

Mengen Öl wurde dekantiert. Aus der gekühlten Lösung krystallisierten hübsche, weiße Nadeln. Ausbeute 2.5 g. Schmp. 157–162°.

Zur Analyse wurde bei 0.2 mm und 78° getrocknet.

$C_{28}H_{33}O_7N_5$  (551.2). Ber. C 60.95, H 6.02, N 12.69.

Gef. „ 61.00, „ 6.12, „ 12.55.

d - Lysyl - l - histidin - Sulfat: 2.5 g Dicarbobenzoxyl - lysyl - histidin wurden in wenig heißem Alkohol gelöst, mit Wasser und 9.1 ccm n-Schwefelsäure versetzt und, wie bereits mehrfach beschrieben, katalytisch hydriert. Nach 1½ Stdn. bildete sich ein krystalliner Niederschlag, und nach 2 Stdn. war die Hydrierung zu Ende. Wir fügten mehr Wasser zu bis zur Lösung der organischen Stoffe, entfernten den Katalysator und verdampften. Der teilweise krystallinische Rückstand gab, in wenig heißem Wasser gelöst und mit absol. Alkohol versetzt, nach mehrstündigem Stehen bei 0° schöne Nadeln. Schmp. 205°. Ausbeute fast quantitativ.

Die luft-trockne Substanz verlor bei 78° und 0.2 mm in 15 Stdn. 16.3 % an Gewicht, statt ber. 15.9 % für 4H<sub>2</sub>O.

0.1035 g getr. Sbst.: 0.1436 g CO<sub>2</sub>, 0.0568 g H<sub>2</sub>O. — 0.1040 g Sbst.: 0.1432 g CO<sub>2</sub>, 0.0576 g H<sub>2</sub>O. — 4.035 mg Sbst.: 0.644 ccm N (21°, 746 mm). — 0.1112 g Sbst.: 0.0693 g BaSO<sub>4</sub>.

$C_{12}H_{21}O_3N_5, H_2SO_4$  (381.2). Ber. C 37.77, H 6.09, N 18.36, S 8.39.

Gef. „ 37.84, 37.55, „ 6.14, 6.19, „ 18.19, „ 8.55.

$[\alpha]_D^{20} = +0.48^\circ \times 3.8096/1 \times 1.016 \times 0.051 = +35.3^\circ$  (in Wasser).

Das Peptid ist in Wasser sehr leicht löslich, dagegen in organischen Lösungsmitteln völlig unlöslich. Mit Phosphorwolframsäure in wäßriger Lösung bildet sich ein großer Niederschlag. Mit Diazobenzol-sulfonsäure entsteht in soda-alkalischer Lösung sofort eine blutrote Färbung.

### 336. Josef Lindner: Fehlerquellen in der organischen Elementaranalyse, IX. Mitteil.: Metallisches Kupfer als Ersatz für Bleisuperoxyd in der Mikro-elementaranalyse.

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

(Eingegangen am 12. Oktober 1932.)

#### A. Die Nachteile des Bleisuperoxyds.

Im Rahmen der vorangegangenen Untersuchungen wurde der schädliche Einfluß des Bleisuperoxyds auf die Kohlenstoff-Bestimmung in Mitteil. I<sup>1)</sup>, jener auf die Wasserstoff-Bestimmung in Mitteil. VI<sup>2)</sup> über Fehlerquellen behandelt. Unter den Erscheinungen, die zu berücksichtigen waren, steht die hygroskopische Wirkung des Superoxyds obenan und stellt sich nach den quantitativ durchgeführten Messungen als eine der bedenklichsten Fehlerquellen in der Elementaranalyse dar. Ein erfolgreicher Ausweg, um zu einer einwandfreieren Verbrennungs-Vorrichtung zu gelangen, schien in der Beschränkung der Superoxyd-Füllung zu liegen, weil eine nach Fr. Pregl<sup>3)</sup> gefüllte Röhre, die 2 bis höchstens 3 g Superoxyd-Körner enthält, nach den

<sup>1)</sup> B. 59, 2561 [1926].

<sup>2)</sup> B. 63, 1396 [1930].

<sup>3)</sup> Die quantitative organische Mikro-analyse, 3. Aufl., Berlin 1930, S. 34.

Erfahrungen des Autors 200—300 Analysen durchzuführen gestattet. Bei Einrichtung einer Verbrennungsröhre mit zugänglicher Superoxyd-Füllung, die nach mehreren Analysen zu erneuern wäre, müßte man also eine weitgehende Verminderung der Füllung als zulässig erachten. Diese Abhilfe schien um so mehr erfolgversprechend, als die mit Rücksicht auf andere fehlerhafte Wirkungen vorsichtig zu erwärmende Superoxyd-Füllung in diesem Falle einer höheren Temperatur ausgesetzt werden könnte. In dieser Absicht wurde die Frage untersucht, welche Mengen von Bleisuperoxyd nötig sind, um die vollständige Absorption der Stickstoffoxyde in einer Mikroverbrennung zu verbürgen. Die Untersuchungen haben nicht nur den eingeschlagenen Weg als ungangbar erwiesen, sondern darüber hinaus gezeigt, daß die Fehlerquelle einer unvollständigen Absorption schon bei der üblichen Einrichtung, wenigstens bei Verwendung von Superoxyd-Asbest, vorhanden ist. Die mit den umfassenden Untersuchungen über Fehlerquellen verfolgte Absicht, zu einer Verschärfung der Analysen-Ergebnisse vorzudringen, stößt hier auf die Schwierigkeit, daß zur vollständigen Aufnahme der Stickstoffoxyde mehr Bleisuperoxyd aufgewendet werden müßte als mit Rücksicht auf die Adsorption von Wasser zulässig ist.

Zur Untersuchung diente ausschließlich Bleisuperoxyd-Asbest, teils wegen der bequemen Handhabung, teils wegen der gleichmäßigeren Wirkung zufolge der Verteilung. Es standen hierfür die in Mitteil. VI angeführten, einwandfreien Präparate zur Verfügung, die rund 90 % Superoxyd und 10 % Asbest enthalten. Die Prüfung erfolgte nicht durch normale Probeanalysen, sondern in der Art, daß ein Luftstrom mit Stickstoffdioxid aus Bleinitrat oder mit Stickstoffoxyden, die bei der Verbrennung stickstoffhaltiger Substanzen in Verbrennungsröhren auftraten, über das Bleisuperoxyd und weiter durch eine Lösung von Kaliumjodid oder von Diphenylamin in Schwefelsäure geleitet wurde.

Superoxyd-Asbest in Mengen von 0.05 oder 0.1 g war in allen Fällen unzureichend, auch wenn nur kleine Substanzmengen von 1—2 mg verbrannt wurden, gleichgültig ob die Temperaturen bei 170, 200, 220 oder bei 300° lagen. Aus dem Vergleich der Jod-Ausscheidungen ging hervor, daß die Stickstoffoxyde zu einem beträchtlichen Teil, aber nie vollständig aufgenommen wurden. Es konnte ferner festgestellt werden, daß auch einheitliches Dioxid, aus Bleinitrat gewonnen, nicht quantitativ absorbiert wird.

Mit 0.5 g Superoxyd-Asbest, die etwa der Füllung einer Röhre nach Pregl bei Verwendung dieses Materials anstatt körnigem Superoxyd entsprechen würde, gelang eine Verbrennung von 1.2 mg *p*-Nitranilin ohne Jod-Ausscheidung in der Vorlage. Bei einer nachfolgenden Verbrennung von 4 mg Pikrinsäure trat schon eine deutliche Reaktion ein, die bei zehn aufeinanderfolgenden, gleichen Verbrennungen regelmäßig stärker wurde und dann rasch emporschnellte. Sowohl mit Kaliumjodid wie mit Diphenylamin konnte ein paar Stunden lang über die Analysen hinaus die Fortführung von Stickstoffoxyden aus diesem Superoxyd nachgewiesen werden<sup>4)</sup>.

Da der Einfluß der Adsorption auf die Fortleitung des Wassers in der Mitteilung VI nur bei Temperaturen von 160 und 200° verfolgt worden war, wurde geprüft, ob bei der Temperatur von 220°, die mit der gewöhnlichen Anwendung des Superoxyds noch vereinbar wäre, oder bei etwas mehr als 300° nach dem Vorgang M. Dennstedts<sup>5)</sup> günstigere Bedingungen für die Wasserbestimmung gegeben wären.

Die Versuche wurden mit 1.0 g Superoxyd-Asbest vorgenommen. Bei 220° wurden in einem Luftstrom von 200 ccm in der Stunde nach 6-stdg. Gang des Versuches stündlich noch 0.040 mg Wasser vom Präparat abgegeben, also eine für Mikrobestimmungen

<sup>4)</sup> vergl. auch Mitteil. I, a. a. O., S. 2572. <sup>5)</sup> vergl. ebenda (Mitteil. I), S. 2570.

unzulässig große Menge. Wie bei den Versuchen von Mittel. VI wurden darauf bei gleicher Stromstärke 1.26 mg Wasser über das Superoxyd geleitet. Der Abgang an Wasser im austretenden Gasstrom, maßanalytisch bestimmt, betrug infolge der Adsorption nach 1 Stde. 11.9, nach 2 Stdn. 2.6, nach 3 Stdn. — 1.7%. Werden an den Zahlen Korrekturen entsprechend dem Blindwert von 0.040 mg auf 1 Stde. angebracht, so betragen die Abgänge in gleicher Reihenfolge 15.0, 9.0 und 7.8%. Die Werte sind demnach auch bei dieser Temperatur durch die Wirkung der Adsorption stark beeinflusst.

Dasselbe Präparat wurde 6 Stdn., zunächst auf 305° und allmählich steigend bis auf 340° weiter erhitzt, wobei rund 1 mg Wasser neben merklichen Mengen von Kohlensäure ausgetrieben wurde. Von 1.40 mg Wasser, die darauf über das Superoxyd geleitet wurden, waren nach 1 Stde. noch 6.5% abgängig, nach 2 bzw. 3 Stdn. waren Überschüsse von 3.5 und 7.9% aufgetreten. Die Wasser-Bestimmung weist, obzwar die richtige Wasser-Menge in kürzerer Zeit auftritt, keine höhere Sicherheit auf. Außerdem wurde aber mit diesem Präparat bei der Temperatur von 330° keine vollständige Absorption von Stickstoffdioxyd erzielt.

Durch die angeführten und weitere, hier nicht erwähnte Versuche war sichergestellt, daß eine Verschärfung der Wasserstoff-Werte, wie sie durch die maßanalytische Bestimmungsmethode<sup>6)</sup> und durch die Vervollkommnung der Apparatur bei stickstoff-freien Verbindungen bereits erreicht war, bei stickstoff-haltigen Verbindungen unter Beibehaltung des Bleisuperoxyds nicht verwirklicht werden konnte.

#### B. Einführung des metallischen Kupfers an Stelle des Bleisuperoxyds.

Es war nicht fernliegend, als Ersatz für das Superoxyd das in dieser Verwendung altbewährte Kupfer auch für die Mikro-analyse in Betracht zu ziehen. Was einen besonderen Vorteil von Anfang an versprach, war die Vermeidung der starken hygroskopischen Wirkungen des ersteren, sowohl zufolge der metallischen Oberfläche als auch der viel höheren Versuchs-Temperatur. Außerdem hat es sich aber bald auch als ein viel zuverlässigeres Zerstörungsmittel für die Stickstoffoxyde erwiesen.

Das metallische Kupfer ist bisher auf dem Gebiet der Mikro-elementar-analyse mit einer gewissen Selbstverständlichkeit als ungeeignet beiseite gestellt worden, zum Teil wohl, weil die schwerwiegenden Nachteile des Bleisuperoxyds unterschätzt wurden. Die Schwierigkeiten, die der Verwendung entgegenstanden, konnten jedoch unschwer überwunden werden, und auf Grund der vorliegenden Erprobung läßt sich behaupten, daß die Vorteile des Kupfers bei sehr kleinen Substanzmengen fast gebieterisch hervortreten.

Im Zusammenhang mit seiner Wiedereinführung ist das Kupfer im Sinne der vorangehenden Untersuchungen über Fehlerquellen auf sein Verhalten und seine Nebenwirkungen geprüft worden. Die Ergebnisse werden im folgenden mitgeteilt, soweit sie von allgemeinem Interesse sind und nicht mit der besonderen maßanalytischen Methode zusammenhängen.

Ungefähr gleichzeitig mit dieser Arbeit, deren experimenteller Abschluß mehrere Monate zurückliegt, sind J. B. Niederl und B. Whitman<sup>7)</sup>, wie aus dem letzten Heft der „Mikro-chemie“ hervorgeht, unabhängig zur Verwendung des Kupfers in der Mikro-verbrennungsanalyse übergegangen. In der Einrichtung des Apparates und in der Durch-

<sup>6)</sup> Ztschr. analyt. Chem. **66**, 305 [1925], **86**, 141 [1931].

<sup>7)</sup> Mikro-chemie **11**, 274 [1932].

führung der Analyse wird der Verwendung des Kupfers von den genannten Autoren, die im übrigen möglichst auf dem Boden Fr. Pregls bleiben, in merklich anderer Art Rechnung getragen als in der unten skizzierten eigenen Vorrichtung. Sehr weit weicht diese Abhandlung trotz dem gemeinsamen Ziele, indem sie sich an die früheren Untersuchungen über Fehlerquellen anschließt, in der Stellung der Fragen und in ihrer Behandlung von jener Niederls und Whitmans ab.

### C. Unterschiede in der Wirkung von Kupfer-Präparaten.

Metallisches Kupfer in Form von Drehspänen wurde schon von Gay-Lussac in die Elementaranalyse eingeführt und steht besonders allgemein in der Stickstoff-Bestimmung nach Dumas in Verwendung. Dem entsprechend fehlt es in der Literatur nicht an Angaben über seine Wirkung, gleichwohl hat aber die systematische Untersuchung der Frage Ergebnisse gebracht, die für die zweckmäßige Wahl der Kupfer-Präparate von Bedeutung sind.

Die Untersuchung der Kupfer-Proben war dem praktischen Zwecke angepaßt und sollte zeigen, unter welchen Umständen die Zerstörung der Stickstoffoxyde am besten erfolgt, und welche Mengen von Kupfer erforderlich sind. Hierzu wurde die Aufnahme von freiem Sauerstoff und die Reduktion der Stickstoffoxyde bei Gegenwart von Sauerstoff, Luft und Stickstoff verfolgt, erstere nach Bedarf volumetrisch oder nach der Gewichtszunahme des Kupfers, letztere wie in der vorangehenden Prüfung des Bleisuperoxyds mit Kaliumjodid oder mit Diphenylamin-Schwefelsäure. Die Gasmischungen wurden im allgemeinen durch Entwicklung von Stickstoffdioxid aus Bleinitrat und Vermengung mit Luft gewonnen. Daß die Reduktion des Dioxids vollständig und die Mischung nach der Berührung mit Kupfer auch frei von Stickoxyd ist, konnte gezeigt werden, indem dem Gasstrom vor dem Eintritt in die Kaliumjodid-Lösung wieder etwas Sauerstoff zugeführt wurde.

Die Bildung von Kupferoxyd geht mit freiem Sauerstoff oder Stickstoffoxyden bis 500° träge vor sich. Um eine rasche Reaktion zu erzielen, wie sie in der Elementaranalyse erforderlich ist, muß auf Rotglut erhitzt werden.

Eine tiefergehende Oxydation kann durch noch stärkeres Erhitzen bis auf helle Rotglut begünstigt werden, doch können sehr hohe Temperaturen bei stark aufgelockertem Metall auch eine merkliche Sinterung und damit ein vermindertes Aufnahmevermögen zur Folge haben. Der Verteilungsgrad hat neben der Temperatur einen großen Einfluß, und wo die Anwendung sehr hoher Temperaturen als unumgänglich hingestellt wurde, wie in der älteren Literatur z. B. von W. Thorpe<sup>8)</sup> und in jüngerer Zeit von Th. Gray<sup>9)</sup>, dürfte diesem zweiten Faktor zu wenig Rechnung getragen worden sein. Die Abwesenheit von Sauerstoff bei der Methode nach Dumas bedingt, daß an die Aufnahme-Fähigkeit der Kupfer-Füllung weniger hohe Anforderungen gestellt sind als bei der Kohlenstoff- und Wasserstoff-Bestimmung, und damit mag zu erklären sein, daß bei der Mikro-Dumas-Methode Kupfer-Drahtnetz schlechthin mit reduziertem Kupferoxyd als gleichwertig zu gelten scheint.

Die verschiedenen Stickstoffoxyde und Sauerstoff selbst werden auf das Kupfer mit verschiedener Geschwindigkeit einwirken. Der unmittelbare praktische Versuch lehrt, daß eine restlose Zerstörung der Stickstoffoxyde auch bei dauernder Berührung mit dem Kupfer nur gelingt, wenn der Sauerstoff zuvor aufgebraucht wurde. Daraus ergibt sich die not-

<sup>8)</sup> Jahresber. Chem. 1866, 816.

<sup>9)</sup> C. 1898, II 792.

wendige Bedingung, wo der Sauerstoff nicht überhaupt vermieden werden kann, mit stickstoff-haltigen Gasströmen, am nächstliegenden also mit Luftströmen, zu arbeiten.

Die Sauerstoff-Aufnahme erfährt schon durch dünne Oxyd-Überzüge eine starke Verzögerung, verläuft daher in reiner Sauerstoff-Atmosphäre mit rasch abfallender Geschwindigkeit. Ist die Wirksamkeit einer Kupfer-Füllung in einem sauerstoff-haltigen Gasstrom so gering, daß dem Strom nicht der gesamte Sauerstoff in einer verhältnismäßig kurzen Schicht entzogen wird, so schiebt sich ein dünner Oxyd-Überzug rasch über die ganze Oberfläche vor, und eine dauernde quantitative Zerstörung der Stickoxyde ist mit einer solchen Füllung überhaupt nicht durchführbar.

Die Frage der Wirksamkeit, d. i. der raschen Aufnahme großer Sauerstoff-Mengen, fällt naturgemäß mit der Frage des Verteilungsgrades und der Oberfläche zusammen. Es zeigt sich nun, daß nicht nur kompakte Kupferkörper, sondern auch feines Drahtnetz, in dem man feinverteiltes Kupfer erblicken würde, wenn es noch nicht oxydiert war, eine ganz unzulängliche Wirksamkeit besitzen. Daß die Drahtnetz-Rollen, meist als „Spiralen“ bezeichnet, bei öfterem Gebrauch ihr Reduktionsvermögen erhöhen, ist der Beobachtung nicht entgangen (vergl. z. B. Th. Gray a. a. O.), aber anscheinend nie eingehend verfolgt worden. Ferner ist auch von H. Ritthausen<sup>10)</sup> und von W. Hempel<sup>11)</sup> bereits aus körnigem Kupferoxyd durch Reduktion gewonnenes Kupfer wegen seiner besseren Wirkung vorgeschlagen worden. Die Erscheinungen stellen sich auf Grund der Versuche wie folgt dar:

1 g von feinem Drahtnetz aus 0.25 mm starkem Draht, Gesamtoberfläche 18 qcm, nimmt beim Erhitzen auf Rotglut in Sauerstoff mit rasch abnehmender Geschwindigkeit rund 6% des für Oxyd berechneten Sauerstoffs, d. i. etwa 14 mg, auf. Nach einigen Minuten kommt die Reaktion praktisch zum Stillstand. Wird abgekühlt und wieder erhitzt, so werden rasch einige weitere mg aufgenommen usw., wobei aber die Wirkung der Abkühlung stets geringer wird. Sind nach 3-maligem Erhitzen etwas über 10% des Sauerstoffes aufgenommen und wird nun reduziert, so wird diese ganze Sauerstoff-Menge bei der neuerlichen Oxydation in einem gebunden, und die Reaktion greift bei der Wiederholung wieder etwas tiefer ein. Auf diese Weise kommt die Steigerung der Wirkung beim praktischen Gebrauch zustande.

Werden Kupferkörner beispielsweise mit Wasserstoff reduziert, so greift die Reduktion auch im lebhaften Gasstrom vollständig durch, und man erhält die berechnete Menge des Metalls. 1 g von solchem Metall nimmt darauf beim Erhitzen je nach Umständen 120—150 mg, bei längerem Erhitzen auch bis gegen 200 mg, d. i. etwa 50—80%, des Sauerstoffs ohne Abkühlung wieder auf. Gegenwart von Stickstoffdioxid schien in mehreren Fällen eine stärkere Aufnahme zu bewirken (?). Führt man zu reichlich Sauerstoff zu, so glimmt das Kupfer lebhaft auf, was notwendig eine starke Sinterung und Verminderung des Aufnahme-Vermögens bewirken muß. Aber auch bei Vermeidung dieser Erscheinung wird nach mehrmaliger Wiederholung weniger Sauerstoff gebunden, so daß man praktisch mit 25—30% d. Th. oder 65—75 mg auf 1 g Kupfer rechnen kann. Durch starkes Erhitzen kann aber auch wieder eine weitergehende Verwandlung in Oxyd herbeigeführt werden. Im ganzen gleichen sich die Unterschiede zwischen beiden Formen des Kupfers somit bei langem Gebrauch aus, in kurzem Wege kann man aber nur vom Kupferoxyd ausgehend zu einem brauchbaren Präparat gelangen.

<sup>10)</sup> Ztschr. analyt. Chem. 18, 601 [1879].

<sup>11)</sup> Ztschr. analyt. Chem. 17, 409 [1878].

Diese Feststellungen geben aber noch nicht den richtigen Maßstab für die praktische Verwertbarkeit. Die Unterschiede treten noch stärker bei der Zerstörung der Stickstoffoxyde hervor.

Wurde ein Gasgemisch mit 280 mg Sauerstoff und 70 mg Stickstoffdioxid im Liter mit einer Stromstärke von 300 ccm in der Stunde bei Rotglut über 1 g Kupfer, aus körnigem Kupferoxyd frisch bereitet, geleitet, so trat Jod-Ausscheidung in der Vorlage erst nach 2 Stdn. ein. Eine neue blanke Spirale von 1 g und von der Drahtstärke 0.25 mm wirkt in gleichem Sinne nur ein paar Minuten, eine gleichfalls neue Spirale von 3.5 g und Drahtstärke 0.5 mm etwa 18 Min. Bei einem Gasgemisch mit 290 mg Sauerstoff und 190 mg Stickstoffdioxid im Liter wirkte unter sonst gleicher Voraussetzung eine Spirale von 3.4 g, 0.5 mm Drahtstärke, die 2-mal oxydiert und reduziert war, 66 Min., eine gleiche, aber neue, ebenfalls blanke Spirale 2 Min.

Der besondere Faktor, der hier noch mitspielt, geht klarer aus drei Versuchen hervor, in denen ein Gasstrom der letzteren Zusammensetzung in gleicher Art über drei neue, blanke Spiralen verschiedener Größe geleitet wurde. Es ergab sich:

Länge der Spirale 7.0 cm, Gewicht 4.6 g, Wirkungsdauer 45 Min.

"	"	"	3.5 "	"	2.4 g,	"	4 "
"	"	"	1.8 "	"	1.1 g,	"	0 "

Der eigenartige Zusammenhang zwischen Größe und Wirkungs-dauer wird verständlich, wenn man die erste Spirale durch zwei Stücke von halber Länge ersetzt denkt. Ist dann die erste Spirale zufolge Versuch 2 nach 4 Min. in dem Sinne erschöpft, daß das Stickstoffoxyd nicht mehr vollkommen zerstört wird, so nimmt sie noch immer den größten Teil des zuströmenden Sauerstoffs auf, wodurch die Wirkungsdauer der zweiten Spirale verlängert wird. Der gleiche Erfolg muß aber, wie im Falle des Präparats aus Kupferoxyd, erreicht werden, wenn die Vermehrung der Oberfläche anstatt durch Verlängerung der Füllung durch Erhöhung des Verteilungsgrades hervorgerufen wird. Der Vorgang spielt sich dann in einem kürzeren Abschnitt der Füllung ab, und die Schlußfolgerung führt wieder zur oben schon gebrachten Feststellung, wonach längere Wirkungs-dauer unter sonst gleichen Umständen einen vollen Ablauf der Reaktion in einer kürzeren Kupfer-Schicht erfordert. Die Erscheinung macht sich durch eine scharfe Abgrenzung des oxydierten von dem noch blanken Teil der Füllung bemerkbar.

Der Zusammenhang ist bei der Handhabung des metallischen Kupfers noch insofern wichtig, als die Abkühlung der Füllung im sauerstoff-haltigen Gasstrom ebenfalls eine Verminderung der Wirksamkeit und dadurch die Ausbildung eines Oxyd-Überzuges auf einem größeren Teil oder auf der gesamten Oberfläche bewirkt. Die Füllung verliert dann bei einer viel geringeren Gesamtaufnahme von Sauerstoff die Fähigkeit, die Stickstoffoxyde vollständig zu zerstören.

Um die praktische Berechtigung der vorangehenden Zusammenfassung, in der manche Punkte selbstverständlich erscheinen könnten, darzulegen, sei auf die nach den Arbeits-Vorschriften nötigen Kupfer-Mengen hingewiesen<sup>12)</sup>: In den obigen Versuchen wurden von 1 g Kupfer aus körnigem Oxyd rund 200 mg Sauerstoff im ganzen aufgenommen und 42 mg Stickstoffdioxid zerstört, von 3.5 g Drahtnetz, das 2-mal oxydiert und reduziert war, wurden 140 mg Sauerstoff aufgenommen und 60 mg Dioxid zerstört, bevor

<sup>12)</sup> vergl. z. B. Hans Meyer, Analyse u. Konstitutions-Ermittlung, 5. Aufl., Berlin 1931, S. 91 und 117.

eine nachweisbare Spur unersetzt darüber hinwegging. Von R. Meyer und E. Saul<sup>13)</sup> beispielsweise werden dagegen bei der Analyse von Phenylhydrazin-Derivaten mit rund 15 mg Stickstoff in einer Analysen-Probe, die sicher nur zu einem Bruchteil in Stickstoffoxyde übergehen, 30 cm lange Spiralen benötigt, deren Gewicht auf 60–80 g zu veranschlagen ist. Das Mißverhältnis dieser Gegenüberstellung kommt erst voll zur Geltung, wenn man die oben festgestellte Beziehung zwischen der Menge des Kupfers und der Wirkungsdauer mitberücksichtigt.

#### D. Wahl des Reduktionsmittels und Fehlerquellen.

Die Verwendung von Drahtnetz-Spiralen, die in der Proberöhre mit Methylalkohol oder Ameisensäure reduziert wurden, nach dem Muster der Makro-elementaranalyse, war auf die Analyse kleiner Substanzmengen wegen verschiedener Fehlerquellen nicht zu übertragen. Im besonderen sei die Beobachtung hervorgehoben, daß die Reduktion tiefer oxydierten Drahtnetzes infolge der kurzen Einwirkung unvollständig bleiben kann. Durch Wägung konnte in einem Falle festgestellt werden, daß eine äußerlich vollständig blanke Spirale noch reichlich die Hälfte des ursprünglich vorhandenen Sauerstoffes enthielt.

Den Bedürfnissen der Mikro-analyse war nur bei Herstellung des metallischen Kupfers durch Reduktion in der Verbrennungsröhre selbst voll zu entsprechen, denn für eine unbedingte Fernhaltung von Kohlenstoff-Spuren, die in der metallischen Füllung nicht durch Ausglühen der Röhre zerstört werden können, läßt sich beim Umfüllen des Metalls schwer Gewähr leisten. Außer gasförmigen Reduktionsmitteln könnten aber dann höchstens noch leichtflüchtige organische Flüssigkeiten in Betracht kommen. In erster Linie wurden Wasserstoff und Kohlenoxyd in Erwägung gezogen, welches letzteres unter allen Kohlenstoffverbindungen wegen der Gefahr einer Kohlenstoff-Abscheidung am Kupfer am zuverlässigsten erschien und sich besonders auch wegen der leichten Zugänglichkeit empfiehlt.

Die Frage, ob Kohlenoxyd Spuren von Kohlenstoff am Kupfer ablagert, ist sehr eingehend geprüft worden. Die Möglichkeit wäre im Falle irgendwelcher Verunreinigungen des Kupfers nicht unbedingt auszuschließen, und ein schwacher Effekt dieser Art konnte mit einiger Wahrscheinlichkeit festgestellt werden, ohne daß jedoch die Verwendbarkeit des Kohlenoxyds deshalb in Frage gestellt werden mußte.

Das Kohlenoxyd wurde aus Ameisensäure mit Schwefelsäure entwickelt. Die Reduktion des Kupferoxyds erfolgte in einem Hartglasrohr, in dem dann nach längerem Durchleiten eines Stickstoffstromes auch wieder die Oxydation vorgenommen wurde. Der Gasstrom, Luft mit Sauerstoff gemischt, wurde wie in anderen ähnlichen Fällen gereinigt<sup>14)</sup>. In dem aus dem Hartglasrohr austretenden Stickstoffstrom konnten mit 0.05-n. Barytlaug merkliche Mengen von Kohlensäure nachgewiesen werden, auf 4 g Kupfer in zwei Fällen 0.10 und 0.13 mg in Gesamtheit. Eine volle Sicherheit ließ sich nicht erlangen, weil sich aus dem zur Reduktion bestimmten Kupferoxyd die letzten Spuren von Kohlenstoff nicht zuverlässig entfernen lassen. In ein paar Fällen gleicher Art traten bedeutend größere Mengen von Kohlendioxyd auf, die keine Erklärung fanden, aber zur Vorsicht zu mahnen schienen.

<sup>13)</sup> B. 26, 1275 [1893].

<sup>14)</sup> vergl. Mitteil. II und IV über Fehlerquellen, B. 59, 2806 [1926], 63, 949 [1930].

Als einwandfreiestes Reduktionsmittel kann unstreitig der Wasserstoff gelten, trotz den Bedenken, die dagegen geäußert wurden. Zahlreiche Angaben darüber stammen aus der Makro-analyse und betreffen die Reduktion mit Wasserstoff sowohl für den Zweck der Kohlenstoff- und Wasserstoff-Bestimmung wie auch für die Stickstoff-Bestimmung. Eine bedenkliche Fehlerquelle soll in dem durch das Kupfer energisch festgehaltenen Wasserstoff liegen, worüber Angaben von E. Pflüger<sup>15)</sup>, H. Ritthausen<sup>16)</sup>, A. Leduc<sup>17)</sup>, V. Eichhorn<sup>18)</sup>, M. Dennstedt<sup>19)</sup> vorliegen; von K. Heidenreich<sup>20)</sup> wird dem lockeren Kupfer auch eine starke hygroskopische Wirkung zugeschrieben. Tatsächlich hat sich jedoch ergeben, daß Schwierigkeiten dieser Richtung, die praktisch ins Gewicht fielen, überhaupt nicht bestehen. In wiederholten Fällen wurde festgestellt, daß Kupfer-Massen von etwa 10 g nach der Reduktion mit Wasserstoff, wenn nur  $\frac{1}{2}$  Stde. Stickstoff durch das erhitzte Rohr geleitet worden war, im nachfolgenden oxydierenden Gasstrom keine Wasser-Mengen mehr auftreten ließen, die über das Maß der auch sonst nachweisbaren Spuren hinausgingen. Man vergleiche damit auch die Angaben von W. Hempel a. a. O. Da die Reduktion erst nach einer Reihe von Analysen zu wiederholen und das Erhitzen im Stickstoffstrom in gleicher Weise zur Fortleitung der Verbrennungsprodukte bei den Analysen vorzunehmen ist, also mit den ohnehin vorhandenen Behelfen erfolgt, liegt in den Nachwirkungen der Wasserstoff-Reduktion eine zu berücksichtigende, aber unschwer zu beseitigende Fehlerquelle vor. Ob sich vielleicht kompakteres Kupfer stark verschieden verhält, ist nicht verfolgt worden.

Die Reduktion mit Wasserstoff soll unter mäßiger Erwärmung des Oxyds und in einem nicht zu raschen Wasserstoffstrom durchgeführt werden, da sonst unter lebhaftem Aufglühen eine Sinterung des auftretenden Kupfers stattfindet. Elektrolytisch erzeugter Wasserstoff aus einer Stahlflasche war an sich hinreichend rein, insofern eine aus Verunreinigungen stammende Abscheidung von Kohlenstoff am Kupfer nicht nachweisbar war. Ebenso konnte auch mit Zink und Schwefelsäure ein einwandfrei reines Gas hergestellt werden, doch wurde hierbei besondere Sorgfalt aufgewendet. Der Kippsche Apparat wurde gründlich gereinigt; es wurden reines arsenfreies Zink und reine Schwefelsäure von nicht mehr als 20% eingefüllt, um der Bildung von Reduktionsprodukten vorzubeugen, weiter wurde die Kautschuk-Scheibe oberhalb der Verengung, die das Durchfallen der Zinkkörner verhindert, durch eine Scheibe aus Kupferdrahtnetz ersetzt. Zur Beförderung der Gasentwicklung wurde Kupfersulfat verwendet, als Waschflüssigkeit eine alkalische Permanganat-Lösung. Ferner war noch auf die Reinheit der Schläuche zum Zuleiten des Wasserstoffs großes Gewicht zu legen.

Mehr Fehlerquellen als für die Wasserstoff-Werte sind im metallischen Kupfer für die Kohlenstoff-Werte gelegen. Ohne besondere experimentelle Belege kann vorausgeschickt werden, daß für die Herstellung der Kupfer-Füllung nur ganz alkali-freies Oxyd in Betracht kommen kann<sup>21)</sup>.

<sup>15)</sup> Ztschr. analyt. Chem. **18**, 301 [1879].

<sup>16)</sup> a. a. O.

<sup>17)</sup> Compt. rend. Acad. Sciences **113**, 71 [1891]. <sup>18)</sup> Chem.-Ztg. **37**, 1465 [1913].

<sup>19)</sup> Die Entwicklung der organ. Elementaranalyse, Stuttgart 1899, S. 38.

<sup>20)</sup> Ztschr. analyt. Chem. **45**, 741 [1906].

<sup>21)</sup> vergl. Mitteil. II und IV über Fehlerquellen, a. a. O.



In gleicher Weise wie im erhitzten Kupferoxyd können auch in der Kupfer-Füllung bei der allmählichen Oxydation im Verlauf der Verbrennungen kleine Mengen von Kohlensäure auftreten. Die Gefahr ist größer und wahrscheinlicher bei Verwendung von Kupfer-Drahtnetz, und es kann als Beleg dafür der Versuch c in Mitteil. IV über Fehlerquellen<sup>22)</sup> angeführt werden. Eine Erschöpfung des Kohlenstoff-Gehaltes durch Glühen ist praktisch ausgeschlossen, da eine durchgreifende Oxydation der Kupfer-Drähte nicht ohne weiteres durchführbar ist. Der Umstand spricht, wie auch oben der Vergleich der Wirksamkeiten, für die Bevorzugung des Kupfers aus einheitlichem körnigem Oxyd. Eigentümlicherweise ist aber auch in diesem Fall ein geringes Auftreten von Kohlensäure beim Oxydieren zu beobachten, selbst wenn das ursprüngliche Oxyd nach entsprechendem Ausglühen keine merkliche Kohlensäure mehr abgab. Daß der Kohlenstoff in solchen Fällen nicht durch den Wasserstoffstrom zugeführt sein konnte, ging mit Sicherheit daraus hervor, daß bei neuerlicher, vollständig übereinstimmender Reduktion und Oxydation die Bildung von Kohlensäure zum Verschwinden kommt. Es muß daraus geschlossen werden, daß auch in gut ausgeglühtem Kupferoxyd kleine Kohlenstoff-Mengen eingeschlossen und der Oxydation entzogen sein können.

Zwei praktische Beispiele zeigen folgendes Verhalten: 10 g körniges Oxyd von Merck, zur Analyse, alkali-frei, gaben nach dem Ausglühen im 1-stdg. Versuch keine faßbare Menge von Kohlensäure ab. Nach Reduktion mit Wasserstoff wird in einem Strom von Luft mit beigemischtem Sauerstoff in 1½ Stdn. wieder vollständig oxydiert, wobei 0.12 mg Kohlensäure auftraten. Bei übereinstimmender Wiederholung konnten noch 0.009 mg Kohlensäure nachgewiesen werden. Aus einer zweiten gleichen Probe von Kupferoxyd gingen nach der ersten Reduktion 0.19, nach der zweiten 0.014, nach der dritten 0.000 mg Kohlensäure hervor.

In der Praxis der Analyse mag es sich mit Rücksicht darauf empfehlen, für den Zweck der Reduktion bestimmtes Kupferoxyd in einer eigenen Hartglas-Röhre nach kräftigem Ausglühen zu reduzieren und nach Rückumwandlung in das Oxyd nochmals energisch im Sauerstoffstrom zu glühen.

Eine weitere Fehlerquelle, die mit der Verwendung des metallischen Kupfers auftreten könnte, läge in der Reduktion von Kohlendioxyd zu Oxyd durch die glühende Kupfermasse. Eine solche Reduktion glaubte H. Limpricht<sup>23)</sup> bei der Dumasschen Stickstoff-Bestimmung festgestellt zu haben. A. Schrötter<sup>24)</sup> erklärte die Bildung von Kohlenoxyd durch die Wirkung von im Kupfer enthaltenem Wasserstoff und diese Meinung wurde auch von Dennstedt (a. a. O.) vertreten. Eine gleiche Wirkung könnte übrigens auch im Kupfer abgelagerter Kohlenstoff nach der Reaktion  $C + CO_2 = 2 CO$  entfalten. Solche Ablagerungen aus organischen Reduktionsmitteln sind nachweisbar, worüber auch Angaben von K. Heidenreich (a. a. O.) und V. Eichhorn (a. a. V.) vorliegen. Mit Recht wird ferner von Perrot<sup>25)</sup> und in jüngster Zeit von E. Cherbulier<sup>26)</sup> darauf aufmerksam gemacht, daß für den Reduktionsprozeß am metallischen Kupfer unedle Begleitmetalle, wie Zink und Eisen, verantwortlich sein könnten. Die Frage, ob Kupfer selbst die Reduktion bewirken könne, ist neuerdings im Zusammenhang mit der Mikro-Dumas-Methode von Fr. Pregl selbst

<sup>22)</sup> a. a. O.<sup>23)</sup> A. 108, 46 [1858].<sup>24)</sup> C. 1859, 327.<sup>25)</sup> A. 109, 304 [1859].<sup>26)</sup> Helv. chim. Acta 3, 652 [1920].

(a. a. O.), von E. Brody und T. Millner<sup>27)</sup>, Fr. Böck und K. Beaucourt<sup>28)</sup>, sowie von F. Halla<sup>29)</sup> diskutiert worden. Eine praktische Schlusfolgerung für den Fall der Kohlenstoff- und Wasserstoff-Bestimmung dürfte sich unabhängig von der endgültigen Entscheidung dieser Frage nach folgender Erwägung ableiten lassen: Die Reaktion  $2\text{CO}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO} + \text{O}_2$  berechtigt auf jeden Fall, unabhängig davon, welche weitere Reaktion den Partialdruck des Sauerstoffes bestimmt, zur Annahme, daß das CO bei der Gleichgewichts-Einstellung in konstantem Verhältnis zu  $\text{CO}_2$  steht, solange durch gleiche Versuchs-Bedingungen der Partialdruck von  $\text{O}_2$  konstant bleibt. In der Mikro-Stickstoffbestimmung werden aber vom Kohlendioxyd schätzungsweise etwa 200 mg durch das Rohr geleitet, während bei der Mikro-Kohlenstoff- und -Wasserstoffbestimmung aus der Substanz nur einige Milligramme davon hervorgehen. Läßt sich ein Fehler durch Bildung von Kohlenoxyd im ersten Fall nicht eindeutig nachweisen, so muß er notwendig im zweiten Fall noch mehr in den Hintergrund treten.

Von den andern Ursachen, die zur Entstehung von Kohlenoxyd Anlaß geben können, darf die Gegenwart von Wasserstoff oder Kohlenstoff im Kupfer nach dem Vorangehenden als vermeidbar beiseite gestellt werden, dagegen dürften sich metallische Verunreinigungen nicht mit Sicherheit vollständig ausschließen lassen. Auch diese Gefahr wird zweifellos bei Verwendung von Kupfer aus körnigem Oxyd geringer sein als bei Kupfer in Form von Drahtnetz. Im ganzen erscheint es demnach begründet, einem Fehler durch Bildung von Kohlenoxyd am Kupfer vorzubeugen und in der Rohrfüllung auf das metallische Kupfer eine kleine Schicht von Kupferoxyd folgen zu lassen, die aber nur als Sicherheits-Vorkehrung zu betrachten ist und im Vergleich zur eigentlichen oxydierenden Rohrfüllung weitgehend beschränkt werden kann.

#### E. Zur praktischen Anwendung des metallischen Kupfers.

Die Einführung des Kupfers bildete einen Schritt in der Weiterentwicklung der maßanalytischen Methode nach den Angaben<sup>30)</sup> von 1925. Die Bekanntgabe der Arbeitsweise ist in zusammenfassender Darstellung in Aussicht genommen. Hier soll nur die technische Handhabung des Kupfers nach den gewonnenen Anhaltspunkten kurz skizziert werden: Die Aufgabe, die es zu lösen galt, war, die Verwendung einer durch Sauerstoff unwirksam werdenden Kupfer-Füllung mit der Zufuhr von Sauerstoff für den Zweck der Verbrennung vereinbar zu machen. Längere Zeit wurde der Plan verfolgt, die Rohrfüllung selbst durch Reduktion zur Zerstörung der Stickstoffoxyde zu befähigen. Die Versuche, die im Vorangehenden nicht besprochen sind, haben eine einheitliche Kupfer-Schicht vorteilhafter erscheinen lassen. Um diese Füllung zu schonen und für eine größere Anzahl von Analysen verwenden zu können, wurde in naheliegender Weise Stickstoff als Spülgas oder Transportgas herangezogen. Für die Verbrennung selbst wird der Sauerstoff durch einen Luftstrom zugeführt. Flüchtige Substanzen ließen sich, wie zu erwarten, im Stickstoffstrom an der glühenden Rohrfüllung verbrennen. Dadurch gewinnt die Verwendung des Stickstoffes eine erweiterte

<sup>27)</sup> Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **164**, 86 [1927].

<sup>28)</sup> Mikro-chemie **6**, 69 [1928].

<sup>29)</sup> Mikro-chemie **7**, 202 [1929].

<sup>30)</sup> Ztschr. analyt. Chem. **66**, 305 [1925].

Bedeutung, da Verbindungen wie Äther und Schwefelkohlenstoff, die sonst explosible Gemische geben, auf diese Weise (unabhängig von der Kupferfüllung) glatt und ohne Störung analysiert werden können. Aber auch in solchen Fällen wird der Rohrfüllung im Verlauf der Analyse der entzogene Sauerstoff wieder durch ein entsprechendes Luft-Quantum zugeführt.

Die Kupfer-Füllung muß wegen dieser Luft-Zufuhr nach einer Reihe von Analysen neuerlich reduziert werden. Zum Unterschied von Niederl und Whitman, die eben die Verbrennung im Stickstoffstrom als wesentliches Merkmal ihrer Neuerung hervorheben, entfällt jedoch die mit manchen Fehlerquellen verbundene Mischung der Substanz mit Kupferoxyd; die Wägung wird wie gewöhnlich im Schiffchen vorgenommen, und es bleibt damit die Möglichkeit der Rückstands-Bestimmung und der Kontrolle vollständiger Verbrennung erhalten.

Die Kupfer-Füllung befindet sich wie bei der Makro-einrichtung am Ende der Rohrfüllung, aber so, daß das zur Reduktion bestimmte Kupferoxyd nicht bis zum äußersten Ende reduziert oder auf eine kurze Strecke wieder durch Sauerstoff-Zufuhr von der anderen Seite oxydiert wird.

Halogene werden vom Kupfer wie von Silber aufgenommen, so daß eine Silberschicht an dieser Stelle zwecklos wäre. Dagegen kann bei sehr halogen-reichen Körpern eine Schicht von Silber an dem der Substanz zugewendeten Ende der Füllung natürlich zweckmäßig sein.

Die Rohrfüllung dieser Art hat sich bei der Verbrennung verschiedener Stickstoff, Schwefel und Halogen enthaltender Verbindungen praktisch bewährt und einwandfrei exakte Bestimmungen, insbesondere auch des Wasserstoffes, ermöglicht.

Innsbruck, Oktober 1932.

### 337. L. Zechmeister, W. Grassmann, G. Tóth und R. Bender: Über die Verknüpfungsart der Glucosamin-Reste im Chitin.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Pécs (Ungarn) u. d. Chem. Laborat. d. Bayer. Akademie d. Wissenschaften in München.]

(Eingegangen am 30. August 1932.)

Die strukturelle Ähnlichkeit der pflanzlichen Gerüstsubstanz Cellulose und des tierischen Gerüststoffes Chitin erstreckt sich vor allem auf die allgemeine Form des Moleküls, nämlich auf die Anwesenheit von  $C_6$ -Bausteinen, die durch Vermittlung von Hauptvalenzen lange Ketten bilden. Für diese Auffassung wurde kürzlich durch Isolierung des Chitobiose-octaacetats,  $C_{28}H_{40}O_{17}N_2$ , und des Chitotriose-undecaacetates,  $C_{40}H_{57}O_{24}N_3$ , aus dem partiellen Salzsäure-Hydrolysat ein präparatives Argument geliefert<sup>1)</sup>. Dabei blieb die Frage unbeantwortet, ob sich die Analogie mit der Cellulose auch auf die  $\beta$ -glucosidische Bindungsart der Bausteine erstreckt oder nicht.

<sup>1)</sup> B. 64, 2028 [1931], 65, 161 [1932]. — M. Bergmann, L. Zervas u. E. Silberkweit, Naturwiss. 19, 20 [1931]; vergl. auch Anm. 3.