

Die Arbeiten auf dem Gebiet der Primel-Saponine haben durch die Beschäftigung mit der Methode der maßanalytischen Elementaranalyse langdauernde Unterbrechungen und Verzögerungen erlitten. Die vorliegende Abhandlung verfolgt unter anderem auch den Zweck, Beispiele für die Anwendbarkeit des neuen Mikro-Analysenverfahrens zu bringen, die in der folgenden Abhandlung vom Gesichtspunkt des Analytikers erörtert werden sollen.

Die Untersuchungen über Primel-Saponine werden fortgeführt.

325. Josef Lindner: Fehlerquellen in der organischen Elementaranalyse, X. Mitteil.: Die Bedeutung genauer Wasserstoff-Bestimmungen und die Behandlung hygroskopischer Substanzen.

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

(Eingegangen am 20. August 1934.)

In 9 vorangegangenen Mitteilungen¹⁾ über Fehlerquellen in der organischen Elementaranalyse wurden die störenden Einflüsse auf die Kohlenstoff- und Wasserstoff-Bestimmung verfolgt in der Absicht, zu einer möglichst einwandfreien Versuchs-Anordnung, im besonderen zu einer schärferen Erfassung der Wasserstoff-Werte, zu gelangen. Durch Auswertung dieser Untersuchungen konnte das im Jahre 1925 bekanntgegebene maßanalytische Verfahren²⁾ der Kohlenstoff- und Wasserstoff-Bestimmung zu einem Mikro-Verfahren weiterentwickelt werden, mit dem der beabsichtigte Erfolg weitgehend erreicht wird. Zur Veröffentlichung der Methode ist die Herausgabe einer Monographie geplant. Im folgenden soll, um für den Gegenstand Interesse zu erwecken, der Vorteil der genauen Wasserstoff-Bestimmung im Anschluß an die Analyse von Saponin-Substanzen in der voranstehenden Abhandlung erörtert werden. Es hat sich bei dieser analytischen Aufgabe außerdem eine besondere praktische Ausnutzung der genauen Bestimmbarkeit des Wasserstoffes ergeben, der eine allgemeinere Bedeutung bei der Untersuchung hygroskopischer Körper zukommt.

A. Allgemeine Bedeutung genauer Wasserstoff-Bestimmungen.

Der Zweck der Elementaranalyse kommt am klarsten in der Aufstellung der Bruttoformel der analysierten Verbindung zum Ausdruck, die durch $C_{Z_C}H_{Z_H}O_{Z_O}N_{Z_N} \dots$ wiedergegeben sei³⁾. Wird der Prozentgehalt der Bestandteile, als theoretisch genau vorausgesetzt, mit c, h, o, n ... angegeben, so geben $\frac{c}{12}$, $\frac{h}{1.008}$, $\frac{o}{16}$, $\frac{n}{14} \dots$ die verhältnismäßigen Mengen in Grammatomen an, und es findet sich eine Zahl f', die zu den ganzzahligen Werten $Z_C = \frac{c}{12}.f'$, $Z_H = \frac{h}{1.008}.f'$, $Z_O = \frac{o}{16}.f'$, $Z_N = \frac{n}{14}.f' \dots$ führt. Den Faktor f' findet man, indem man alle Quotienten durch einen unter ihnen, z. B. $\frac{n}{14}$, teilt, so daß man für dieses eine Element N die Bezugszahl 1 erhält. Es ist dann Z_N die kleinste ganze Zahl, die mit allen Quotienten zweiter Art ($\frac{c}{12}$: $\frac{n}{14}$ usw.) multipliziert, ganze Zahlen liefert. Demnach ist $f' =$

¹⁾ IX. Mitteil.: B. 65, 1696 [1932].

²⁾ Ztschr. analyt. Chem. 66, 305 [1925]; vergl. auch B. 55, 2025 [1922].

³⁾ vergl. Ztschr. analyt. Chem. 66, 308 [1925].

$Z_N : \frac{n}{14}$. Es ist üblich, aber sachlich nicht berechtigt (s. u.), zur Ableitung von f stets den kleinsten unter den Quotienten erster Art (hier $\frac{n}{14}$) zu verwenden.

Nehmen wir den praktisch errechneten Faktor f vorläufig als übereinstimmend mit dem theoretischen Wert f' an, und bezeichnen wir die Abweichungen der Analysenwerte von den theoretischen mit d_c , d_h usw., so führt die Berechnung anstatt zu den ganzzahligen Größen Z_C , Z_H ... zu: $\frac{c \pm d_c}{12} f = Z_C \pm \frac{d_c}{12} f$; $\frac{h \pm d_h}{1.008} f = Z_H \pm \frac{d_h}{1.008} f$; $\frac{o \pm d_o}{16} f = Z_O \pm \frac{d_o}{16} f$; $\frac{n \pm d_n}{14} f = Z_N \pm \frac{d_n}{14} f$ Die so berechneten Zahlen weichen um die Summanden $\frac{d}{A} f$ (A = Atomgewicht) von den richtigen, ganzzahligen Werten ab. Die vorzunehmenden Abrundungen werden unsicher, wenn diese Summanden an 0.5 heranreichen, sie werden fehlerhaft; wenn die Summanden 0.5 überschreiten.

Für die Ableitung der Bruttoformel ergeben sich aus den Zusammenhängen 4 wesentliche Folgerungen: 1) Bei gleichen Analysen-Fehlern d ist die Abweichung von der richtigen Atomzahl Z dem Atomgewicht umgekehrt proportional. Die Bestimmung des Wasserstoffes muß, um eine gleich eindeutige Feststellung der Atomzahl Z_H zu erlauben, 12-mal genauer sein als die Bestimmung des Kohlenstoffes zur Feststellung von Z_C . Im allgemeinen genügt praktisch die 6-fache Genauigkeit, da entweder die ungeraden oder die geraden Werte von Z_H ausgeschlossen sind. 2) Die Abweichungen von den Z -Werten steigen mit f , daher mit der Molekulargröße an. Höhermolekulare Verbindungen setzen zur eindeutigen Ableitung der Atomzahlen größere Genauigkeit voraus.

Die Folgerungen 1 und 2 kommen am einfachsten zum Ausdruck, wenn wir bei ungefähr feststehendem Molekulargewicht Z_C und Z_H zu berechnen haben. Rechnen wir mit dem als zulässig geltenden Fehler von 0.2 % und ist das Molekulargewicht 500, so erhält man $\frac{d_c}{12} f = 0.083$ als Abweichung vom ganzzahligen Z_C . Z_C ist daher noch eindeutig feststellbar. Für den Wasserstoff dagegen erhält man $\frac{d_h}{1.008} f = 0.992$. Die Ableitung von Z_H wird daher schon bei Molekulargewichten von < 500 unsicher, und bei 500 ist die Wahl zwischen 2 Werten Z_H und $Z_H + 2$ nicht mehr möglich. Bei einem Molekulargewicht von 3000 wird $\frac{d_c}{12} f = 0.5$, bei einem Fehler von $d_c = 0.2\%$ daher auch die Wahl zwischen Z_C und $Z_C + 1$ unbestimmt.

3) Im Gebiete gleicher Molekulargrößen genügen geringere Fehler d zur Vortäuschung falscher ganzzahliger Verhältnisse wie $Z_H : Z_C$, $Z_C : Z_O$ oder dgl., wenn diese Zahlen Z annähernd gleich sind oder annähernd im Verhältnis ganzzahliger Vielfacher stehen, wie $Z_C - 1 = Z_O$ bei Biosen, $2Z_C + 2 = Z_H$ bei Grenzkohlenwasserstoffen. Ist im ersten Fall z. B. $\frac{d_c}{12} f$ jene fehlerhafte Abweichung von Z_C , die eine Verschiebung von $Z_C : Z_O$ nach $(Z_C + 1) : (Z_O + 1)$ verursacht, und ist $Z_C - Z_O = D$, so gilt unter Voraussetzung eines richtigen

Wertes $o : (Z_C + \frac{d_c}{12} f) : Z_O = (Z_C + 1) : (Z_O + 1)$ und demnach $\frac{d_c}{12} f = -\frac{D}{Z_C - D + 1}$. Der ausreichende Fehler $\frac{d_c}{12} f$ ist um so geringer, je höher die Werte Z_C und Z_O liegen und je geringer ihr Unterschied D ist.

Ist aus diesem Grunde die Ableitung von Z_C und Z_O , die auf der Voraussetzung der Ganzzahligkeit beruht, unsicher, so kann unter Umständen das günstigere Verhältnis zwischen Z_C und Z_H oder Z_O und Z_H zur richtigen Wahl der Atomzahlen führen oder umgekehrt, wenn das Verhältnis von Z_H zu Z_O und Z_O ungünstig ist. Werden zwei Zahlen, z. B. Z_C und Z_O , einander gleich, so ist die Berücksichtigung einer dritten Atomzahl unumgänglich.

Im Falle einer Birose $C_{11}H_{20}O_{10}$ ($c = 42.29$, $h = 6.455$) erhalten wir unter Zugrundelegung von $c - d_c = 42.09$, aber unter Annahme des richtigen Wertes von $o = 51.255$, durch die übliche Berechnung auf $Z_O = 10$ den Wert $Z'_C = 10.95^4)$, auf $Z_O = 11$ den Wert $Z'_C = 12.04$. Die Wahl zwischen $C_{11}H_{20}O_{10}$ und $C_{12}H_{22}O_{11}$ kann daher nicht getroffen werden.

Bei den Alkoholen $C_{12}H_{26}O$ ($c = 77.32$, $h = 14.08$) und $C_{11}H_{24}O$ ($c = 76.66$, $h = 14.05$) kann unter ähnlichen Voraussetzungen zwischen $Z_C : Z_H = 11 : 24$ oder $12 : 26$ nicht unterschieden werden. Setzt man dagegen für den Kohlenstoff an Stelle von $76.66 c + d_c = 76.86$ ein unter (willkürlicher) Beibehaltung des richtigen Wertes $o = 9.29$ für Sauerstoff, so liefert die Berechnung auf $Z_O = 1$ den Wert $Z'_C = 11.03$, die Beziehung $Z_C : Z_O = 11 : 1$ bleibt bei einem Fehler $d_c = 0.2\%$ eindeutig aufrecht, ähnlich auch $Z_H : Z_O = 24 : 1$, wenn man für $h + d_h$ den Betrag 14.25 einsetzt.

4. Die Berechnung der Bruttoformel verliert an Sicherheit, wenn der Ableitung des Faktors f der Quotient $o/16$ oder eigentlich $(o \pm d_o)/16$ zugrunde gelegt wird, und die vorangehenden Beispiele gestalten sich in Wahrheit aus diesem Grunde ungünstiger. Die Fehler d_c und d_h haben infolge der mittelbaren Bestimmung des Sauerstoffes einen Fehler $d_o = -(d_c + d_h)$ im Gefolge, und man erhält bei der Ableitung der Atomzahlen als Quotienten zweiter Art (s. oben) $\frac{c \pm d_c}{12} : \frac{o \mp d_o \mp d_h}{16}$ und $\frac{h \pm d_h}{1.008} : \frac{o \mp d_o \mp d_h}{16}$.

Man erhält infolge dieser zweifachen Auswirkung der Analysenfehler im Falle der Birose $C_{11}H_{20}O_{10}$, wenn $d_c = -0.2$ und $d_h = o$ ist, auf $Z_O = 10$ $Z'_C = 10.90$, auf $Z_O = 11$ $Z'_C = 11.998$. Die Analyse führt zur Formel $C_{12}H_{22}O_{11}$. Im Falle des Alkohols $C_{11}H_{24}O$ erhält man, wenn $d_c = +0.2$, $d_h = o$ ist, auf $Z_O = 1$ $Z'_C = 11.27$, wenn dagegen auch $d_h = +0.2$ gesetzt wird, auf $Z_O = 1$ $Z'_C = 11.53$, also eine Annäherung an die Formel $C_{12}H_{26}O$.

In der mittelbaren Bestimmung des Sauerstoffes ist aus diesem und noch aus anderen Gründen unstreitig ein empfindlicher Mangel der Elementaranalyse⁴⁾ gelegen. Es hätte eine Berechtigung, der Ableitung der Atomzahlen nicht den Quotienten $(o \pm d_o)/16$, sondern einen auf unmittelbarer Bestimmung des Elementar-Bestandteiles beruhenden Quotienten zugrunde zu legen.

Die in den 4 Punkten zusammengefaßten Überlegungen lassen, wie auch andere derartige Betrachtungen, die Vorteile möglichst genauer Analysen

⁴⁾ $Z'_C = Z_C \pm \frac{d_c}{12} \cdot f$.

⁵⁾ Bezügl. neuerer Versuche zur unmittelbaren Bestimmung des Sauerstoffes vergl. H. ter Meulen u. J. Heslinga, Leipzig 1927.

im ganzen, im besonderen aber die Bedeutung einer schärferen Wasserstoff-Bestimmung hervortreten. Punkt 1 bringt klar zum Ausdruck, daß der Zweck der Analyse im Falle der Kohlenstoff- und Wasserstoff-Bestimmung keineswegs im gleichen Maße erfüllt ist, wenn man in beiden Fällen mit gleichen zulässigen Abweichungen von 0.2 % rechnet. Wird diese Grenze für den Kohlenstoff zugegeben, so ist für den Wasserstoff zur Erreichung derselben Ziels eine Genauigkeit von rund 0.03 % erforderlich. Die Ermittlung der Atomzahlen Z_C und Z_H ist dann bis zu gleichen Molekulargrößen möglich. So gut jedem Organiker die Tatsache geläufig ist, daß sich die Zahl Z_H bei höhermolekularen Verbindungen durch die Analyse nicht zuverlässig bestimmen läßt, scheint man doch allgemein an der naheliegenden Auslegung vorbeizugehen, daß es sich dabei um eine Unvollkommenheit des Analysen-Verfahrens handelt. Läßt sich ferner durch genauere Bestimmung des Wasserstoffes der Quotient $(h \pm d_h)/1.008$ mit gleicher Sicherheit wie $(c \pm d_c)/12$ ableiten, so ist damit erst die Ermittlung der ganzzahligen Beziehungen $Z_H:Z_C$ usw. im Sinne von Punkt 3 mit gleicher Sicherheit wie die Auffindung von $Z_C:Z_O$ usw. ermöglicht. Es kann unter Umständen aus dem Wasserstoff-Gehalt auf die richtige Molekularformel bzw. Bruttoformel geschlossen werden. Die bisher erreichte Genauigkeit läßt schon in einfachen Fällen ein so starkes Abweichen der durch die Analyse gefundenen Atomzahl von der wahren (Z_H) voraussetzen, daß das Kriterium der Ganzahligkeit nicht anwendbar ist. Aus Punkt 4 geht endlich in einfacher Weise hervor, daß die genauere Wasserstoff-Bestimmung zugleich eine schärfere Ermittlung des Sauerstoff-Gehaltes mit sich bringt, daher auch die Ableitung der Zahl Z_O und der Beziehung $Z_C:Z_O$ günstig beeinflußt.

B. Zur Wägung hygroskopischer Substanzen.

Außer diesen allgemein geltenden Vorteilen hat die maßanalytische Bestimmung des Wassers bei einem besonders ausgedachten Vorgang zur sicheren Gewichts-Bestimmung hygroskopischer Analysen-Substanzen einen zwar beabsichtigten, dem Ausmaß der Wirkung nach aber höchst überraschenden Erfolg gebracht.

Eingehende Überlegungen belehren, daß die Wägung der hygroskopischen Substanzen nach dem üblichen Vorgang wegen der Mitwägung der großen Behälter und infolge des großen Zeitabstandes zwischen den beiden maßgebenden Wägungen (Behälter leer, Behälter mit Substanz nach Durchführung der Trocknung) große Fehlerquellen birgt⁶⁾. Dazu kommt das Bedenken, daß für die Verhütung einer neuerlichen Aufnahme von Feuchtigkeit nach der Trocknung keine sichere Gewähr gegeben ist. Beide Übelstände können auf dem folgenden Wege vermieden werden: Die Substanz wird in hinreichend gewichts-beständiger Form samt Feuchtigkeit in einem bedeckten Platin-Behälter genau gewogen, sofort in das Verbrennungsrohr gebracht und in diesem getrocknet. Das auftretende Wasser wird in gleicher Weise wie das bei der Verbrennung entstehende bestimmt und vom Gewicht der feucht gewogenen Substanz abgezogen. Die Verbrennung schließt dann unmittelbar an die Trocknung an. Der Vorgang setzt eine sehr genaue Erfassung des Wassers voraus, weil ein Fehler, der sich bei der Verbrennung

⁶⁾ Man vergleiche die eingehenden Versuche von E. Schwarz-Bergkampf, Ztschr. analyt. Chem. **69**, 321 [1926].

durch die Umrechnung auf Wasserstoff beispielsweise auf 0.2% beläuft, in diesem Fall mit dem vollen Betrag von fast 2% ins Gewicht fällt. Der Vorgang ist ferner selbstverständlich auf Substanzen von hinreichend geringer Flüchtigkeit beschränkt und erfordert eine genaue Kenntnis der Bedingungen, unter denen die Trocknung vorzunehmen ist.

Die Vorversuche, wie auch die Analysen der Saponin-Substanzen in der voranstehenden Arbeit wurden größtenteils unter Mitwirkung Hrn. Dr. J. Hagers durchgeführt. Eine geeignete Substanz zur Erprobung des Vorganges wurde im krystallisierten Phloroglucin, $C_6H_3(OH)_3 + 2H_2O$, gefunden. Die Wiedergabe von zwei aufeinanderfolgenden, gut gelungenen Versuchen soll zugleich dazu dienen, den Sinn der Analysen-Angaben in der voranstehenden Abhandlung zu verdeutlichen.

Die Substanzproben wogen a) 5.321 mg, b) 5.239 mg. Das beim Trocknen frei werdende Wasser, bestimmt durch Titration des Chlorwasserstoffes⁷⁾, betrug in ccm $\frac{1}{10}\text{-}n$. Lauge, daher in Zehntel-Milliäquivalenten zu 0.9008 mg a) 1.317 ccm = 1.186 mg, b) 1.293 ccm = 1.1645 mg. Bei der Verbrennung entfallen auf 1 ccm $\frac{1}{10}\text{-}n$. Lauge 0.600 mg Kohlenstoff und 0.1008 mg Wasserstoff. Nach dieser Berechnung wurde gefunden:

4.135 mg Trockensubstanz: CO_2 3.938 ccm, HCl 1.978 ccm $n/10$ -Lauge. — 4.075 mg Trockensubstanz: CO_2 3.884 ccm, HCl 1.959 ccm $n/10$ -Lauge.

$C_6H_3O_3$. Ber. C 57.12, H 4.80.

Gef., 57.15, 57.18, , 4.82, 4.84.

Die Analysen des krystallisierten Primel-Saponins gaben beim übereinstimmenden Vorgang im Mittel die Werte: C 58.06, H 7.85. Die Analyse der in üblicher Art im Mikro-exsiccator getrockneten und trocken gewogenen Substanz dagegen lieferte C 57.08, 56.81, H 7.95, 8.00. Die Abweichungen sind größer, als die oben erwähnten Unsicherheiten der Wägung erwarten ließen, und sie sprechen ihrem Vorzeichen nach eindeutig für das Vorhandensein von Feuchtigkeit in der als trocken angenommenen Substanz. Da die Trocknung im Mikro-exsiccator an sich wirksamer durchgeführt werden konnte als im Verbrennungsrohr, mußte die Erklärung in einer Wiederaufnahme von Feuchtigkeit nach der Entnahme aus dem Exsiccator liegen, und dafür ließ sich auch der Beweis erbringen.

4 mg Primel-Saponin in einem Schiffchen wurden wie zur Vorbereitung der Verbrennungen im Verbrennungsrohr getrocknet, darauf aus dem Rohr in das Wägegläschen gebracht, das sonst zur Wägung der getrockneten Substanz dient hatte, und nach 20 Min. wieder in das Verbrennungsrohr geschoben. Bei neuerlicher Trocknung konnten in einem Fall 0.060 mg, in einem zweiten 0.080 mg Wasser nachgewiesen werden, die von der Substanz aus der Luft aufgenommen worden waren.

Ähnliche Versuche führte Hr. Privatdozent Dr. Fr. Hernler als gewandter Mikrochemiker auf meine Veranlassung aus. 4 mg Primel-Saponin wurden im Mikro-exsiccator getrocknet und in gewöhnlicher Art im Wägegläschen gewogen, darauf in ein anderes Wägeröhrchen gegeben, nach 5 Min. in das erste Röhrchen zurückgebracht und nach Ablauf einer halben Stunde wieder gewogen. Die Zunahme betrug 0.05—0.07 mg auch bei Verwendung von Röhrchen mit ausgesucht guten Schliffen. Übereinstimmende Ergebnisse erhielt ich bei Versuchen mit 5 mg Calciumchlorid, die zerrieben in das Platin-Schiffchen gebracht und im Mikro-exsiccator bei 160—180° getrocknet worden waren.

Es erscheint damit erwiesen, daß Mikroproben von wenigen Milligrammen stark hygroskopischer Substanzen in der kurzen Zeit von einigen Sekunden,

⁷⁾ Näheres darüber s. Ztschr. analyt. Chem. a. a. O.

in der sie bei der Überbringung des Schiffchens aus einem Behälter in einen anderen mit der feuchten Zimmer-Luft in Berührung kommen, recht beträchtliche Mengen von Wasser anziehen können. Auch die im Wägeröhrchen vorläufige Feuchtigkeit ist nicht belanglos. Die Versuche stehen mit den Ergebnissen der Analysen in guter Übereinstimmung, indem 0.07 mg kohlenstofffreier Fremdkörper in 4 mg Saponin einen Mindergehalt von 1.0 % Kohlenstoff verursachen. Der Überschuß in den Wasserstoff-Bestimmungen liegt höher, als der Aufnahme von 0.07 mg Wasser entspricht, in Übereinstimmung damit, daß nach der Wägung bei der Überbringung der Substanz in das Rohr eine weitere Wasser-Aufnahme stattfindet.

Es ist schwer zu überblicken, in welchem Umfang diese wichtige Fehlerquelle zur Ableitung falscher Formeln, besonders auf dem Gebiete der Saponin-Chemie, beigetragen haben mag. Im übrigen kann immerhin angenommen werden, daß die geringere Geschwindigkeit der Anziehung von Feuchtigkeit bei schwächer hygroskopischen Substanzen in manchen Fällen vielleicht die fehlerfreie Wägung im Wägeröhrchen zuläßt, abgesehen von den Nachteilen, die in den schweren Behältern selbst gelegen sind.

C. Bemerkungen zur Analyse der Primel-Saponine.

Die in der voranstehenden Abhandlung enthaltenen Analysen, nach dem beschriebenen Vorgang der Trocknung durchgeführt, dürfen ganz ohne Zweifel als Beispiele gelten, die wegen der Eigenart der Substanz erhöhte Anforderungen stellten. Die Analysen wurden mit Absicht vollzählig angegeben, um damit einen Schluß auf die erreichte Sicherheit zu ermöglichen. Unter 16 Beispielen tritt bei Analyse d₁ (S. 1651) eine Abweichung von 0.4 % vom Mittelwert im Kohlenstoff-Gehalt auf, die vielleicht auf einem Analysen-Fehler beruht, aber auch in der amorphen Substanz begründet sein könnte.

Für die Beurteilung sind die Analysen des krystallisierten Saponins offenbar am besten maßgebend. Die Kohlenstoff-Werte weichen, ähnlich übrigens auch bei den amorphen Substanzen, bis zu 0.2 % von den Mittelwerten ab. Wie die Erfahrungen an luft-beständigen Reinsubstanzen und auch die obigen Analysen von Phloroglucin beweisen, spielt bei diesen Schwankungen die Schwierigkeit der Gewichts-Bestimmung mit, die auf der stark hygroskopischen Beschaffenheit beruht. Gleichwohl erweist sich die Bestimmung des Kohlenstoffes mit der als ausreichend geltenden Genauigkeit von $\pm 0.2\%$ als durchführbar.

Im Vergleich mit den Kohlenstoff-Werten tritt in den Wasserstoff-Bestimmungen eine beim ersten Anblick überraschende Übereinstimmung zutage. Der Analyse kommt hier zugute, daß die Unsicherheit in der Bestimmung der Feuchtigkeit die folgende Wasserstoff-Bestimmung nur wenig beeinflußt. Es rufen 0.014 mg eines Fremdkörpers in 4 mg des Saponins einen Abgang von 0.2 % Kohlenstoff, aber nur von 0.03 % Wasserstoff hervor. 0.014 mg Feuchtigkeit gleichen diesen Abgang aber bis auf einen Überschuß von 0.01 % aus. Es dürfte daher der Wasserstoff-Gehalt in den Mittelwerten mit einer Genauigkeit von mindestens 0.02 % festgelegt sein.

Vergleicht man die Schwankungen der gefundenen Wasserstoff-Werte mit den für die verschiedenen Formeln auf S. 1649 berechneten, so ist ersichtlich, daß trotz des hochmolekularen Körpers die Anzahl Z_H der Wasserstoff-Atome, die auf eine bestimmte Zahl von Kohlenstoff- oder Sauerstoff-Atomen entfällt, eindeutig feststeht. Auf Z_O = 52 und Z_O = 23 trifft nur Z_H = 84 zu,

82 und 86 sind durch die Analysen-Ergebnisse ausgeschlossen. Im Sinne der oben angestellten Betrachtungen kann aber aus dem Mittelwert H 7.85 % auch umgekehrt auf die Beträge von Z_C und Z_O geschlossen werden. Die Formel $C_{52}H_{84}O_{23}$ ist wahrscheinlicher als $C_{50}H_{80}O_{22}$, obgleich der Kohlenstoffwert eher auf die letztere Formel stimmt, weil der für $C_{52}H_{84}O_{23}$ berechnete Wert c = 57.96 noch in den Bereich der gefundenen Werte für Kohlenstoff fällt. Daß die Möglichkeit dieser Schlußfolgerung nicht ohne Bedeutung ist, geht daraus hervor, daß die geläufigen Methoden der Molekulargewichts-Bestimmungen zwischen den beiden zugehörigen Molekulargewichten, 1076.7 und 1032.6, kaum zu unterscheiden erlauben.

Der tatsächliche Vorteil der genauen Wasserstoff-Bestimmung dürfte damit am praktischen Beispiel des Saponins in mehrfacher Hinsicht nachgewiesen sein. Möglicherweise könnten die Schlußfolgerungen an Hand einer Formel, die nicht als endgültig betrachtet wird, zu weitgehend erscheinen. Dem ist entgegenzuhalten, daß sich die Folgerungen auf die tatsächlichen Übereinstimmungen der Analysen stützen und ihre Gültigkeit nicht einbüßen, wenn sich eine geringe Änderung der Atomzahlen ergeben sollte. Der Wert der genaueren Analysen bleibt auch unter dieser Voraussetzung erhalten, wie sich leicht zeigen läßt, wenn man zum Vergleich eine Ableitung der Molekulargleichung auf Grund der Analysen nach dem älteren Vorgang vornimmt.

Unter den Analysen d_1 — d_6 des Spaltproduktes dienten die letzten dazu, in schwerer löslichen Fraktionen die Gegenwart sauerstoff-reicherer, unvollständig gespaltener Produkte nachzuweisen. Ihr Einfluß tritt in den abnehmenden Werten für Wasserstoff besonders klar in Erscheinung. An der Molekularformel des Spaltproduktes $C_{28}H_{40}O_8$, die mit den bisherigen Analysen am besten übereinstimmt, fällt auf, daß der berechnete Wert für Wasserstoff um 0.07 % unter dem Mittel der gefundenen Werte liegt. Während die Formel nach Maßgabe der bisher erreichten Genauigkeit als sichergestellt gelten könnte, läßt die eindeutige Abweichung von den eng beisammenliegenden gefundenen Werten (d_2 — d_4) eine Unstimmigkeit hervortreten und die aufgestellte Formel noch als fraglich erscheinen. Auch in einer derartigen Andeutung kann zweifellos ein Vorteil der genauen Bestimmung erblickt werden.

Die vorangehenden Betrachtungen und Auslegungen verfolgen den Zweck, die Fachkollegen auf die in der Elementaranalyse erreichten Fortschritte hinzuweisen. Angaben über Einrichtung und Ausführung der Analyse konnten im Rahmen einer knappen Mitteilung nicht gebracht werden.

326. H. Pauly: Berichtigung.

(Eingegangen am 7. August 1934.)

In Tabelle 2 meiner Abhandlung „Scheidung von Lignin-Komponenten“ auf Seite 1194 dieses Jahrgangs sind in der Linie „Fichte“ versehentlich unter den Rubriken $C_1\%J$, $C_2\%J$ und $C_3\%J$ an Stelle der Prozentzahlen die für je 0.4 g der Lignole verbrauchten ccm n/10-Jod-Lösung (4.9, 5.0, 5.4) aufgeführt worden. Die richtigen Prozentwerte sind: 15.6, 15.9 und 17.1. Ferner ist in der nämlichen Zeile der Prozentgehalt für Kohlenstoff in der ersten senkrechten Rubrik C_3 (Fichten-Lignol) fälschlicherweise mit 57.4 anstatt mit 62.1 angegeben worden. Weiter ist auf Seite 1186 zu berichtigten, daß die zur Analyse verwandte Substanz von Alkali-Lignin B₁ nicht 0.028, sondern 0.048 % Asche enthält, während das Präparat von Alkali-Lignin B₂ (S. 1187) aschefrei ist. Endlich soll der Satz auf Seite 1190, Z. 11 v. u. statt: „Der Name schließt eine zu erfüllende Forderung in sich, die zu beweisen ist“, heißen: „Der Name schließt eine Forderung in sich, deren Erfüllung zu beweisen ist“.