach dem Prinzip von *Laurent* reduziert man daher die Beobachtung in folgender Weise auf einen Helligkeitsvergleich: Vor den Polarisator bringt man eine Quarzplatte, die seine Stirnfläche zur Hälfte bedeckt. Da Quarz (Bergkristall) im kristallisierten Zustand optisch aktiv ist, wird die (etwa) lotrechte Schwingungsebene des vom Polarisator erzeugten, linearpolarisierten Lichtes um einen gewissen Winkel ε abgelenkt, was in der Skizze Abb. 257 a durch

die Schraffierung der Stirnflächen angedeutet ist. Bildet man jetzt die Lichtquelle auf dem Fernrohrobjektiv ab, so erscheint das Gesichtsfeld in zwei Hälften mit scharfer Trennungslinie zerlegt. Von diesen kann jetzt natürlich immer nur eine völlig dunkel sein, denn wenn, nach Abb. 257 a, die linke Hälfte dunkel ist, weil Polarisator und Analysator unter 90° stehen, so bildet die Schwingungsebene des von der Kombination Polarisator-Quarzplatte entlassenen Lichtes mit der Polarisationssebene des Analysators einen von 90° notwendigerweise abweichenden Winkel. Beim Drehen des Analysators ändert sich die Helligkeit der beiden Gesichtshälften ständig, und zwischen 0° und 360° gibt es paarweise je zwei Stellungen gleicher Helligkeit, die um 180° auseinanderliegen. Es sind, wie man leicht einsieht, diejenigen, bei denen die gegeneinander geneigten Schwingungsebenen mit der Analysatorebene den gleichen Winkel $\gamma = 90^\circ - \frac{\varepsilon}{2}$ bilden. Eine dieser Stellungen ist in Abb. 257 b durch entsprechende Schraffierung gekennzeichnet, die Winkelgleichheit bewirkt, daß die von den

äquidistanten Linien abgegrenzten Felder in diesem Falle rechts und links identisch hell oder dunkel werden. In der Skizze ist der besseren Anschaulichkeit halber nicht der Analysator, sondern der Polarisator gedreht, was natürlich optisch auf das gleiche hinauskommt.

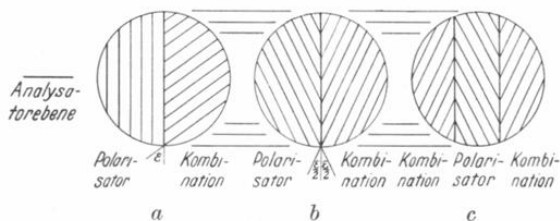


Abb. 257. Wirkung der Halbschatteneinrichtung

An Stelle der Quarzplatte führte Lippich ein zweites Nikolsches

Prisma ein, wodurch die optische Definition verbessert wird. Schließlich bringt man bei sehr genauen Instrumenten vor dem Polarisator nach Abb. 257 c zwei Hilfsprismen an, deren Schwingungsebenen zueinander parallel, aber gegen die des Polarisators gedreht sind; dann ist das Gesichtsfeld in drei Streifen zerlegt, von denen die beiden äußeren stets gleiche Helligkeit haben. Bei dieser Anordnung gelingt aus physiologischen Gründen die Einstellung auf gleiche Helligkeit aller drei Felder mit der maximalen Schärfe.

Wie hier nicht weiter abgeleitet werden soll, ist ein derartiger „Halbschattenkomparator“ theoretisch um so empfindlicher, je kleiner der Winkel ε gewählt wird. Andererseits aber tritt dann gleiche Helligkeit der Streifen schon bei einer nur geringen Aufhellung bzw. bei fast vollkommener Dunkelheit ein, was für die Beobachtung wiederum ungünstig ist. Da andererseits das Auge bei geringen Flächenhelligkeiten an sich empfindlicher ist als bei zu großen, wird der Winkel ε nach der Erfahrung und nach der Stärke der verwendeten Lichtquelle gewählt. Er kann bei hochempfindlichen Instrumenten innerhalb 0° und etwa 20° verändert werden, um besonders dunkle Objekte der Beobachtung besser zugänglich zu machen. Wie oben schon bemerkt, gibt es auch beim Halbschattenapparat im Raum von 2π vier Stellungen gleicher Helligkeit. Diese sind aber im allgemeinen paarweise verschieden, das eine Paar liegt näher an Dunkelstellung, das andere näher an maximaler Helligkeit. Man benutzt als Nullstellung nur das erste. Für $\varepsilon = 45^\circ$ würden die vier Stellungen identisch werden, so hohe „Halbschattenwinkel“ werden indessen nie verwendet.

Bei veränderlichem Halbschattenwinkel ist natürlich auch die Nullage vor dem Teilkreis veränderlich.

Ein Instrument moderner Bauart von *Schmidt* und *Haensch* zeigt die Abb. 258. Die nicht mit abgebildete Lichtquelle (Natriumbrenner oder Osram-Natriumlampe) ist gegen die optische Achse fixiert, der Stutzen *B* kann Flüssigkeitsfilter zum optischen Reinigen des Lichtes aufnehmen, bei *h* ist ein am Polarisator befestigter Hebel schwenkbar, mit dem der Halbschattenwinkel meßbar verändert wird. Dann folgt die Kammer für das Polarisationsrohr, dessen Handhabung gleich besprochen wird, und der nicht sichtbare, mit dem Fernrohr *F* und mit dem Teilkreis *K* fest verbundene Analysator. Der Teilkreis besitzt zwei um 180° gegenüberliegende Nonien, er wird mit der Spiegeleinrichtung S_2S_3 beleuchtet, zur Ablesung sind zwei Lupen *LL* vorhanden.

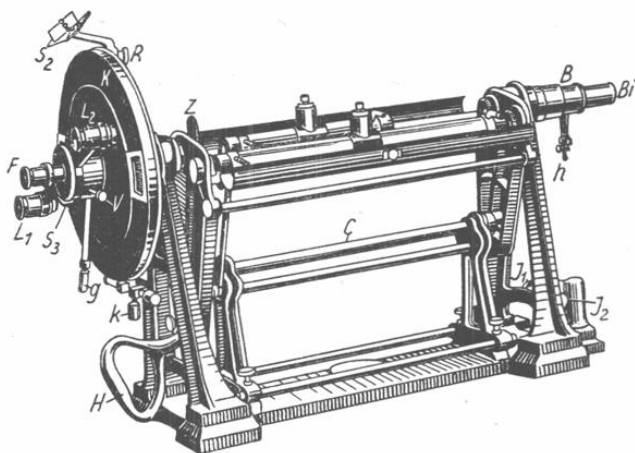


Abb. 258. Polarisationsapparat

Die reine Meßgenauigkeit dieser Anordnung beträgt $\pm 0,005^\circ$. Sie ist u. a. von der spektralen Reinheit des Lichtes abhängig.

Ein im übrigen ganz analog gebauter Apparat der gleichen Firma, der sog. *Landolt'schen* Halbschattenapparat, ist für Messungen bei verschiedenen Temperaturen eingerichtet, was besondere Vorrichtungen zum Zentrieren der heizbaren Röhren notwendig macht.

In der Technik benutzt man Polarisationsapparate zur Konzentrationsbestimmung z. B. von Zuckerlösungen, bei denen α dem Zuckergehalt ziemlich genau proportional ist, wenigstens bis etwa 15% . Diese Saccharimeter genannten Instrumente haben Einrichtungen zur Beobachtung im weißen Licht, sog. Quarzkeilkompensatoren; die älteren Modelle arbeiteten mit feststehendem Analysator. Sie enthielten ein Quarzkeilpaar (nach Art des bekannten *Babinet*-Kompensators zur Messung der Doppelbrechung) von veränderlicher Dicke, mit dem die Drehung entsprechend ausgeglichen werden kann. Eingestellt wurde auf einen bestimmten Farbton. Eine nähere Beschreibung dieser rein praktischen Zwecken dienenden und an sich kostspieligeren Konstruktionen kann hier unterlassen werden.

Um die spezifische Drehung bei verschiedenen Wellenlängen des eingestrahnten Lichtes zu bestimmen, bedient man sich entweder sehr strenger Filter, die aus dem Licht einer weißstrahlenden Lampe die betreffende Strahlenart ausziehen, oder aber man läßt nur spektral bereits zerlegtes Licht in das optische System eintreten.

Als optische Filter dienen gewöhnlich Lösungen, entsprechende Rezepte sind von *Landolt* (Das optische Drehungsvermögen; Braunschweig 1898, S. 387) angegeben worden. Das mit solchen Mitteln erhältliche Licht ist indessen keineswegs streng monochromatisch, man findet durch Vergleich mit Quarzplatten bekannter spezifischer Rotation lediglich die optischen Schwerpunkte, deren Abweichungen von der Lage benachbarter Spektrallinien immerhin noch bis zu $6\ \mu\mu$ betragen.

Lediglich das von *Lippich* angegebene Filter zur Reinigung des vom Natriumbrenner erzeugten Lichtes hat heute noch praktische Bedeutung, es besteht aus zwei Komponenten. 1. Eine 10 cm lange Cuvette oder ein 10 cm langes Rohr mit 6%iger Kaliumpyrochromatlösung. 2. Eine 1,5-cm lange Cuvette oder ein ebensolanges Rohr mit folgender Lösung: 5 g Uranylsulfat werden in 100 ccm destilliertem Wasser gelöst und mit 2 g reinem, gepulvertem Zink versetzt. In



Abb. 259. Polarisationsrohr

Abständen werden 3mal je 1 ccm konzentrierte Schwefelsäure zugesetzt, man wartet das Abklingen der Wasserstoffentwicklung ab, läßt 6 Stunden verschlossen stehen, filtriert rasch in die Cuvette, verschließt diese luft-

frei und wartet 24 Stunden bis zur Verwendung. Die Lösung hält sich gut verschlossen 4—8 Wochen lang.

Für weniger empfindliche Messungen genügt die Kaliumpyrochromatlösung allein. An Stelle des Natriumbrenners verwendet man heute bequemer die Natriumdampflampe (vgl. S. 711). Da die D-Linie eine Doppellinie ist, kann Natriumlicht streng genommen nie exakt monochromatisch sein. Wichtiger sind heute die sog. Monochromatoren, im Prinzip nichts anderes als Spektralapparate, die ein je nach der Lichtquelle kontinuierliches oder diskontinuierliches Linienspektrum entwickeln, von dem nur enge Bereiche oder auch nur einzelne Spektrallinien verwendet werden. Das spektral zerlegte Licht kann natürlich noch weitergefiltert werden.

Als Monochromatoren verwendet man zweckmäßig geradsichtige Prismensätze nach *Amici*, bei denen eine mittlere Wellenlänge das Prisma ohne Ablenkung durchsetzt, weil dadurch die Anordnung handlicher wird. *Schmidt* und *Haensch* stellen solche Einrichtungen in Verbindung mit den oben besprochenen Instrumenten als Universalpolarimeter her, die bei Dreiteilung des Gesichtsfeldes eine reine Meßgenauigkeit von $\pm 0,001^\circ$ erreichen.

Die zu den Refraktometern gehörigen Polarisationsrohre haben die Form der Abb. 259. Die üblichen Längen sind 0,5, 1 und 2 dm. Der innere Durchmesser muß um etwa 3 mm größer sein als der Durchmesser der Blenden des Polarisationsapparates, damit keine optischen Störungen durch Reflexion an den Wänden entstehen.

Selbstverständlich müssen die Rohrenden eben und genau normal zur Achse geschliffen sein, die planparallelen Verschlußplatten dürfen keine Spannungsdoppelbrechung zeigen, die ebenfalls das Resultat fälschen würde. — Das gereinigte und getrocknete Rohr wird einseitig mit der Platte und dem verschraubbaren

Messingdeckel verschlossen, zwischen Deckel und Platte kommt ein Kautschuk- oder Lederring, man schraubt den Deckel sehr vorsichtig, nicht zu fest, auf, um Spannungen in der Verschußplatte zu vermeiden. Die Meßflüssigkeit wird mit einem langstieligen Trichter vorsichtig eingegossen, damit keine Luftblasen entstehen, bei engen Röhren läßt man sie besser aus einer feinen Pipette zufließen, bis eine Flüssigkeitskuppe über dem freien Ende steht. Diese streift man mit der zweiten Verschußplatte vorsichtig ab, so daß sich keine Luft im Inneren fängt, saugt mit Filtrierpapier den Flüssigkeitsüberschuß auf, verschraubt wie oben mit dem zweiten Deckel und putzt die Stirnfläche der Platte sauber. Bei dem in Abb. 259 gezeigten Patentbeobachtungsrohr von *Schmidt u. Haensch* kann man Luftblasen in den Kropf am rechten Ende bringen, wo sie außerhalb des Strahlenganges nicht stören.

Für Beobachtungen bei wechselnder Temperatur hat man Röhren mit mittlerem Stutzen, in den ein Thermometer eintaucht. Sie erhalten Metallmäntel, in denen warmes Wasser oder eine andere Heizflüssigkeit strömt, sind mit Gummiballverschlüssen gegen das zu starke Abdunsten von Lösungsmitteln versehen und können im übrigen sehr verschieden konstruiert sein. Wir verweisen auf *Landolt* (a. a. O., S. 396) und *Aberhalden* [*Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem.* **84**, 300 (1913)].

Zum Arbeiten mit sehr kleinen Flüssigkeitsmengen verwendet man Polarisationsröhren vom gleichen äußeren Durchmesser wie die gewöhnlichen, aber mit engerem Lumen. Die von *E. Fischer* [*Ber. dtsch. chem. Ges.* **44**, 129 (1911)] benutzten Röhren haben eine Länge von 0,5 dm und bei einem Lumen von 1,5 mm ein Fassungsvermögen von etwa 0,1 ccm, genauere Bestimmungen werden in Röhren von 1 dm Länge und 0,2 ccm Inhalt ausgeführt. Das zugehörige Pyknometer faßt 0,07 ccm und hat Flaschenform (Abb. 260). Zur Füllung des Rohres verwendet man eine capillar ausgezogene Pipette, deren Schnabel bis auf den Boden reicht. Zur Dichtebestimmung entnimmt man nach der Messung mit derselben Pipette die Lösung und reicht bei dem geringen Inhalt des Pyknometers damit aus. Man braucht also etwa 10 mg Substanz; die Wägegenauigkeit beträgt entsprechend $\pm 0,02$ mg.



Abb. 260.
Mikro-
Pyknometer

Das Mikropolarisationsrohr kann in den besseren Apparaten an Stelle des gewöhnlichen verwendet werden, wenn die Blenden austauschbar sind und die Seele des Rohres genügend optisch genau liegt. Es wird empfohlen, die Mikroröhrchen vor der Ablesung längere Zeit ruhig im Apparat liegen zu lassen, damit Trübungen, wie sie bei der Herstellung so geringer Lösungsvolumina verständlicherweise leichter auftreten, sedimentieren können, was der Erfahrung nach bei den benutzten Abmessungen häufig noch eintritt.

Besondere Meßmethoden verlangt die Ermittlung des unter Umständen enorm hohen spezifischen Drehungsvermögens der kristallinen Flüssigkeiten. Die Gründe für das Zustandekommen der Erscheinung sind ganz andere wie die, welche für normale Flüssigkeiten und Lösungen maßgebend sind. Vgl. dazu *D. Vorländer*, *Chemische Kristallographie der Flüssigkeiten*, Leipzig 1927.

Die spezifische Drehung fester, kristalliner Substanzen, die im organischen Laboratorium keine Rolle spielt, wird definiert als diejenige Ablenkung, welche eine Kristallplatte von 1 mm Dicke hervorruft, sie ist von den kristallographischen Richtungen abhängig.

Die spezifische Drehung gasförmiger Stoffe ist wenig erforscht; daß die im flüssigen und gelösten Zustand optisch aktiven Stoffe auch im Dampfzustand aktiv sein können, wurde z. B. am Terpentinöl festgestellt. Im kristallisierten Zustand haben viele optisch aktive organische Substanzen kein Drehungsvermögen mehr, bei anderen, die an sich nicht aktiv sind, tritt es gerade im festen Zustand, aus ganz anderen Gründen, auf.

b) Bestimmung des Drehwertes

Zur Bestimmung ist noch folgendes zu bemerken. Ein nachträgliches Filtrieren der Prüflösungen ist wegen möglicher Konzentrationsänderungen nicht ohne Gefahr. Die Konzentration soll annähernd 10% betragen, bei schwächer konzentrierten Lösungen wegen zu geringer Löslichkeit nimmt man das 2-dm-Rohr. Das meist verwendete Lösungsmittel ist Wasser, man muß es durch Auskochen sorgfältig luftfrei machen. In Wasser schwer lösliche Säuren oder Basen werden meist in Form ihrer Salze untersucht. Außer Wasser werden vor allem Äthanol, Aceton, Benzol, Pyridin und Chloroform benutzt, dabei ist die Gefahr einer Konzentrationsänderung unter Umständen schon beim Umfüllen gegeben, man darf damit nicht zu lange zögern. Die Lösung soll beim Einfüllen die spätere Meßtemperatur haben, ebenso wie das Polarisationsrohr, damit sich bei späterer Ausdehnung im geschlossenen Rohr nicht etwa ihre Dichte ändert.

Zur Herstellung der Lösungen selbst wägt man entweder eine passende Menge in den Maßkolben ein und füllt bis zur Marke auf, oder man wägt in einem beliebigem, mit eingeschliffenem Stopfen versehenen Kölbchen die Substanz ab, läßt so viel Lösungsmittel zufließen, daß eine annähernd 10%ige Lösung entsteht, und bestimmt das Gesamtgewicht.

In diesem Falle ist eine Dichtebestimmung vorzunehmen, worüber man S. 676 das Nötige findet. Das bei t^0 gefundene spezifische Gewicht wird mit Hilfe einer Tabelle, die man im Chemiker-Kalender findet, auf Wasser von 4^0 reduziert: W_t war der Wasserwert des Pyknometers bei t^0 , L_t das Gewicht der Lösung im Pyknometer bei t^0 ; ist W_4 das aus der Tabelle errechnete Gewicht der Füllung des Pyknometers mit Wasser von 4^0 , so ist in ausreichender Annäherung $\frac{L_t}{W_4}$ die Dichte der Lösung bei 4^0 . Benutzt man ständig das gleiche Pyknometer von bestimmtem Inhalt bei den vorkommenden Meßtemperaturen und bei 4^0 , so hat man lediglich zwei Wägungen auszuführen.

Die Messung beginnt mit der Nullpunktsbestimmung. Das Zimmer wird ausreichend verdunkelt, das Fernrohr scharf auf das Bild der Trennungslinien im Gesichtsfeld eingestellt, nötigenfalls wird der Halbschattenwinkel unter zeitweisem Einschalten des Rohres geändert.

Der Nullpunkt wird bei leerem Apparat in den beiden um 180^0 verschiedenen Stellungen gleicher Helligkeit mehrfach bestimmt, man nimmt aus den erhaltenen Ablesungen paarweise das Mittel. Dann wird das Rohr eingelegt, in gleicher Weise der Ablenkungswinkel bestimmt und schließlich die Nullpunktsbestimmung wiederholt.

Der Teilkreis zeigt bei Instrumenten guter Empfindlichkeit eine Teilung in $\frac{1}{4}^0$, der Nonius ist 25teilig, so daß die Hundertstelgrade abgelesen und noch $0,005^0$ geschätzt werden können. Das Ableseverfahren ist folgendermaßen: Der Nullstrich des Nonius liege z. B. zwischen $8,25$ und $8,50^0$ ($8\frac{1}{4}$ und $8\frac{1}{2}^0$) des Teilkreises, der 14. Noniusstrich ($= 0,14$) koinzidiert am genauesten mit einem

Strich des Teilkreises. Daraus folgt $8,25 + 0,14 = 8,39^{\circ}$. Der 14. Noniusstrich lag indessen nicht genau über dem betreffenden Teilkreisstrich, sondern um einen merklichen Betrag tiefer, als Ablesung wird daher notiert: $8,385^{\circ}$.

Über die Bestimmung der Rotationsdispersion ist methodisch weiter nichts zu sagen. Sie ist insofern von Bedeutung, als hier die konstitutiven Einflüsse etwas leichter überblickt werden können als bei der spezifischen Drehung oder der sog. Molekularrotation, $M \cdot [\alpha]$.

Bekanntlich läßt sich weder aus der Drehungsrichtung noch aus ihrem absoluten Betrag allein etwas über die Konstitution der betreffenden Substanzen ableiten. Die konstitutive und konfigurative Bedeutung der optischen Aktivität lag früher allein darin, daß man aus ihrem Vorhandensein oder Nichtvorhandensein Schlüsse ziehen kann, die dann allerdings von fundamentaler Wichtigkeit sind. Das ergibt sich schon allein daraus, daß die spezifische Drehung bereits mit wechselnder Konzentration in weiten Grenzen verschieden ist, und zwar bei verschiedenen Stoffen in ganz verschiedener Weise, und daß sie unter Umständen sogar das Vorzeichen wechselt. Es kommt hinzu, daß beim Austausch von an einem asymmetrischen Kohlenstoffatom stehenden Liganden gegen andere ein Konfigurationswechsel stattfinden kann, die *Waldensche Umkehrung*, von der man zunächst aus dem Beobachtungsmaterial nicht erfährt, ob und wann sie statthat. Daher war es lange Zeit unmöglich, konfigurative Zuordnungen zu treffen: es war z. B. keineswegs sicher, ob das natürliche, linksdrehende Alanin, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2\text{NH}_2 \cdot \text{COOH}$, konfiguratив der d- oder der l-Milchsäure $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{COOH}$ entspricht, eben weil man nicht wußte, ob beim Austausch von NH_2 gegen OH eine *Waldensche Umkehrung* eintritt oder nicht.

Es ist zwar immer wieder versucht worden, Regeln aufzufinden, nach denen sich die spezifische Drehung aus bekannten Größen errechnen läßt, ohne daß aber solchen Bemühungen ein entschiedener Erfolg zuteil geworden wäre.

Am ehesten konnte man in der Konfigurationsforschung der Zucker solche Regelmäßigkeiten verwenden und tut es in manchen Fällen auch heute noch.

Durch die Arbeiten von *K. Freudenberg* und *W. Kuhn* ist jedoch das Problem des Zusammenhanges von Konfiguration und optischer Aktivität auf weiten Strecken geklärt. Näheres besonders in *K. Freudenberg*, Stereochemie, Leipzig und Wien, 1933.

XV. Das Dipolmoment

Die Dielektrizitätskonstante ϵ läßt sich, wie *P. Debye* gezeigt hat, mit gewissen Symmetrieeigenschaften der Moleküle in Beziehung setzen, es ist daher möglich, aus Messungen von ϵ Aussagen über den Molekülbau zu gewinnen.

Den zur Ableitung der Formeln führenden Überlegungen liegt folgende Vorstellung über die Einwirkung elektrischer Felder auf das einzelne Molekül zugrunde: Das Molekül enthält bekanntlich diskrete elektrische Elementarladungen. Bei einer bestimmten Art von Molekülen fallen nach den Vorstellungen über die räumliche Anordnung der Atome die Schwerpunkte der positiven Elementarladungen einerseits, die der negativen andererseits in einem Punkte zusammen. Das sind diejenigen, welche zentrische oder Kugelsymmetrie besitzen, also z. B. F_2 oder CH_4 . Alle anderen Moleküle, also diejenigen, bei denen der Schwerpunkt der positiven Ladungen von dem der negativen um eine endliche Strecke entfernt ist, z. B. CO oder CH_2O , enthalten elektrische Dipole.

Das elektrische Feld wird auf Moleküle der ersten Art im allgemeinen deformierend einwirken; in Abb. 261 ist nach *L. Ebert* [Z. angew. Chem. **47**, 305 (1934)] das Schema eines unbeeinflussten F_2 -Moleküls und daneben das eines im elektrischen Felde befindlichen gezeichnet. Bei der Deformation werden die

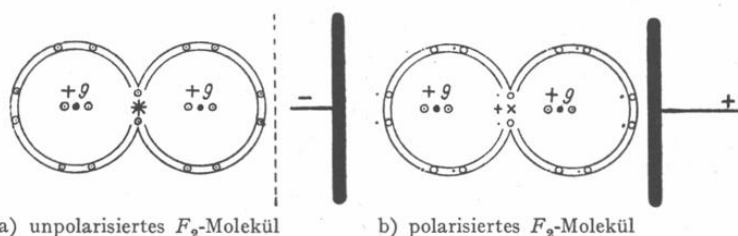


Abb. 261. Schema der Elektronenpolarisation P_E : Die äußeren Elektronen werden im Verhältnis zum Kerngerüst des Moleküls verschoben.

- + Schwerpunkt S_+ der positiven Ladungen
- × „ „ S_- der negativen Ladungen
- Positive Kerne
- Elektronen
- Normale Lage der Elektronen

Elektronenhüllen nach dem positiven, die Atomkerne nach dem negativen Pol hingezogen, so daß nunmehr die Ladungsschwerpunkte um einen bestimmten Betrag voneinander entfernt sind.

Ein an sich dipolfreies oder unpolares Molekül erhält also im elektrischen Feld einen accessorischen, induzierten Dipol.

Auf Moleküle der zweiten Art wirkt das elektrische Feld zunächst in genau der gleichen Weise. Außerdem aber treten neue Deformationen auf, indem jetzt

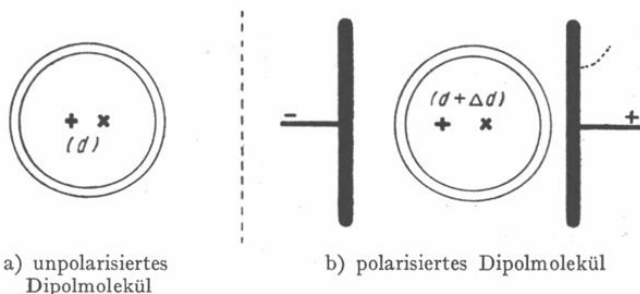


Abb. 262. Schema der Atompolarisation P_A : zu der Elektronenpolarisation (d. h. zu der Verschiebung des Ringes!) kommt noch die Dehnung Δd des Abstandes d hinzu, die Atompolarisation, d = Abstand S_+ bis S_-

auch der Abstand a der Ladungsschwerpunkte noch verändert, und zwar verständlicherweise um einen Betrag Δa vergrößert wird, wie in Abb. 262, rechts, schematisch gezeigt ist. Ein dipolhaltiges oder polares Molekül erhält also im elektrischen Feld zu seinem schon vorhandenen noch wieder einen induzierten, zusätzlichen Dipol, der sich aus den von der Verschiebung der Elektronenhülle und der Abstandsänderung der Ladungsschwerpunkte gelieferten Beiträgen zusammensetzt.

Mit der Abstandsänderung der Ladungsschwerpunkte ist natürlich eine Verlagerung der einzelnen Atomkerne verknüpft.

Gleichgültig, ob ein Molekül von vornherein polar ist oder ob es erst im elektrischen Felde polarisiert wird, jedenfalls wird es ein gewisses Bestreben haben, sich im elektrischen Felde auszurichten, genau so wie Elementarmagnete sich im magnetischen Felde den Kraftlinien parallel zu stellen suchen. Eine sehr anschauliche Wirkung dieser Orientierung ist bekanntlich die im elektrischen Felde auftretende optische Doppelbrechung vieler Stoffe, der sog. *Kerr-Effekt*.

Die Eigenschaft eines Moleküles, im elektrischen Felde Deformationen und Orientierungen zu erfahren, wird als Polarisierbarkeit bezeichnet. Die Gesamtpolarisation α setzt sich zusammen aus der Elektronenpolarisation, der Atom-polarisation und der von den vorhandenen „starren“ Dipolen herrührenden, der Orientierungspolarisation (Abb. 263). α hat seiner Natur nach die Dimension eines Volumens und wird in Kubikzentimetern gemessen.

Für die folgenden Überlegungen werden Elektronen- und Atompolarisation als Deformationspolarisation α_0 zusammengezogen. Von α_0 läßt sich, was hier nicht besprochen wird, leicht zeigen, daß es in guter Näherung von der Temperatur unabhängig sein muß (wegen des fast trägheitslosen Abklingens bei Richtungsänderungen).

Die Orientierungspolarisation dagegen ist temperaturabhängig, und zwar linear mit $\frac{1}{T}$, weil die Molekularbewegung der

Orientierung im Feld entgegenwirkt. Sie ist ferner abhängig vom elektrischen Dipolmoment μ , und zwar proportional μ^2 . Der Proportionalitätsfaktor ist $\frac{1}{3K}$, worin K die

Boltzmannsche Konstante $1,37 \cdot 10^{-16}$ Erg bedeutet, auf die Ableitung wird hier verzichtet. Die Orientierungspolarisation ist also $\frac{\mu^2}{3KT}$, und für die Gesamtpolarisation α gilt

$$\alpha = \alpha_0 + \frac{\mu^2}{3KT} \quad (1)$$

Als Molekularpolarisation P bezeichnet man die Größe $\frac{4}{3} \pi \cdot N \cdot \alpha$, worin N die *Loschmidtsche* Zahl ist, es gilt also

$$\frac{4}{3} \pi \cdot N \left(\alpha_0 + \frac{\mu^2}{3KT} \right) \quad (2)$$

Den Zusammenhang der Molekularpolarisation mit der meßbaren Dielektrizitätskonstante ϵ liefert die Beziehung von *Clausius-Mosotti*:

$$P = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \cdot \frac{M}{d} \quad (3)$$

Hierin ist M das Molekulargewicht und d die Dichte. Die rechte Seite von (3) enthält nur meßbare Größen, bestimmt man also ϵ bei verschiedenen Temperaturen,

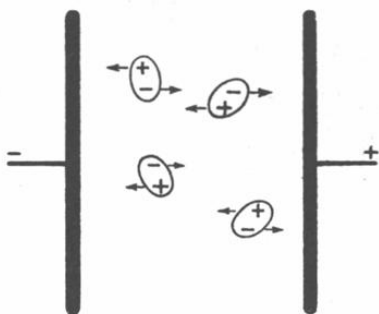


Abb. 263. Drehmomente, die ein elektrisches Feld auf Dipolmoleküle ausübt: Schema der Orientierungspolarisation beweglicher Dipole

so wird sich P ändern, wenn die beobachtete Substanz einen starren Dipol enthält, es wird konstant sein, wenn sie unpolar gebaut ist. Das Dipolmoment μ selbst läßt sich, falls P bekannt ist, aus (2) folgendermaßen errechnen:

$$P = \frac{4}{3} \pi N \alpha_0 + \frac{4}{9} \pi \frac{N}{K} \cdot \frac{\mu^2}{T} \quad (2a)$$

setzt man $\frac{4}{3} \pi N \alpha_0 = a$ und $\frac{4}{9} \pi \frac{N}{K} \cdot \mu^2 = b$, so folgt

$$P = a + \frac{b}{T},$$

was nichts anderes ist als die Gleichung einer Geraden, welche die Abhängigkeit der Molekularpolarisation P von der Temperatur darstellt. Da man aber mit (3) diese Gerade konstruieren, bzw. aus den Werten für P die Größe b errechnen kann, ist auch bekannt:

$$b = \frac{4}{9} \pi \frac{N}{K} \cdot \mu^2 \quad \text{oder} \quad \mu = \frac{3}{2} \sqrt{\frac{b \cdot K}{\pi \cdot N}}.$$

Wegen $N = 6,06 \cdot 10^{23}$ und $K = 1,37 \cdot 10^{-16}$ folgt

$$\mu = 0,0127 \cdot \sqrt{b} \cdot 10^{-18} \text{ elstatE.} \quad (4)$$

Die bisherige Ableitung gilt lediglich für verdünnte Gase. So fand *M. Jona* [Physik. Z. **20**, 14 (1919)] für Ammoniak $b = 15250 \text{ ccm}$ und daraus

$$\mu = 1,57 \cdot 10^{-18} \text{ elstatE.}$$

Es ergibt sich also, daß das NH_3 -Molekül einen starren Dipol oder ein permanentes elektrisches Moment enthält; daher können die drei Wasserstoffatome und das Stickstoffatom nicht in einer Ebene liegen, mit anderen Worten, die Stickstoffvalenzen zeigen nach verschiedenen Richtungen des Raumes, wie es *Hantzsch* und *Werner* auf Grund der bei stickstoffhaltigen organischen Substanzen vorkommenden Isomerieerscheinungen schon längst gefordert hatten.

In ebenso vollkommener Übereinstimmung mit organisch-chemischen Theorien folgt z. B. für Methan und Tetrachlorkohlenstoff, wegen der Dipolfreiheit dieser Substanzen, ein kugelsymmetrisches Molekülmodell, während der Dipolcharakter von CHCl_3 , CH_2Cl_2 und CH_3Cl mit den chemischen Molekülbauvorstellungen zwar zunächst nicht verknüpft ist, ihnen aber keineswegs widerspricht.

Zur Ermittlung des Dipolmomentes von organischen Substanzen eignet sich diese Methode begreiflicherweise im allgemeinen nicht. Wie man zu einem für das Laboratorium brauchbaren Verfahren kommt, hat wiederum *Debye* gezeigt.

Unter vorläufiger Beschränkung auf Gase ergibt sich zunächst ein Verfahren, bei dem man mit der DK.-Messung bei einer einzigen Temperatur auslangt:

Der optische Brechungskoeffizient ist mit der Dielektrizitätskonstanten durch die bekannte Beziehung

$$n^2 = \varepsilon$$

verknüpft, ersetzt man in (3) ε durch n^2 , so nimmt (3) die Form

$$R_n \cdot P_0 = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d} \quad (5)$$

an. P_0 ist aber nichts anderes als die Molekularrefraktion; verknüpft man P_0 mit dem Ausdruck (2a), indem man, wie ohne weiteres einleuchtet, $P_0 = \frac{4}{3} \pi N \alpha_0$ setzt, so folgt

$$P = P_0 + \frac{4}{9} \pi \frac{N}{K} \cdot \frac{\mu^2}{T} . \quad (6)$$

Löst man (6) nach μ auf und setzt man wie oben den Zahlenwert für die Konstanten ein, so gilt:

$$\mu = 0,0127 \cdot \sqrt{(P - P_0) T} \cdot 10^{-18} . \quad (7)$$

Hierin wird P wie oben aus (3) bestimmt, P_0 kann entweder nach den auf S. 708 besprochenen Methoden ermittelt oder aber aus den Atomrefraktionen errechnet werden. Allerdings gilt (5) streng genommen nicht für beliebige, sondern nur für unendliche Wellenlängen; da aber P und P_0 in (7) additiv verknüpft sind, und da P_0 im Vergleich zu P um so kleiner wird, je stärker polar die Moleküle sind, mit denen man es zu tun hat, so wird der Fehler im selben Maße geringer.

Die Beziehung (7) gilt, wie oben schon bemerkt, nur für verdünnte Gase. Zu einer Formel für die Bestimmung des Dipolmomentes an verdünnten Lösungen kommt man durch weitere Überlegungen.

Als erste Voraussetzung gilt, daß das Lösungsmittel selbst unpolar, dipolfrei sein muß. Zweitens wird man sich über den Grad der Verdünnung klar werden müssen. Solange zwischen den gelösten Molekülen noch Wechselwirkungen statthaben können, wird die Polarisierung von der Assoziation in zunächst unbekannter Weise beeinflusst werden. Wie man sich davon überzeugt, ob die Verdünnung ausreichend ist, wird weiter unten klar werden. Die Gesamtpolarisation der Lösung setzt sich unter diesen Voraussetzungen additiv aus der Polarisierung α_1 der unpolaren Lösungsmittelmoleküle und aus der Polarisierung α_2 der gelösten Moleküle zusammen. Setzt man [vgl. (1) und (2)]

$$P_1 = \frac{4}{3} \pi N \alpha_1 \quad \text{und} \quad P_2 = \frac{4}{3} \pi N \alpha_2 , \quad (8)$$

so sind offenbar P_1 und P_2 die Molekularpolarisationen von Lösungsmittel und gelöstem Stoff.

N ist nach seiner Definition: Anzahl der Moleküle in einem Mol Substanz, wenn n die Anzahl der Moleküle im Kubikzentimeter bedeutet, offenbar

$$N = n \frac{M}{d} , \quad (9)$$

und aus (1), (2) und (3) ergibt sich durch einfache Substitutionen

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{4}{3} \pi \cdot n \cdot \alpha . \quad (10)$$

Bezeichnet man ferner als n_1 und n_2 die Anzahl der Moleküle (je Kubikzentimeter) von Lösungsmittel (n_1) und gelöstem Stoff (n_2), so gilt

$$n \cdot \alpha = n_1 \alpha_1 + n_2 \alpha_2 , \quad (11)$$

und damit wird (10) zu

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{4}{3} \pi (n_1 \alpha_1 + n_2 \alpha_2) \quad (12)$$

(wegen $n_1 + n_2 = n$). Führt man jetzt als Maß für die Konzentration der Lösung die Molenbrüche

$$f_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} \quad \text{und} \quad f_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2}$$

ein, wobei selbstverständlich $f_1 + f_2 = 1$ ist, und eliminiert man noch $n_1 = f_1 (n_1 + n_2)$ und $n_2 = f_2 (n_1 + n_2)$, so folgt aus (12) nach Ausheben des Faktors $(n_1 + n_2)$

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{4}{3} \pi (\alpha_1 f_1 + \alpha_2 f_2) (n_1 + n_2). \quad (13)$$

Werden ferner aus (8) die Werte für α_1 und α_2 eingesetzt, so hebt sich $\frac{4}{3} \pi$ gegen $\frac{4}{3} \pi$ und es ergibt sich

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{n_1 + n_2}{N} (P_1 f_1 + P_2 f_2), \quad \text{oder} \quad \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{N}{n_1 + n_2} = P_1 f_1 + P_2 f_2. \quad (14)$$

Weiterhin kann nach (9) und wegen $n_1 + n_2 = n$ an Stelle von $\frac{N}{n_1 + n_2}$ das Verhältnis $\frac{M}{d}$ eintreten, so daß (14) zu

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{M}{d} = P_1 f_1 + P_2 f_2 \quad (15)$$

wird. Hierin bedeutet M das Molekulargewicht der Lösung, das nach der Definition des Molenbruches $M = M_1 f_1 + M_2 f_2$ sein muß, wenn M_1 das Molekulargewicht des Lösungsmittels und M_2 das des gelösten Stoffes ist. So folgt schließlich

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{M_1 f_1 + M_2 f_2}{d} = P_1 f_1 + P_2 f_2 = P_{1,2}. \quad (16)$$

Die linke Seite dieser Beziehung enthält nur bestimmbare Größen, die rechte Seite stellt die gesamte Molekularpolarisation der Lösung dar und wird als $P_{1,2}$ bezeichnet. Um aus $P_{1,2}$ den von den permanenten Dipolen herrührenden Anteil, also die Orientierungspolarisation zu errechnen, ermittelt man den Anteil der Deformationspolarisation, also den P_0 in (5) entsprechenden Wert. Durch eine dem eben Vorgetragenen völlig analoge Überlegung folgt hierfür, wenn der Deformationsanteil $P'_{1,2}$ genannt wird,

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M_1 f_1 + M_2 f_2}{d} = P'_{1,2}. \quad (17)$$

Es bleibt noch übrig, aus den für die Lösung ermittelten Anteilen der Molekularpolarisationen die Molekularpolarisation des gelösten Stoffes selbst zu ermitteln.

Trägt man die für verschiedene Konzentrationen errechneten Werte z. B. von $P_{1,2}$ in Abhängigkeit von f_2 als Ordinaten auf, so erhält man beispielshalber für Äthanol als polare und Benzol als dipolfreie Substanz folgende Kurve (Abb. 264). Die gesamte Molekularpolarisation $P_{1,2}$ steigt nicht durchweg proportional dem Molenbruch f_2 an, sondern nur im Gebiet der hohen Verdünnungen auf der linken Seite. Dann folgt ein Gebiet, in dem bei einsetzender Assoziation der Zuwachs stärker wird und schließlich geht, etwa von $f_2 = 0,65$ ab, sogar der Absolutwert wieder zurück.

Der Schnittpunkt der Kurve mit der linken Ordinate, bei etwa $P_{1,2} = 26$, stellt den Wert der Gesamtpolarisation der Lösung bei unendlicher Verdünnung dar, also in diesem Falle die Molekularpolarisation des reinen Benzols, da für $f_2 = 0$ in (15)

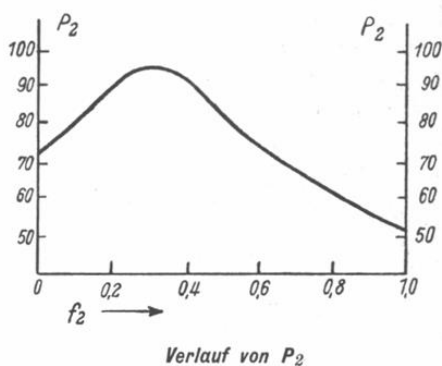
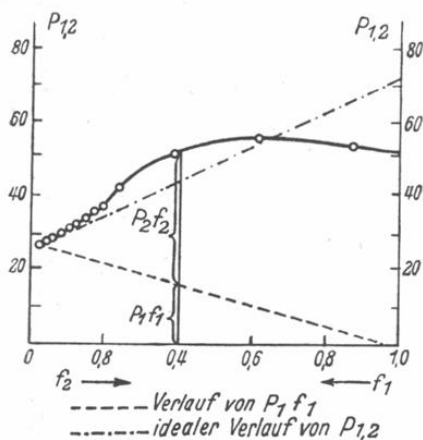
$$P_1 f_1 + P_2 f_2 = P_{1,2}$$

auch $P_2 f_2 = 0$ wird und f_2 wegen $f_1 + f_2 = 1$ gleich 1 ist: $P_{1,2} = P_1$.

Da Benzol seinerseits eine typisch unpolare, dipolfreie Substanz ist, muß P_1 von f_2 linear abhängig sein, und der Verlauf von $P_1 f_1$ mit der Verdünnung wird durch die von $P_{1,2} = 26$ nach dem rechten Koordinatenursprung, $f_2 = 1$, $P_{1,2} = 0$ gezogene Gerade dargestellt. Die Ordinaten von $P_{1,2}$ werden von dieser Geraden in einen unteren und einen oberen Teil zerlegt; die Bedeutung der unteren ist eben abgeleitet worden, die oberen Ordinatenabschnitte stellen offenbar den $P_2 f_2$ entsprechenden Anteil der Gesamtpolarisation dar. Auf diese Weise erhält man also graphisch oder rechnerisch die $P_2 f_2$ -Werte und aus diesen durch Division mit f_2 die P_2 -Werte selbst.

Völlig analog wiederum bekommt man aus $P''_{1,2}$ die P''_2 -Werte.

P_2 und P''_2 sind nur konventionelle Umbenennungen von P und P_0 in



Gleichung (7), um anzudeuten, daß es sich um an Lösungen gemachte Beobachtungen handelt. Es gilt also

$$\mu = 0,0127 \sqrt{(P_2 - P'_2) T}. \quad (18)$$

Um den wahren Verhältnissen möglichst nahe zu kommen, ist es gebräuchlich, noch für P_2 und P'_2 auf unendliche Verdünnung zu extrapolieren.

Man kann zu diesem Zweck aus den vorliegenden Messungen eine zweite Kurve konstruieren, die nunmehr den Verlauf von P_2 bzw. P'_2 in Abhängigkeit von f_2 darstellt. Das ist für P_2 in Abb. 264 geschehen. Durch Extrapolation auf $f_2 = 0$ folgt für P_2 ein Wert von etwa 72. Nach einem prinzipiell gleichartigen Verfahren spart man die Konstruktion einer neuen Kurve. Geben die bei hohen Verdünnungen gemessenen Werte von $P_{1,2}$ nämlich die Richtung der dem Idealfall unendlicher Verdünnung entsprechenden Geraden richtig an, so muß diese Gerade die rechte Ordinate (für $f_2 = 1$) so schneiden, daß die zugehörige Ordinate von $P_{1,2}$ jetzt den auf unendliche Verdünnung extrapolierten Wert von P_2 darstellt. Wie man erkennt (Abb. 265), kommt man wieder zum gleichen Wert von ~ 72 . Völlig entsprechend ist das Verfahren für P'_2 .

Um das Dipolmoment einer Substanz in Lösung zu ermitteln, braucht man also eine Anzahl von bei so hoher Verdünnung gemessenen Werten von $P_{1,2}$

und $P'_{1,2}$, daß man sicher ist, im linearen linken Ast der Kurven zu sein. Dann sind alle zur Berechnung von μ nötigen Daten vorhanden.

Die Bestimmung des Dipolmomentes erfordert demnach folgende Einzeloperationen und Messungen:

1. Die Herstellung einer Anzahl von Lösungen bekannter Konzentration.
2. Die Bestimmung der Dichten dieser Lösungen auf 4 Dezimalen.
3. Die Bestimmung der Brechungsexponenten auf 4 Dezimalen.
4. Die Bestimmung der Dielektrizitätskonstanten auf 3 Dezimalen.

2, 3 und 4 müssen mit einer Genauigkeit von $0,1^0$ bei der gleichen Temperatur vorgenommen werden.

5. Die rechnerische Ermittlung der Werte für $P_{1,2}$ und $P'_{1,2}$.
6. Die graphische Ermittlung von P_2 und P'_2 .
7. Die Berechnung von μ .

Von diesen sieben Einzeloperationen ist für organische Laboratorien die Bestimmung der DK. mit einer Genauigkeit von $0,1^0\%$ die schwierigste. Sie erfordert erhebliche Mühe und eine bestimmte Übung.

Das beschriebene Verfahren enthält noch verschiedene prinzipielle Fehler. Einer der erheblichsten besteht darin, daß bei der Ermittlung der Deformationspolarisation aus der Molekularrefraktion streng genommen nur die Elektronenpolarisation bestimmt wird. Das liegt daran, daß das vom sichtbaren Licht erzeugte Feld sehr hochfrequent ist, es können ihm nur die Elektronen, nicht aber die schwereren Atome folgen. Um die Atompolarisation als Zusatzglied zu ermitteln, müßte man den Breungskoeffizienten im Ultrarot kennen. Es ist üblich, das „Ultrarotglied“ mit $15^0\%$ des „Elektronengliedes“ anzusetzen. Die bei diesem Rechenverfahren gegenüber dem ohne Berücksichtigung des Ultrarotgliedes sich ergebenden Unterschiede in den Werten von μ betragen im allgemeinen einige Stellen der zweiten Dezimale, spielen also für die erste Orientierung keine ausschlaggebende Rolle. Näheres findet man bei *K. L. Wolf* und *W. J. Gross* [Z. physik. Chem. Abt. B **14**, 305 (1931)] und z. B. Stereochemie von *Freudenberg*, Leipzig u. Wien, 1933, im Kapitel Sterischer Bau u. elektrische Eigenschaften, S. 191, von *K. L. Wolf* und *O. Fuchs*.

Prinzipiell kann man an Lösungen die Dielektrizitätskonstante statt bei wechselnden Konzentrationen auch bei verschiedenen Temperaturen bestimmen. Gewöhnlich sind aber die praktisch zugänglichen Temperaturdifferenzen zu klein. — Kombiniert man aber die Konzentrations- und die Temperaturabhängigkeitsmethode miteinander, wie es z. B. von *Smyth* und Mitarbeitern [J. Amer. chem. Soc. **51**, 3330 (1929); **52**, 2227 (1930)] geschehen ist, so kommt man zu besseren Resultaten. In letzter Zeit hat sich immer deutlicher gezeigt, daß anfänglich erhebliche Irrtümer insofern vorgekommen sind, als man aus dem Verlaufe der $P_{1,2}$ -Kurven noch bei Konzentrationen, die viel zu hoch waren, auf Linearität der $P_{1,2}$ - f_2 -Abhängigkeit schloß. Nachdem mit der Verfeinerung der Bestimmungsmethoden für ϵ sehr verdünnte Lösungen der Messung zugänglich geworden waren, zeigte sich häufig noch eine erneute Richtungsänderung bei erneuter Verdünnung. Vgl. z. B. *C. Hennings* [Z. physik. Chem. Abt. B **28**, 287 (1935)].

Eine andere Möglichkeit, Momentbestimmungen bei organischen Substanzen auszuführen, besteht indessen zur Zeit nicht. Das bisher gesammelte Beobachtungsmaterial hat eine Reihe von Ergebnissen erbracht, die über die Bestätigung der von organischen Chemikern aus anderen Gründen entwickelten

Vorstellungen hinausgehen. Wir geben, um das von Dipolmessungen erschlossene Gebiet näher zu kennzeichnen, noch einige diesbezügliche Hinweise.

Am einfachsten ist anscheinend das Problem gelagert, wenn es sich darum handelt, zwischen zwei Konstitutionsformeln zu unterscheiden, von denen die eine zentrosymmetrisch ist, die andere dagegen nicht. Ein solcher Fall liegt z. B. beim Tetranitromethan vor, für das die beiden Formeln $O=N-O-C(NO_2)_3$ und $C(NO_2)_4$ zur Diskussion stehen. Aus den bisher vorliegenden Messungen kann die Frage nicht mit definitiver Sicherheit entschieden werden. *Weissberger* und *Sängewald* [Ber. dtsch. chem. Ges. **65**, 701 (1932)] fanden zwar für Tetranitromethan in Tetrachlorkohlenstoff $\mu = 0,19 \cdot 10^{-18}$, während sich in der weiter unten angedeuteten Weise 0,8 für die erste Formel errechnet, und schließen daher auf Dipolfreiheit, es bedürfte aber noch genauerer Untersuchungen, um jeden Zweifel auszuschließen, wenn auch das gefundene Moment zweifellos besser für die symmetrische als für die unsymmetrische Formel stimmt.

Wir schließen hier gleich ein wichtiges Ergebnis der Dipolforschung an, das diejenigen Molekültypen CA_4 betrifft, welche in der chemischen Formelschreibweise Kugelsymmetrie zu besitzen scheinen, aber elektrisch doch polar gebaut sind. Zu diesen gehört der Pentaerythrit $C(CH_2OH)_4$, für den irrtümlicherweise von *Weissenberg* [Physik. Z. **28**, 829 (1927)] eine pyramidale Molekülstruktur behauptet worden war. Pentaerythrit besitzt ein gesichertes Moment von etwa $\mu = 2$, ebenso haben das Tetracetat und das Tetranitrat endliche Momente, und zwar besser gemessene, von der gleichen Größenordnung, 2,18 und 2,0. Der Grund dafür liegt im Winkel, den die C-C-Valenz mit der C-O- und, wegen der Winkelung der Sauerstoffvalenzen, die letztere mit der O-H-Valenz bildet. Einfacher übersieht man die Verhältnisse am Falle des Hydrochinons und seiner Derivate. p-disubstituierte Benzolderivate, wie p-Xylol, p-Dihalogenbenzole besitzen kein elektrisches Moment, was zu chemischen Vorstellungen von der molekularen Symmetrie dieser Substanzen vorzüglich paßt. Dagegen hat Hydrochinon-Dimethyläther ein Moment von etwa 1,7, das zweifellos reell ist. In der Schreibweise $CH_3O-\text{C}_6H_4-OCH_3$, die der Chemiker gewohnt ist, tritt nichts hervor, was diese Tatsache erklärlich scheinen lassen könnte. Berücksichtigt man dagegen die Valenzwinkelung am Sauerstoff, so kommt man bei freier Rotation der CH_3 -Gruppe um das Sauerstoffatom zu zwei extremen Lagen:



I müßte ein sehr erhebliches Moment besitzen, II dagegen wäre dipolfrei. *Williams* [Physik. Z. **29**, 271 (1928)] hat zuerst darauf aufmerksam gemacht, daß sowohl bei freier als auch bei eingeschränkter Drehbarkeit, wenn also etwa die CH_3 -Gruppen um die an sich dipolfreie Lage II Pendelschwingungen ausführen würden, mit einem endlichen Moment zu rechnen ist. Genau die gleichen Verhältnisse liegen beim Pentaerythrit und seinen Derivaten vor.

Merkwürdig und ungeklärt ist es aber wiederum, daß Stoffe wie Tetrachlormethylmethan $C(CH_2Cl)_4$ und seine Halogenanalogen dipolfrei gefunden wurden. Verständlich wäre dies unter der Voraussetzung, daß die freie Drehbarkeit hier völlig aufgehoben ist zugunsten einer tetraedersymmetrischen, aber im übrigen beliebigen Anordnung der vier Chloratome. Doch kommt man mit dieser Vorstellung in Widersprüche.

Eindeutiger sind die Ergebnisse der Dipolforschung bei cis-trans-Isomeren, wie Dichloräthylen usw. Für trans-Dichloräthylen $\text{Cl}-\text{CH}=\text{CH}-\text{Cl}$ wird kein

Moment gefunden, für cis-Dichloräthylen $\text{Cl}-\text{CH}=\text{CH}-\text{Cl}$ dagegen wurde $\mu = 1,8$ gemessen. Hier spricht also die Dipoltheorie eindeutig für die Vorstellung von der aufgehobenen Drehbarkeit bei Doppelbindungen. Bei den anderen Dihalogenäthylenen stellte sich ein Widerspruch mit den früheren Zuordnungen auf Grund der Siedepunkte heraus; die cis-Formen haben durchaus nicht immer höhere Siedepunkte als die trans-Formen, wie man geglaubt hatte. cis-Dibromäthylen z. B. siedet bei 112° , trans-Dibromäthylen bei 108° , aber cis-Dijodäthylen siedet bei 188° und trans-Dijodäthylen bei $190,5^\circ$. Hier hat also die Dipolforschung einen wichtigen Beitrag zur Konfigurationsaufklärung gebracht, die Resultate sind auf unabhängigem Wege bestätigt worden.

Leider versagen einfache Überlegungen dieser Art, sowie man zu Sauerstoffbrücken enthaltenden Substanzen, wie Fumarsäure-Maleinsäure usw., übergeht, aus den oben erläuterten Gründen.

Was den Bau des Benzols und seiner Derivate angeht, so sagt die Dipolfreiheit des Stammkohlenwasserstoffes zunächst noch nicht viel über das Molekül aus, denn alle ernstlich diskutierten Modelle sind mit diesem Ergebnis verträglich. Aus der Tatsache aber, daß sehr viele Di- und Trisubstitutionsprodukte des Benzols dipolfrei gefunden wurden, folgt am Ende, daß sämtliche Benzolvalenzen in einer Ebene liegen müssen, daß also Benzol selbst einen ebenen Sechsring darstellt, wie es aus chemischen Gründen am wahrscheinlichsten ist.

In ähnlicher Weise ergibt sich das dem Chemiker plausible ebene Modell für Naphthalin und Diphenyl.

Ein wesentlicher Fortschritt in der Dipoltheorie besteht in der Berechnung von Dipolmomenten aus den Momenten der einzelnen polaren Bindungen. Wir können hier nicht auf die Einzelheiten der zugrunde liegenden Überlegungen eingehen. Jedenfalls gelingt die vektorielle Zusammensetzung bei einfachen Molekülen mit befriedigender Genauigkeit.

Für die Vorstellung vom Zustandekommen des molekularen Dipolmomentes sind diese Betrachtungen von großer Bedeutung. Dipolfreiheit resultiert ausnahmslos aus der gegenseitigen Kompensation von Bindungsmomenten. Nur die C-C-Bindung selbst wird in organischen Molekülen als völlig unpolar angenommen, schon die C-H-Bindung besitzt ein endliches Moment. Dabei ist es interessant und wichtig, daß sämtliche gesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffe sich als unpolar erwiesen, gleichgültig, ob sie normale oder verzweigte Ketten besitzen. Dieses Ergebnis ist allein mit der *van't Hoff*schen Vorstellung vom regulären, tetraedrischen Bau verträglich.

In homologen Reihen findet man daher eine bemerkenswerte Konstanz des elektrischen Momentes vom dritten oder vierten Gliede ab. Bei den niederen Gliedern finden sich Schwankungen, man erklärt das durch den polarisierenden Einfluß noch vorhandener starker Bindungsmomente auf die unmittelbar benachbarten Gruppen, es würde sich also sozusagen um durch vom inneren, molekularen elektrischen Feld induzierte Momente handeln.

Bei Benzolderivaten gerät man mit der einfachen, natürlich wegen der Richtungen der Momente vektoriellen Addition der Bindungsmomente vor allem bei o-Derivaten in Widerspruch. Die berechneten Momente sind außerhalb der

Fehlergrenze größer als die beobachteten. Z. B. ist für o-Dichlorbenzol berechnet $\mu = 2,68$, gefunden $\mu = 2,25$. Man erklärt diesen „Orthoeffekt“ einestails daraus, daß die beiden benachbarten Substituenten sich abstoßen, daß also der Valenzwinkel verändert wird, es kann auch sein, daß die Dipole selbst sich abstoßen. Möglich wäre es auch, daß der Valenzwinkel erhalten bleibt und nur die Elektronenhüllen deformiert werden; solche induzierte Momente (vgl. oben) des inneren Feldes sind, was betont werden soll, im Unterschied zu den vom äußeren Felde induzierten natürlich temperaturabhängig, da sie die Bewegungen der Moleküle mitmachen. Jedenfalls aber reichen alle diese möglichen Effekte nicht aus, um die Abweichungen von der Beobachtung zu erklären. Man muß weitere Momentinduktionen im Ring oder bei den Nachbarsubstituenten annehmen. Versuche, die Ablenkungen vom normalen Valenzwinkel aus dem Orthoeffekt zu berechnen, sind nutzlos.

Man gelangt also zu der Vorstellung, daß das Bindungsmoment keine einfache Konstante ist. Nur wenn starke Bindungsmomente durch größere Abstände voneinander getrennt, etwa an verschiedenen C-Atomen einer längeren aliphatischen Kette angreifen, kann man exakte vektorielle Additivität erwarten. Wenn dagegen mehrere Bindungsmomente am gleichen C-Atom wirksam sind, werden sie sich erheblich stören.

Eine sehr wichtige Folgerung aus der Dipoltheorie betrifft schließlich die Frage nach der freien Drehbarkeit um die einfache C-C-Bindung ganz im allgemeinen. Verbindungen vom Typus $CA_1A_2A_3 \cdot CA_1A_2A_3$, also z. B. vom Typus der Weinsäuren, müßten, wenn die Drehung um die C-C-Achse völlig frei wäre, identische Momente haben. Das ist aber keineswegs der Fall, vielmehr sind die Momente der aktiven, der racemischen und der Mesoweinsäureester recht verschieden. Es müssen also ausgezeichnete Lagen vorhanden sein, was bei Betrachtung der Tetraedermodele auch durchaus einleuchtet. Das läßt aber Rückschlüsse auf das allgemeine Vorkommen von ausgezeichneten Konfigurationen zu, wodurch die Vorstellung von Gleichgewichtsisomeren auftaucht, die mit den einfachen Tetraedernmodellen nicht ohne weiteres verständlich gemacht werden können. Sie werden von *K. L. Wolf* (Leipziger Vorträge; 1931, S. 1) als Rotationsisomere bezeichnet.