

< CHCl_3 — $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (1:1), 284. As is typical in such cases, these rates follow the respective dielectric constants only imperfectly. For the best ionizing solvents, the isomerization of $5\alpha, 6\beta$ -dibromide is formulated with the aid of a bromonium bromide ion-pair which returns to the covalent condition ("internal return").

It is considered probable that the nature of the intermediate changes gradually as the ionizing power of the solvent decreases until, in the poorest ionizing solvents, an intermediate or transition state is involved with negligible charge separation, both bromine atoms then being essentially equivalent.

Department of Chemistry,
University of California, Los Angeles.

**100. Halbautomatische, mikro-gasvolumetrische
Schnellbestimmung des Stickstoffs in organischen Verbindungen**
von Heinrich Gysel.

(28. II. 52.)

Im Jahre 1939 beschrieben wir eine Modifikation der Stickstoff-Bestimmung¹⁾ die bei Serienanalysen eine bemerkenswerte Kontinuität der Verbrennungs-Tätigkeit ermöglichte und deren Vorteile in der Leistungsfähigkeit und Genauigkeit lagen. Eine der wesentlichsten Neuerungen der elektrisch geheizten Stickstoff-Bestimmungs-Apparatur bildete die Umkehrspül-Vorrichtung, die die grossen Zeitverluste für das Anheizen und Abkühlen der Verbrennungsapparatur für jede einzelne Analyse ausmerzte. Durch das Verbrennen der Analysen-substanzen in Porzellanschiffchen unter Zugabe von Oxydationsmitteln wurde es möglich, auf die bis dahin verwendete *Pregl'sche „bewegliche Rohrfüllung“* im Verbrennungsrohr zu verzichten und damit auch deren wesentliche Nachteile auszuschalten. Dass nun während des Analysenganges keine Luft mehr in die Verbrennungs-Apparatur gelangen konnte, was früher wegen der „beweglichen“ Rohrfüllung der Fall war, wirkte sich auch günstig auf die Genauigkeit der Resultate aus. Bei den aufeinanderfolgenden Serienanalysen musste das Verbrennungsrohr auch nicht mehr nach der Abkühlung vor jeder neuen Analyse abmontiert werden, um die Substanz mit der beweglichen Füllung ins Rohr bringen zu können. Unsere Erfahrungen während der jahrelangen Benützung dieser Methode waren

¹⁾ *H. Gysel*, *Helv.* **22**, 1088 (1939).

ausgezeichnet. Das anfänglich kritisch beurteilte System der Umkehrspülung bewährte sich so gut, dass es bald für andere Stickstoff-Bestimmungsapparaturen übernommen wurde¹⁾²⁾³⁾, ja auch für die Sauerstoffbestimmung³⁾⁵⁾ und die neue C—H-Bestimmung³⁾.

Im Jahre 1944 veröffentlichte *W. Zimmermann* eine weitere Modifikation der Mikro-Stickstoff-Bestimmung⁴⁾, die sich durch eine ungemein vereinfachte Verbrennungstechnik auszeichnet. Die Verbrennung der Analysensubstanz erfolgt nicht mehr bei schwachem Unterdruck und peinlicher Gleichförmigkeit der „Verbrennungsblasen-Geschwindigkeit“, sondern bei schwachem Überdruck und verschlossenem Verbrennungsrohr. Die Verbrennungsprodukte erhöhen die Gasmenge und damit den Gasdruck im Verbrennungsrohr. Um nun den Gasdruck klein zu halten, schaltet *Zimmermann* ein Expansionsgefäß in die Apparatur ein, das er als Druckausgleichsgefäß bezeichnet. Durch die Neuerungen von *W. Zimmermann* ist es ohne weiteres möglich geworden, die eigentlichen Verbrennungen der organischen Substanzen mit automatischem Vorschub des Schiebeofens sicher und einwandfrei durchzuführen. Die Analysenresultate werden selbst durch bemerkenswerte Unterschiede der Verbrennungsgeschwindigkeit nicht beeinflusst. Diese Unempfindlichkeit der Stickstoff-Bestimmungs-Apparatur wirkt sich auf die Sicherheit der einzelnen Resultate äußerst günstig aus, denn die Verbrennungsphase war bei allen früher bekannten Methoden sehr heikel und bildete eine der Hauptquellen für Fehlanalysen.

Aus den beiden erwähnten Methoden liess sich nun eine Kombinationsmethode entwickeln, die die Vorteile beider Stickstoff-Bestimmungs-Modifikationen vereinigt, also beschleunigte, praktisch fast kontinuierliche Aufeinanderfolge der einzelnen Verbrennungen, Unempfindlichkeit in bezug auf die Verbrennungsgeschwindigkeit sowie Sicherheit und Genauigkeit der Resultate. Während mehrerer Jahre hat diese Kombinationsmethode alle die vielen und vielseitigen Belastungsproben, wie sie in einem grösseren mikroanalytischen Laboratorium vorkommen, ausgezeichnet überstanden. Da mit ihr bereits rund 10 000 Stickstoff-Bestimmungen ausgeführt wurden, konnte auch eindeutig festgestellt werden, dass die Sicherheit der einzelnen Bestimmungen ganz wesentlich anstieg und Fehlanalysen praktisch nur noch bei Apparaturdefekten vorkommen. Ein bemerkenswerter Vorteil der Methode liegt in der einfachen Arbeitsweise, so dass angelehrte analytische Hilfskräfte die Bestimmungen ausführen können.

¹⁾ *J. Unterzaucher*, Chemie-Ingenieur-Technik **1950**, Nr. 6, S. 128.

²⁾ *W. Kirsten*, Anal. Chem. **19**, 925 (1947).

³⁾ *J. Unterzaucher*, Mikroch. **36/37**, 706 (1951).

⁴⁾ *W. Zimmermann*, Mikroch. **31**, 42 (1944).

⁵⁾ *J. Unterzaucher*, B. **73**, 391 (1940); *Prell*, Quantitative organische Mikroanalyse, 5. Auflage, S. 76 (1947).

Die Kombinationsmethode ist so leistungsfähig, dass nur noch die Wägeverhältnisse über die Tagesleistung eines Analytikers entscheiden. Sind dieselben sehr gut, dann ist es ohne weiteres möglich, auf einer Apparatur innert 9 Arbeitsstunden 16—18 Stickstoff-Bestimmungen durchzuführen.

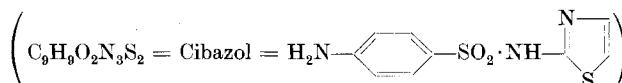
Die Genauigkeit der Methode ist ausgezeichnet. Von den 10000 als analysenrein bezeichneten Substanzen, die uns zur Untersuchung zugestellt wurden, und die den verschiedensten Konstitutionsgruppen angehörten, erhielten wir Analysenwerte, die zu 80 % innerhalb der Fehlergrenze von $\pm 0,20\%$ lagen. 93 % der gesamten Analysenwerte lagen innerhalb $\pm 0,30\%$. Dass 7 % der Werte etwas ausserhalb der Fehlergrenze von $\pm 0,30\%$ lagen, wird begreiflich resp. entschuldbar sein, wenn man berücksichtigt, dass eben nicht nur ausgesuchte Idealsubstanzen und garantiert reinste Präparate analysiert wurden, sondern auch flüchtige, hygroskopische, zersetzbare, zähflüssige und andere Verbindungen, und das in beliebiger Reihenfolge und von angelernten Hilfskräften.

Sind die Wägeverhältnisse sehr gut, dann können die normalen Einwaagen von 3—5 mg auch auf 1,5—3 mg reduziert werden, ohne dass sich die Fehlergrenze merkbar vergrössert.

Die Stickstoff-Bestimmungs-Apparatur.

a) Der elektrische Verbrennungsautomat. Der Verbrennungsofen setzt sich aus zwei einzelnen Öfen zusammen (siehe Skizze). Der lange, festmontierte Glühofen A besitzt eine Temperatur von 800—850° C, der Schiebeofen B dagegen eine Temperatur von 950° C¹⁾. Der letztere kann vermittelst eines Elektromotors vorwärts getrieben werden und fährt mit einer Geschwindigkeit von 10—15 mm/Min. über das Verbrennungsrohr, bzw. über das darin befindliche Porzellanschiffchen mit der Analysensubstanz hinweg.

Für schwerverbrennbare Substanzen hat es sich als sehr wichtig erwiesen, dass die angegebene Temperatur des Schiebeofens einigermassen eingehalten wird. Bei niedrigerer Temperatur des Schiebeofens zeigen sich sonst Fehlanalysen, besonders bei Farbstoffen mit grösserem Molekulargewicht oder auch Sulfonamiden. (Es ist auffallend, wie oft Schwefel-Stickstoff-Verbindungen Verbrennungsschwierigkeiten zeigen.) Aus diesem Grunde benützen wir ein für die Verbrennung heikles Sulfonamid als Kontrollsubstanz.



Das Verbrennungsrohr. Die hohen Verbrennungstemperaturen setzen die Benützung von Quarzröhren voraus. (Die Dimensionen derselben können aus der Skizze entnommen werden.) Leider wird bei längerem Gebrauch das Quarzglas brüchig, Anzeichen dafür sind auftretende weissliche Punkte und Zonen. Es scheint, dass beim öfteren Verbrennen von Halogen enthaltenden Verbindungen so viel Kupferhalogenid entsteht, dass dasselbe in die Rohrwand einzudringen vermag. Nach 300—500 Verbrennungen muss das Verbrennungsrohr ersetzt werden.

¹⁾ Wir benützten während Jahren einen selbstgebauten Niederspannungsofen (36 V). Neuerdings arbeiten wir mit dem Verbrennungsautomaten der Firma Heraeus, Hanau, Deutschland.

Die Rohrfüllung. Die Art der Rohrfüllung kann aus der Fig. 1 entnommen werden. Dabei bedeutet:

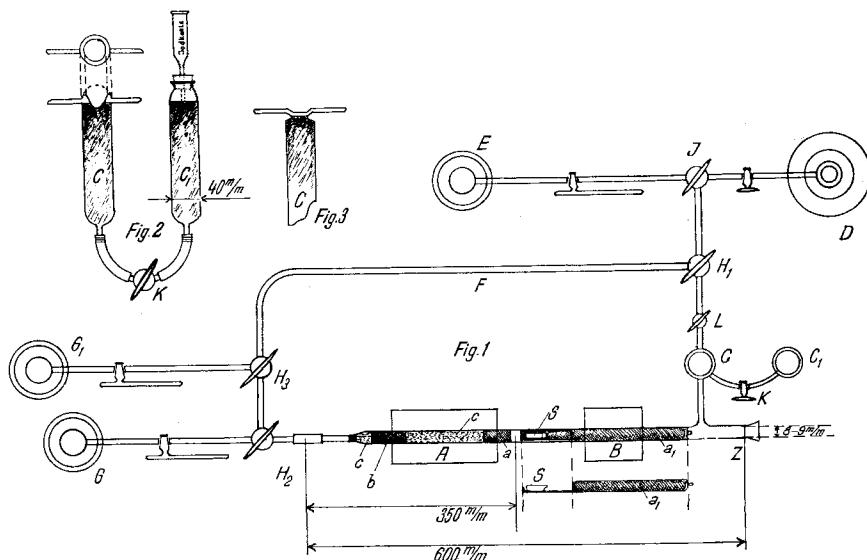
$a + a_1 =$ Oxydierte Kupferdrahtnetz-Rollen, die möglichst satt in das Verbrennungsrohr eingepasst sind.

b = Reduzierte Kupferdraht-Füllung.

c = Oxydierte Kupferdraht-Füllungen.

a₁: Diese oxydierte Kupferdrahtnetz-Rolle dient nicht allein als Füllkörper, sondern auch als Oxydationskörper für die zurückslagenden Dämpfe und gasförmigen thermischen Zersetzungprodukte der Analysensubstanz. Die Drahtnetz-Rolle kann bei Bedarf, d. h. wenn sie im Verlaufe des Gebrauches teilweise reduziert wurde, zwischen den einzelnen Analysen durch ein gleichwertiges Stück ersetzt werden. Die roten reduzierten Zonen sind sehr gut zu erkennen.

Das Expansionsgefäß. Die Fig. 2 und 3 zeigen unser Expansionsgefäß, oder wie es *W. Zimmermann* bezeichnet, Druckausgleichsgefäß (in Fig. 1 C—K—C₁). Um das Gasvolumen des mit Quecksilber gefüllten Expansionsgefäßes C (bei normalem Luftdruck) möglichst klein zu halten, wurde es, wie aus den Fig. 2 und 3 zu ersehen ist, praktisch auf eine Durchgangsrille reduziert, so dass dasselbe sofort stickstofffrei gespült werden kann. Die beiden Formvarianten des Expansionsgefäßes (Fig. 2, C und Fig. 3, C) sind glasbläserisch gleich gut herzustellen.



Das Expansionsgefäß versahen wir mit dem Sperrhahn K. Dieser soll verhindern, dass während der Spülperiode das Quecksilber des Schenkels C durch den Gasdruck des Kohlensäureentwicklers heruntergedrückt wird und das auszuspülende Volumen wieder vergrößert.

Trotz der Kompliziertheit der Apparatur ist dieselbe sehr wenig für Defekte anfällig, vorausgesetzt, dass sie gut montiert wird und mit guten, möglichst grossen Schliffverbindungen und grossen Schliffhähnen versehen ist. Natürlich sind auch Vereinfachungen möglich. Z. B. könnten die Hähne H_1 und J weggelassen werden, sie sind aber beim Neuerichten oder beim Auffrischen der gebrauchten Verbrennungsrohre sehr praktisch. Auch die Wegnahme des zweiten Azotometers (G) ist gut möglich, wie die des Kontroll-Azotometers (E), das uns jederzeit ermöglicht, während der Analyse die Kohlensäure zu prüfen.

Die Ausführung der Analyse.

3—5 mg der Analysen-Substanz werden in ein Porzellanschiffchen eingewogen. Das Präparat überdeckt man mit einer Mischung von Kupferoxyd und Bleichromat (1:1, Volumenverhältnis). Eine Durchmischung der Substanz mit den Oxydationsmitteln ist nicht notwendig. Sollten flüssige Verbindungen vorliegen, dann wägt man dieselben wie üblich in eine Phiole ein, die man dann geöffnet in die ins Porzellanschiffchen gebrachte Oxydations-Mischung steckt. Der Stickstoffgehalt der möglichst kleinen Phiole wird rechnerisch ermittelt und später von der gefundenen Stickstoffmenge abgezogen. Das Porzellanschiffchen mit der Substanz wird bei eingeschalteten Kohlensäure-Gegenstrom in das Verbrennungsrohr gebracht (Schaltung: D—J—H₁—F—H₂—Verbrennungsrohr—Z), und zwar in der Weise, dass das Schiffchen S auf die Zunge, bzw. auf die Verlängerung der oxydierten Kupferdrahtnetzspirale a₁ gesetzt wird, worauf man das ganze langsam in das Verbrennungsrohr schiebt, bis die Spirale mindestens 25—30 mm Abstand von dem Rohrende (Z) hat. Man spült die Drahtnetzrolle noch mindestens 10 Sek. mit Kohlensäure aus, um dann noch einen kurzen Kohlensäuretoss in umgekehrter Richtung über H₁—L—C—Z zu geben. Sollte gelegentlich einmal etwas Luft in den seitlichen Verbrennungsrohr-Stutzen diffundieren, so wird dieselbe damit wieder herausgeblasen. Nun wird das Rohr verschlossen (Z), aber auch die Hähne H₂ und L; der Hahn K des Expansionsgefäßes muss dagegen offen sein. Beim bereits eingeschalteten Schieberofen (B) wird jetzt der Vorschubmotor in Betrieb gesetzt. Damit beginnt die erste Verbrennungsphase.

Während der automatischen Verbrennung kann die nächste Einwage vorbereitet werden.

Da die Expansionsgefässe relativ weit sind, so sinkt das Quecksilber in dem Schenkel C nur um wenige Zentimeter. Nach vollzogener Verbrennung wird die Verbindung des Verbrennungsrohres mit dem Azotometer hergestellt (z. B. mit dem Hahn H₂ zum Azotometer G₁), doch so, dass der Feineinstellhahn des Azotometers vorerst geschlossen wird, um die zweite Verbrennungsphase langsam einleiten zu können. Die „Blasengeschwindigkeit“ im Azotometer kann relativ gross sein, d. h. 2, 3 oder mehr Blasen pro Sck. Bei kleinerem Stickstoffgehalt ist der Blasenzahl pro Sek. keine Grenze gesetzt. Hat das Quecksilber in den Schenkeln des Expansionsgefäßes die Ausgangsstellung wieder erreicht, so schliessen wir den Sperrhahn K und leiten die Spülphase ein. Während der ganzen Analyse verstellen wir, im Gegensatz zu *W. Zimmermann*, die Schenkel des Expansionsgefäßes in der Höhe nicht. Nun wird die Verbindung mit der Kohlensäurequelle hergestellt (Schaltung: D—H₁—L—C) und das Rohr mit Kohlendioxyd ausgespült. Die Blasen im Azotometer dürfen wieder in schneller Folge aufsteigen. Erscheinen Mikroblasen, so ist die Spülung beendet und wir können das zweite Azotometer (G) an das Verbrennungsrohr anschalten. Wir stellen die Hähne H₁ und H₂ auf Umkehrspülung. Damit ist die Verbrennungsapparatur bereits wieder für die nächste Analyse bereit.

Bei Beginn der Arbeit am Morgen benütze man das Anheizen der beiden Verbrennungsöfen zu einer Kontrolle der gesamten Apparatur, indem man eine Blindwert-Bestimmung macht. D. h. man führt den Analysengang durch, ohne Substanz einzuwägen. Es darf sich kein Blindwert zeigen. Für die Blindwert-Bestimmung oder „Leerverbrennung“ weichen wir bei der Ausführung etwas von der üblichen Arbeitsweise ab, um die Kontrolle bedeutend empfindlicher zu gestalten. Nach dem ersten Ausspülen des gesamten Rohrsystems und dem Erscheinen guter Mikroblasen im Azotometer schliessen wir den Hahn L und verbinden das Verbrennungsrohr über den Hahn H₂ mit dem gewünschten, gefüllten Azotometer. Legen wir dann die Azotometerbirne auf den Laboratoriumstisch, so haben wir wie bei der *Pregl*'schen Methode einen leichten Unterdruck im Verbrennungsrohr. Jetzt schalten wir die Glühöfen ein. Sollte nun ein Apparateteil undicht sein, so gelangt wegen des schwachen Vakuums im Verbrennungsrohr Luft in dasselbe. Die geringsten Undichtigkeiten können so sehr gut erfasst werden, wenn nicht schon beim Anheizen, so doch sicher beim Ausspülen des Rohres nach der „Leerverbrennung“.

Diese empfindliche, tägliche Blindwertkontrolle ist ein sehr gutes Kriterium für die Dichtigkeit der Apparatur und erspart dem Analytiker oft Kontrollanalysen.

SUMMARY.

The described modification of the semi-automatic gasvolumetric micro-analysis of nitrogen affords a high degree of accuracy since it is not susceptible to the speed of combustion. It also permits to carry out nitrogen analyses very rapidly and safely.

The combustion of substances which are usually difficult to analyse can be carried out without special treatment by applying a sufficiently high temperature in the moving furnace.

Pharmazeutische Abteilung der *CIBA Aktiengesellschaft*, Basel,
Mikroanalytisches Laboratorium.

101. Contribution à l'étude des glucosaminides

par M. Viscontini et J. Meier.

(5 III 52)

Un des problèmes de la chimie de la glucosamine, qui a suscité le plus de discussions, est celui de la constitution des glucosaminides. Voici fort longtemps déjà que les différences existant entre les glucosides d'une part, et les glucosaminides d'autre part, ont été observées. Rappelons-les brièvement :

1^o Le chauffage d'une solution de glucose dans un alcool chlorhydrique donne naissance à un α -glucoside; dans les mêmes conditions la glucosamine ne réagit pas, et on la retrouve inchangée à la fin de la réaction. En réalité les glucosaminides n'ont pu être obtenus jusqu'ici qu'après acylation de la fonction aminée de la glucosamine (III) par un reste carbobenzoxylé (VI). La glucosamine N-acylée réagit alors comme le glucose et donne à froid dans le méthanol chlorhydrique un N-acyl- β -méthyl-glucosaminide (VIII) et à chaud un N-acyl- α -méthyl-glucosaminide (VII). L'élimination du reste carbobenzoxylé par réduction catalytique, fournit l' α - ou le β -méthyl-glucosaminide (IV et V)¹⁾.

2^o Les α - et β -glucosides se laissent facilement hydrolyser par les acides minéraux étendus à l'ébullition, qui au contraire, laissent les glucosaminides, très stables, pratiquement inattaqués^{1,2)}³⁾.

Etant données ces différences, il est bien difficile d'admettre pour la glucosamine et les glucosaminides des formules analogues à celles du glucose et des glucosides. C'est ainsi qu'Irvine et coll.³⁾ supposèrent

¹⁾ A. Neuberger & R. P. Rivers, Soc. 1939, 122.

²⁾ R. C. G. Moggridge & A. Neuberger, Soc. 1938, 745.

³⁾ J. C. Irvine & A. Hynd, Soc. 101, 1128 (1912).