

XIV. Die mikroanalytische Bestimmung von Chlor und Brom in organischen Verbindungen bei gleichzeitiger Bestimmungsmöglichkeit des Wasserstoffs

von H. Gysel.

(16. X. 41.)

Die bisher beschriebenen mikroanalytischen Methoden zur Bestimmung von Chlor und Brom in organischen Substanzen sind leider nicht besonders gut für Serienbestimmungen geeignet. Die Methode von *Carius* verlangt zeitraubendes Einschmelzen der zu analysierenden Substanz mit konz. Salpetersäure in ein Glasrohr und stundenlanges Erhitzen des letzteren im „Bombenofen“. Die Methode von *Pregl*¹⁾ hat den Nachteil, dass man viel Zeit verliert mit dem Aufarbeiten des Halogens für die gravimetrische Bestimmung, wie auch für das Anheizen und Abkühlen der Verbrennungsapparatur für jede Analyse. *M. K. Zacherl* und *H. G. Krainik*²⁾ verbrennen die Substanz in einer Spezialapparatur mit Schwefelsäure bei Gegenwart von Kaliumdichromat und Silberdichromat. Sie umgehen die gravimetrische Bestimmung über das Silbersalz und ermitteln den Halogengehalt durch Titration auf acidimetrischer Basis. Trotzdem die Verbrennungsapparatur für jede Analyse frisch gewaschen und getrocknet werden muss, ist diese Methode doch wesentlich leistungsfähiger als die vorerwähnten.

Die vorliegende Methode soll nun dem Bedürfnis nach einer Schnellmethode entsprechen. Ihre Leistungsfähigkeit zeigt sich besonders bei Serienanalysen. Für eine Halogenbestimmung benötigen wir 30—40 Minuten. Falls der Wasserstoff mitbestimmt werden soll, erhöht sich die Analysendauer auf 40—45 Minuten.

Die Verbrennung der Substanzen wird in Anlehnung an die Methode von *Pregl* im Sauerstoffstrom bei Gegenwart von Platin als Kontaksubstanz durchgeführt. Die Halogene werden nach dem Verbrennungsprozess mit den übrigen Verbrennungsprodukten und dem überschüssigen Sauerstoff durch eine Absorptionslösung geleitet, die erstmals *E. Rupp*, *W. Wegner* und *P. Maiss*³⁾ für die Absorption von Chlor und Brom benützt und empfohlen haben. Diese Absorptionslösung besteht aus verdünnter Lauge und Wasserstoffperoxyd. Die Umsetzung erfolgt nach der Gleichung



Das Halogenion dieser Lösung wird massanalytisch bestimmt.

¹⁾ *Pregl*, Die quantitative org. Mikroanalyse 4. Aufl. S. 115.

²⁾ loc. cit. S. 133.

³⁾ Arch. Pharm. **262**, 3 (1924).

Die titrimetrische Bestimmung erfolgt im Prinzip analog der Methode von *Volhard*¹⁾, der sie für Makrobestimmungen ausgearbeitet hat. Das Halogenion der angesäuerten Absorptionslösung fällen wir mit einem Überschuss von Silbernitrat. Der Überschuss des letzteren wird mit Ammoniumrhodanid zurücktitriert, wobei wir ein Eisen(III)-Salz als Indikator benützen.

Trotzdem verschiedene Analytiker nachwiesen, dass die Makromethode von *Volhard* bei kleinen Chlormengen versagt¹⁾, wurde der Versuch unternommen, diese Titrationsmethode für Mikroanalysen zu verwenden. Es zeigte sich, dass bei den Verhältnissen, wie sie die vorliegende Methode aufweist, doch eine genaue Bestimmung des Chlorions möglich ist. Dies sogar, ohne dass die für die Makromethode vorgeschlagenen Verbesserungen²⁾ übernommen werden müssen.

Da die Verbrennungsprodukte vor der Absorption des Halogens aus physikalischen Gründen getrocknet werden müssen, lassen wir dieselben durch ein Wasserabsorptionsröhrchen strömen. Aus diesem Grunde bietet sich uns die Möglichkeit, gleichzeitig mit dem Halogengehalt auch den Wasserstoffgehalt zu ermitteln. Bei Schwefel enthaltenden Substanzen erhalten wir allerdings zu kleine Wasserstoffwerte. Dieser verbrennt zu Schwefelsäure und bindet also einen Teil des Wasserstoffs.

Die Verbrennung erfolgt vermittelt eines elektrischen Glühofens, und zwar so, dass die Anheiz- und die Abkühl-Zeitverluste ausgemerzt werden. Ein spezielles Absorptionsgefäß erlaubt uns ein schnelles Ausspülen der Halogenlösung. Dadurch wird es uns möglich, fast kontinuierlich zu verbrennen.

Die meisten unserer Analysenresultate stimmen innerhalb 0,3% mit dem theoretischen Werte überein. Bei einer kleineren Zahl Analysen ist die Abweichung etwas grösser, doch innerhalb 0,5%.

Der Verbrennungssofen.

Für die Verbrennung der Substanzen benützen wir einen elektrischen Verbrennungssofen der gleichen Konstruktion und mit den gleichen thermischen Verhältnissen, wie wir ihn zur Stickstoffbestimmung verwenden³⁾.

Das Verbrennungsrohr.

Die Supremax-Verbrennungsröhren mit seitlichem Ansatz, wie sie für die Kohlenstoff- und Wasserstoff-Bestimmungen verwendet werden, eignen sich gut für die vorliegende Bestimmung. Die Rohr-

¹⁾ A. **190**, 23 (1878).

²⁾ F. P. *Treadwell*, Lehrbuch der analytischen Chemie, 11. Aufl. (1930), II. Bd., S. 614 und 615.

³⁾ Helv. **22**, 1088 (1939). Neuere Konstruktionen solcher elektrischer Verbrennungsöfen entwickelte unterdessen Dr. H. *Hösl*, Bischofzell.

füllung besteht wie bei der Methode von *Pregl* aus Platindrahtnetzrollen. Damit sich im Schnabel B des Verbrennungsrohres (siehe Skizze) kein Wasser kondensiert, legen wir in die Kapillare desselben einen Platindraht als Wärmeleiter. Einen zweiten Platindraht legen wir zwischen Platinschiffchen und Platindrahtnetzrolle. Dieser erleichtert uns die Verbrennung von flüssigen beziehungsweise geschmolzenen Verbindungen, teils durch seine Wärmeleitfähigkeit, teils durch die Kapillarkwirkung, indem er die Flüssigkeitstropfen zwischen Glas und Platin in die Länge zieht.

Das Wasserabsorptionsröhrchen.

Als solches benutzen wir ein Wasserabsorptionsröhrchen, wie es für die Kohlenstoff- und Wasserstoff-Analyse benutzt wird. Die Füllung besteht aus feinkörnigem Calciumchlorid. Ein wenig Glaswolle verhindert, dass vom letzteren etwas in die Kapillaren gelangt. Je nach der Länge dieses Röhrchens reicht es für 50 oder mehr Analysen. Bevor das Wasserabsorptionsröhrchen das erste Mal benutzt werden kann, müssen wir einige Milligramm Chlor durch dasselbe leiten, es genügt aber auch, wenn wir dasselbe an die Verbrennungsapparatur schalten und 15—20 mg einer chlorhaltigen Verbindung verbrennen.

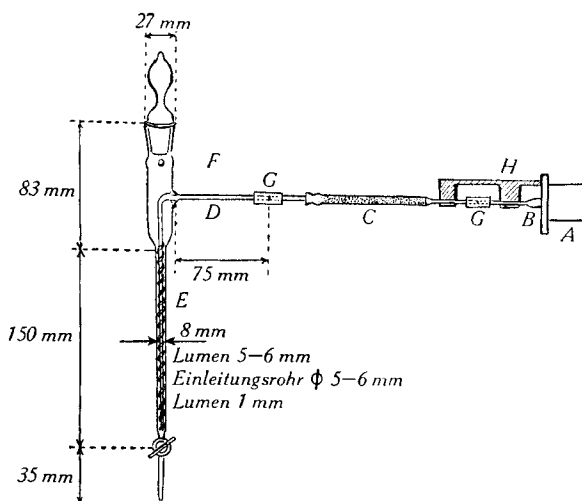


Fig. 1.

- A Verbrennungssofen
- B Schnabel des Verbrennungsrohres
- C Wasserstoff-Absorptionsrohr
- D Einführungsrohr
- E Halogen-Absorptionsgefäß mit Spirale

- F Austrittsöffnung der nicht absorbierten Verbrennungsgase
- G paraffinierter Gummischlauch
- H Kupferbügel als Wärmeleiter zur Verhinderung von Kondenswasser-Niederschlägen.

Das Halogenabsorptionsgefäß.

Die Konstruktion und die Masse des Halogenabsorptionsgefäßes zeigt die Figur 1. Das Einleitungsrohr D bringt die Verbrennungsprodukte an das untere Ende des Absorptionsteiles, von wo die nicht absorbierten Gase als Blasen der Spirale entlang emporsteigen, um dann durch die Öffnung F in die freie Atmosphäre zu gelangen. Das Gefäß ist mit einem eingeschliffenen Glasstopfen verschlossen. Damit sich im Einleitungsrohr D kein Kondenswasser niederschlägt, das wegen der Absorption von Halogen fehlerhafte Analysen bewirken würde, muss das bereits erwähnte Wasserabsorptionsröhrchen vorgeschaltet werden. Der Inhalt des Halogenabsorptionsgefäßes beträgt ca. 3 cm³.

Die Verbindungsstücke Verbrennungsrohr – Wasserabsorptionsröhrchen – Halogenabsorptionsgefäß bestehen aus paraffiniertem Gummischlauch (G).

Der Sauerstoff wird durch einen Tropfenzähler geführt, von wo er in ein Trocknungsgefäß gelangt. Dasselbe ist mit Calciumchlorid oder „Anhydron“ (Magnesiumperchlorat) gefüllt. Vom Trocknungsgefäß strömt der Sauerstoff durch einen Feinregulierhahn in das Ansatzstück des Verbrennungsrohres. Diese Teile der Apparatur sind dauernd an das Rohr geschaltet.

Die Halogenabsorptionslösung besteht aus 0,02-n. KOH mit einem Zusatz von „Perhydrol“. Das Verhältnis ist 10:1.

Die Silbernitratlösung bereiten wir wie folgt:

2,38 g Silbernitrat wird in ca. 100 cm³ destilliertem Wasser gelöst, dazu geben wir 250 cm³ konzentrierte Salpetersäure und 250 cm³ gesättigte Eisen(III)-ammoniumsulfat-Lösung. Die vorliegende Silbernitratlösung verdünnen wir nun mit destilliertem Wasser genau auf einen Liter. 1 cm³ dieser Lösung entspricht nun 0,500 mg Chlor, bzw. 1,123 mg Brom.

Die Ammoniumrhodanid-Lösung. 0,53 g Ammoniumrhodanid wird in 950 cm³ destilliertem Wasser gelöst. Nun stellen wir die Lösung genau auf die Silbernitratlösung ein, und zwar so, dass 1 cm³ Silbernitratlösung 2 cm³ Ammoniumrhodanidlösung äquivalent ist. 1 cm³ Ammoniumrhodanidlösung entspricht dann 0,250 mg Chlor oder 0,563 mg Brom.

Die Titration wird mit Mikrobüretten durchgeführt, die eine Einteilung in $\frac{1}{100}$ cm³ aufweisen.

Die Ausführung.

Wir schalten das Wasserabsorptionsröhrchen und das Halogenabsorptionsgefäß, wie es die Figur 1 zeigt, an das Verbrennungsrohr. Nun wägen wir ca. 5 mg der zu analysierenden Substanz in ein Platinschiffchen ein. Dieses schieben wir in das Verbrennungsrohr

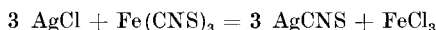
und verschliessen das Rohr mit einem Gummistopfen. Jetzt schalten wir den Schiebefen und den Sauerstoffstrom ein. Nun geben wir $1,5\text{--}2\text{ cm}^3$ der Absorptionslösung in das Halogenabsorptionsgefäss. Erst jetzt regulieren wir die Sauerstoff-Geschwindigkeit. Diese soll $5\text{--}7\text{ cm}^3$ pro Minute betragen. Ist der Schiebefen in der Zwischenzeit genügend heiss geworden, so können wir mit der Verbrennung beginnen. Sie dauert ungefähr $15\text{--}20$ Minuten. Ist die Substanz verbrannt, dann spülen wir während mindestens 5 Minuten die letzten Reste der Verbrennungsprodukte aus der Apparatur. Sollten sich während der Verbrennung oder während der Spülzeit weisse Nebel im Halogenabsorptionsgefäss zeigen, so hat das keinen Einfluss auf die Analyse. Solche Nebel zeigen sich auch, wenn wir nur Sauerstoff durch das System leiten. Nach dem Spülen lassen wir die Halogenlösung in ein weites Reagensglas fliessen. (Durchmesser ca. 25 mm.) Hierauf waschen wir das Absorptionsgefäss zweimal mit $0,5\text{--}1\text{ cm}^3$ destilliertem Wasser. Beide Male lassen wir die Waschwässer erst zu der Halogenionlösung fliessen, nachdem wir dasselbe $1\text{--}2\text{ cm}$ in das Einleitungsrohr D steigen liessen. Dies geschieht am besten, indem wir für eine Sekunde den Gummistopfen vom Verbrennungsrohr wegnehmen. Auf diese Weise ist es ausgeschlossen, dass noch Spuren von Halogenion verloren gehen können. Die um die beiden Waschwässer vermehrte Halogenionlösung sollte ca. 4 cm^3 betragen. Wir können dieselbe sofort oder noch besser während der nächsten Verbrennung titrieren. Haben wir während der Spülzeit der ersten Analyse die nächste Halogenverbindung eingewogen, so können wir sofort mit der neuen Verbrennung beginnen. Sollte die Halogenapparatur längere Zeit nicht mehr gebraucht worden sein, dann empfiehlt es sich, vor der ersten Analyse einige mg einer Halogen enthaltenden Substanz zu verbrennen. Soll neben dem Halogen zugleich der Wasserstoff bestimmt werden, dann nehmen wir nach dem Ausspülen des Absorptionsgefässes das Wasserabsorptionsröhrchen ab und wischen dasselbe sorgfältig mit einem Hirschlederlappen ab, um es nach 7 Minuten zu wägen. Bei Serienanalysen arbeiten wir sogar mit zwei Wasserabsorptionsröhrchen, die wir abwechselnd benützen. Jeden Morgen sollen ca. 50 cm^3 Sauerstoff durch das Wasserabsorptionsröhrchen geleitet und dasselbe frisch gewogen werden.

Die Titration.

Aus einer Mikrobürette lassen wir 3 cm^3 Silbernitratlösung zu der Halogenionlösung fliessen. Für die meisten Bestimmungen genügt diese Menge. Der Niederschlag ballt sich nach einigem Schütteln rasch zusammen. Da er die Titration stört, ist er während des eigentlichen Titrierens nicht unnötig aufzuwirbeln. Der Überschuss des Silbernitrats kann in Gegenwart des Silberhalogenid-

Niederschläges mit Ammoniumrhodanid zurücktitriert werden. Das Titrieren ist die empfindlichste Operation bei der ganzen Bestimmung, es hat mit grösster Sorgfalt zu geschehen. Die erste für wenige Sekunden bleibende Rotfärbung gibt den Endpunkt der Titration an. Bei der Chlorionbestimmung verschwindet nämlich diese Rotfärbung nach kurzer Zeit wieder. Bei zaghafter und zu langsamer Titration erhält man leicht zu niedrige Werte. Ein weisser Hintergrund lässt die erste durchgehende Rötung der Lösung gut erkennen. Bei einiger Übung wird es möglich sein, auf zwei, ja sogar auf einen Tropfen genau zu titrieren. Das ist wesentlich, denn je nach Tropfengrösse und Einwage bewirkt ein Tropfen Rodanidlösung eine Änderung des Resultates um 0,1—0,15 % bei der Chlorbestimmung, bei der Brombestimmung sogar um ca. 0,2—0,3 %. Dafür kann die Brombestimmung genauer durchgeführt werden, weil bei der Titration keine Entfärbung der Lösung stattfindet.

Das Verschwinden der Farbe bei der Chlorbestimmung hat seinen Grund in der grösseren Löslichkeit des Silberchlorids gegenüber dem Silberrhodanid. Es findet nämlich folgende Umsetzung statt:



Silberbromid ist dagegen schwerer löslich als Silberrhodanid.

Falls zwischen dem Fällen des Halogenions und der Titration eine Pause eingeschaltet wird, so ist es ratsam, das Reagensglas mit einer dunkeln Papierhülle zu überdecken oder dasselbe in einen Kasten zu stellen. Die Dunkelfärbung des Silberhalogenids stört die Titration.

Die genaue Titerbestimmung der Silbernitratlösung geschieht am besten so, dass wir eine oder zwei Kontrollsubstanzen mit bekanntem Halogengehalt verbrennen und die erhaltenen Halogenionlösungen titrieren. Der genaue Titer lässt sich dann berechnen. Bei der Titerbestimmung liegen so die genau gleichen Bedingungen vor, wie bei der eigentlichen Halogenbestimmung.

Berechnung.

$$\% \text{ Halogen} = \frac{f(\text{Cl}) \text{ oder } (\text{Br}) \times \text{verbrauchte cm}^3 \text{ Rhodanidlösung}}{\text{Einwage}}$$

$$f_{\text{Cl}} = 0,250 \text{ (mg Chlor pro 1 cm}^3 \text{ Rhodanidlösung)}$$

$$f_{\text{Br}} = 0,563 \text{ (mg Brom pro 1 cm}^3 \text{ Rhodanidlösung)}$$

Beispiel:

Einwage 4,410 mg Chlorbenzoesäure

Zugegebenes Silbernitrat 3,02 cm³ = 6,04 cm³ Rhodanidlösung

Zurücktitriert = 2,43 cm³

Verbrauchte cm³ Rhodanidlösung = 3,61 cm³

Titer unserer damaligen Lösung = 0,278

$$\frac{0,278 \times 3,61}{4,410} = 22,75\% \text{ Cl}$$

ber. 22,67% Cl

Beispiele von Analysen:

Subst.	Ein- wage	cm ³ ver- brauchte Rhodanid- lösung	mg H ₂ O	f	Gef. % Halogen	Ber. % Halogen	Gef. % H	Ber. % H	Bestimm- tes Halogen
1.	5,305	0,720		0,550	7,44	7,47			Br
1.	4,097	0,565		0,550	7,59	7,47			Br
1.	4,569	0,660		0,550	7,92	7,47			Br
2.	4,939	3,960		0,244	19,61	19,75			Cl
3.	4,726	2,360	1,69	0,550	27,55	27,84	4,00	3,87	Br
2.	4,942	4,000	1,49	0,244	19,76	19,75	3,35	3,37	Cl
2.	4,538	3,730	1,30	0,244	19,72	19,75	3,18	3,37	Cl
2.	4,727	3,770	1,40	0,244	19,48	19,75	3,29	3,37	Cl
2.	5,051	3,275	1,43	0,3036	19,65	19,75	3,16	3,37	Cl
2.	5,521	3,560	1,65	0,3036	19,58	19,75	3,34	3,37	Cl
4.	4,416	3,300	1,28	0,3036	22,66	22,67	3,24	3,22	Cl
4.	5,610	4,245	1,55	0,3036	22,80	22,67	3,08	3,22	Cl
4.	5,426	4,070	1,49	0,3036	22,70	22,67	3,07	3,22	Cl
5.	5,970	2,825	2,43	0,3036	14,36	14,21	4,56	4,85	Cl

f = Faktor

1 = Gallensäurederivat

2 = Chlor-oxychinolin

3 = Brompropionyl-salicylsäuremethylester

4 = Chlorbenzoesäure

5 = Chinolinderivat

Mikroanalytisches Laboratorium der Gesellschaft
für Chemische Industrie in Basel.

XV. Zur Frage der Bakterienchemotaxine

von Rolf Meier.

(17. X. 41.)

So allgemein anerkannt die Tatsache ist, dass beim lokalisierten Bakterieninfekt eine Leukocytenanreicherung erfolgt, so wenig einwandfrei ist die Frage entschieden, ob bei dieser leukocyitären Reaktion spezifisch chemotaktisch wirkende Stoffe der Bakterien eine Rolle spielen. Die Schwierigkeit, diese Frage einwandfrei zu entscheiden, ergibt sich wesentlich aus zwei Tatsachen.

Die Prüfung chemotaktischer Wirkungen durch Einbringen der Substanz in den tierischen Organismus erlaubt nicht, mit Sicherheit zwischen der chemotaktischen Wirkung von Substanzen der Bakterien selbst und Wirkungen, die erst durch Zellschädigung, Än-