F. PREGL
QUANTITATIVE ORGANISCHE
MIKROANALYSE

NEUBEARBEITET

VON

DR. H. ROTH

LANDWIRTSCHAFTLICHE VERSUCHSSTATION LIMBURGERHOF
(RHEINPFALZ) DER I. G., WERKE: BADISCHE ANILIN- UND SODA-
FABRIK LUDWIGSHAFEN

SECHSTE AUFLAGE

UNVERÄNDERTER NACHDRUCK DER
FÜNFTE AUFLAGE

MIT 80 TEXTABBILDUNGEN

SPRINGER-VERLAG WIEN GMBH

1949

ALLE RECHTE, INSBESONDERE DAS DER UBERSETZUNG
IN FREMDE SPRACHEN, VORBEHALTEN
COPYRIGHT 1947 BY SPRINGER-VERLAG WIEN
URSPRÜNGLICH ERSCHIENEN BEI SPRINGER-VERLAG IN VIENNA 1947
ISBN 978-3-7091-3946-2 ISBN 978-3-7091-3945-5 (eBook)
DOI 10.1007/978-3-7091-3945-5

Vorwort zur fünften Auflage.

Als der Verlag Springer an mich mit der Frage der Bearbeitung einer Neuauflage dieses Buches herantrat, waren die Voraussetzungen für eine ruhige Arbeit eigentlich nicht gegeben. Demgegenüber aber stand die Tatsache, daß die Mikro-Elementaranalyse besonders in den letzten Jahren eine methodische Erweiterung und Verbesserung erfuhr, die es als zweckmäßig erscheinen ließen, die neuen Verfahren und Modifikationen nach eigener und nach Überprüfung von Fachgenossen in das Buch aufzunehmen. Mit Rücksicht auf den begrenzt zur Verfügung stehenden Raum konnten daher Methoden, die nur gelegentlich und für spezielle Zwecke Verwendung finden, wie solche, die auch als „überholt“ anzusehen sind, nur mehr in dem in dieser Auflage ausführlicher behandelten geschichtlichen oder Literaturteil der entsprechenden Abschnitte gebracht werden. Dagegen wurden neue Methoden, ebenso wie Verbesserungen an bereits vorhandenen, nachdem sie ihre Prüfung bestanden hatten, ausführlich beschrieben. Wenn folglich in diesem Buch immer mehr Bestimmungsmethoden von Fachgenossen Aufnahme finden, so wird damit den ersten PREGLschen Arbeiten kein Abbruch getan. Sie sind vielmehr laufende Beweise der Weiterentwicklung von PREGLs Grundschule.

Limburgerhof/Pfalz, im Herbst 1946.

Hubert Roth

Inhaltsverzeichnis.

	Seite
Mikrochemische Waagen	1
Historischer Teil	1
a) Periodische Waagen	1
1. Die mikrochemische Waage von W. KUHLMANN	1
2. Die mikrochemische Waage von P. BUNGE	3
b) Aperiodische Waagen	6
1. Die aperiodische Schnellwaage von P. BUNGE	6
2. Die aperiodische mikrochemische Waage von W. KUHLMANN	7
3. Die ultra-mikrochemischen Waagen	7
4. Andere mikrochemische Waagen	8
c) Die Handhabung der mikrochemischen Waage	8
1. Aufstellen und Warten der Waage	8
2. Das Wägen	11
3. Das Trieren	13
4. Das Reinigen der Waage	14
A. Die Bestimmung der Elemente	16
I. Die Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff. Methode von F. PREGL	16
a) Geschichtliches und Grundlagen der Methode	16
b) Die Apparatur	19
1. Die Gasquelle für Sauerstoff und Luft (Reinigung der Gase)	19
2. Verbindungsschläuche	20
3. Druckregler und Dreiwegehahn (Präzisions-Quetschhahn)	21
4. U-Rohr mit Blasenähler	23
5. Verbrennungsrohr	24
6. Der elektrische Verbrennungsofen	26
7. Absorptionsschläuche	27
8. Heizgranate	29
9. Absorptionsapparate	30
10. MARIOTTESche Flasche	32
c) Reagenzien	34
d) Das Aufstellen einer neuen Apparatur	39
1. Füllen des U-Rohres	40
2. Füllen des Verbrennungsrohres	40
3. Füllen der Absorptionsapparate	43
e) Das Reinigen und Wischen der Absorptionsapparate	44
f) Die Druckverhältnisse in der Apparatur und die Verwendung der MARIOTTESchen Flasche	46
1. Anwendung der MARIOTTESchen Flasche	47
2. Eichen des Rohres mit dem Blasenähler	48
g) Die Ausführung der Bestimmung	50
1. Einwaage	50
2. Quantitatives Trocknen nicht hygroskopischer Substanzen	55

	Seite
3. Quantitatives Trocknen hygroskopischer Substanzen . . .	57
Der Hochvakuum-Mikroexsiccator	58
4. Vorbereiten der Verbrennung	60
5. Das Verbrennen	62
6. Berechnung	65
h) Anstellen von Blindversuchen	65
i) Verbrennung organischer Metallverbindungen	68
1. Bei gleichzeitiger Rückstandsbestimmung	68
2. Unter Verzicht auf eine Rückwägung	69
k) Andere Ausführungsformen der Kohlenstoff-Wasserstoff- Bestimmung	70
1. Allgemeines	70
2. Maßanalytische Bestimmung des Kohlenstoffes und Was- serstoffes nach J. LINDNER	73
3. Bestimmung des Kohlenstoffes auf nassem Wege	73
II. Die Bestimmung des Sauerstoffes	73
a) Geschichtliches und Prinzip	73
b) Die Apparatur	75
c) Reagenzien	79
d) Herrichten und Aufbau der Apparatur	80
e) Ausführung der Bestimmung	82
f) Berechnung	84
III. Die Bestimmung des Stickstoffes	85
1. Gasvolumetrisch (Mikro-DUMAS). Methode von F. PREGL . .	85
a) Geschichtliches und Grundlagen	85
b) Die Kohlensäuregasquelle	88
1. Der KIRPSche Apparat 88 — 2. Das DEWAR-Gefäß 92	
c) Reagenzien	93
d) Die Apparatur	94
1. Füllung und Herrichtung des Verbrennungsrohres 94 — 2. Verbrennungsofen 94 — 3. Präzisions-Mikroazoto- meter 95	
e) Ausführung der Bestimmung	97
1. Einwaage der Substanz 97 — 2. Beschießen des Ver- brennungsrohres 98 — 3. Ausführung der Verbrennung 100 — 4. Ablesen des Stickstoffvolumens 102	
f) Berechnung der Bestimmung	103
g) Erfahrungen aus der Praxis	103
h) Neue Ausführungsformen	105
2. Maßanalytisch (Mikro-KJELDAHL)	106
a) Geschichtliches und Grundlagen	106
b) Die Apparatur von H. ROTH	107
c) Das Aufschlußgestell	108
d) Reagenzien	109
e) Die Ausführung der Bestimmung	109
1. Einwaage der Substanz 109 — 2. Veraschung nach A. FRIEDRICH 110 — 3. Die Destillation des Ammoniaks 111 — 4. Die Titration 112	
f) Berechnung der Analyse	112

Inhaltsverzeichnis

VII

Seite

g) Bemerkung	113
3. Maßanalytisch durch Hydrierung (nach TER MEULEN). Methode von A. LACOURT	113
a) Geschichtliches und Grundlagen	113
b) Die Apparatur	113
c) Reagenzien	114
d) Ausführung der Bestimmung	114
1. Herstellung des Hydrierkontakts und Füllung des Kontaktrohrs 114 — 2. Hydrierung 115	
IV. Die Bestimmung der Halogene	116
a) Geschichtliches und Grundlagen der Methoden	116
b) Die Chlor- und Brombestimmung im „Perlenrohr“ nach F. PREGL	118
1. Spiral- oder Perlenrohr 118 — 2. Platinkontaktsterne 119 — 3. Filterröhrchen 120 — 4. Die Absaugvorrich- tung 121 — 5. Präparieren des Filterröhrchens 121 — 6. Trockenblock (Regenerierungsblock) 122	
c) Reagenzien	123
d) Die Ausführung der Bestimmung	124
e) Berechnung	129
f) Bestimmung von Chlor und Brom nach dem Prinzip von CARIUS	129
1. Mikrobombenrohr 130 — 2. Bombenofen 130	
g) Die Ausführung der Bestimmung	130
h) Das splitterfreie Öffnen der Bomben nach J. UNTER- ZAUCHER	133
i) Die alkalimetrische Bestimmung von Chlor und Brom nach M. K. ZACHERL und H. G. KRAINICK	134
1. Apparatur 135 — 2. Reagenzien 136 — 3. Ausführung der Bestimmung 137 — 4. Berechnung 138	
k) Die Bestimmung von Chlor und Brom nebeneinander nach L. MOSER und R. MIKSCH	138
Ausführung der Bestimmung 139	
l) Die Bestimmung von Jod nach Th. LEIPERT	139
1. Reagenzien 139 — 2. Ausführung der Bestimmung 140 — 3. Berechnung 141	
V. Die Schwefelbestimmung	142
a) Allgemeines	142
b) Die Perlenrohrmethode von F. PREGL	145
1. Der Mikro-NEUBAUER-Tiegel 145 — 2. Das Federchen 145 — 3. Die Filtriervorrichtung für direktes Filtrieren 146 — 4. Die automatische Filtriervorrichtung nach O. WINTERSTEINER 147 — 5. Reagenzien 148	
c) Die Ausführung	148
1. Verbrennung und Fällung als Bariumsulfat 148 — 2. Wägen des Tiegels 149 — 3. Filtrieren 150 — 4. Be- rechnung 151	
d) Die maßanalytische Bestimmung nach W. ZIMMERMANN	152
1. Die Apparatur 152 — 2. Reagenzien 154 — 3. Ausfüh- rung der Bestimmung 155 — 4. Berechnung 161	
e) Die Bestimmung des Selens	161

	Seite
VI. Die Phosphorbestimmung	162
a) Allgemeines	162
b) Gravimetrische Methode von H. LIEB (Mikro-LORENZ) . . .	162
1. Reagenzien 163 — 2. Ausführung der Bestimmung 163	
— 3. Berechnung 165	
c) Die kolorimetrische Bestimmung nach dem Prinzip von	
A. E. TAYLOR und C. W. MILLER von H. ROTH	165
1. Reagenzien 166 — 2. Ausführung der Bestimmung 166	
d) Gleichzeitige Bestimmung von Stickstoff und Phosphor .	168
e) Gleichzeitige Bestimmung von Barium und Phosphor . .	169
VII. Die Arsenbestimmung nach O. WINTERSTEINER	171
Allgemeines und Prinzip der Methode	171
1. Reagenzien 171 — 2. Ausführung der Bestimmung 172	
— 3. Blindwertbestimmung 173 — 4. Berechnung 173 —	
5. Antimonbestimmung 173	
VIII. Die Bestimmung der Metalle in organischen	
Verbindungen. Methoden von F. PREGL	174
a) Die Bestimmung im Tiegel	174
b) Das Abrauchen im Schiffchen	176
1. Ausführung der Bestimmung 177 — 2. Berechnung 177	
c) Weitere Bestimmungsformen der Metalle	178
IX. Die Mikroelektrolyse. Methode von F. PREGL	179
a) Allgemeines	179
b) Der Mikroelektrolysenapparat	180
c) Ausführung der elektrolytischen Kupferbestimmung . .	181
d) Ausführung der elektrolytischen Quecksilberbestimmung	
nach A. VERDINO	184
e) Sonstige mikroelektrolytische Bestimmungsmethoden . .	185
X. Die Bestimmung des Quecksilbers nach	
M. BOERUS	186
a) Allgemeines	186
b) Die Apparatur und ihre Herrichtung	187
c) Reagenzien	188
d) Ausführung der Bestimmung	189
B. Die Bestimmung genereller Gruppen	191
I. Mikroäquivalent- (Carboxyl-) Bestimmung.	
Methode von F. PREGL	191
a) Geschichtliches, Grundlagen und Erfahrungen	191
b) Mikrobürette	192
c) Die Titrierlösungen	193
d) Ausführung der Bestimmung	195
e) Berechnung der Bestimmung	197
II. Die Titration von Aminosäuren. Methode von	
W. GRASSMANN und W. HEYDE	198
a) Grundlagen der Methode	198
b) Ausführung der Bestimmung	198
III. Die Bestimmung des aktiven Wasserstoffes	
(Mikro-ZEREWITINOFF). Methode von H. ROTH	199

Inhaltsverzeichnis

IX

Seite

a) Historisches, Grundlagen und Allgemeines der Methode	199
b) Apparatur	202
c) Reagenzien	203
1. Reinigung und Trocknung des Stickstoffes	203
2. Reinigung der Reagenzien	204
3. Darstellung des GRIGNARDSchen Reagens	204
4. Vorbereitung zur Bestimmung	206
d) Ausführung der Bestimmung	206
e) Berechnung der Analyse	208
f) Bemerkungen	209
IV. Die Bestimmung primärer Aminogruppen.	
Methode von D. D. VAN SLYKE	210
a) Grundlagen der Methode	210
b) Reagenzien	210
c) Apparatur	211
Einwaage	212
d) Ausführung der Bestimmung	213
e) Berechnung	214
V. Die Bestimmung von Methoxyl-, Äthoxyl- und S-Methylgruppen	215
a) Allgemeines und Grundlagen	215
b) Die gravimetrische Bestimmung nach F. PREGL (Mikro-ZEISEL)	216
1. Apparatur	216
2. Reagenzien	218
3. Die Ausführung der Bestimmung	219
4. Berechnung	224
c) Die argentometrische Bestimmung nach K. BÜRGER und F. BALÁZ	225
d) Die maßanalytische Bestimmung nach F. VIEBÖCK und C. BRECHER	226
1. Prinzip	226
2. Reagenzien	227
3. Die Ausführung der Bestimmung	227
4. Berechnung	228
e) Die Bestimmung von Methoxyl- neben Äthoxylgruppen	228
Die Trennung von Methoxyl- und Äthoxylgruppen nach W. KÜSTER und W. MAAG	228
a) Grundlagen der Methode	228
b) Apparatur	229
c) Ausführung der Bestimmung	229
VI. Die Bestimmung von Methyl- und Äthylimidgruppen	232
a) Geschichtliches, Grundlagen und Erfahrungen	232
b) Die Apparatur von A. FRIEDRICH	234
c) Reagenzien	235
d) Die Ausführung der gravimetrischen Alkylimidbestimmung nach F. PREGL und H. LIEB im Apparat von A. FRIEDRICH	236
e) Die maßanalytische Bestimmung von Alkylimidgruppen nach F. VIEBÖCK und C. BRECHER	238
f) Berechnung	238
Gravimetrisch	238
Maßanalytisch	238
VII. Die Bestimmung von Acetyl- (Benzoyl-) Gruppen. Methode von R. KUHN und H. ROTH	239
a) Geschichtliches und Grundlagen der Methode	239

	Seite
b) Die Apparatur	241
c) Reagenzien	242
d) Die Wahl der Verseifungsart	243
e) Die Ausführung der Bestimmung	244
1. Einwaage der Substanz 244 — 2. Das Zusammensetzen der Apparatur und die Verseifung 244 — 3. Destillation und Titration 245 — 4. Berechnung der Analysen 247	
VIII. Die Bestimmung von C-Methylgruppen. Methode von R. KUHN und H. ROTH	248
a) Geschichtliches und Prinzip der Methode	248
b) Die Ausführung der Bestimmung	249
Berechnung der Analyse	250
IX. Die Bestimmung von Isopropylidengruppen. Methode von R. KUHN und H. ROTH	251
a) Grundlagen und Theoretisches der Methode	251
b) Apparatur	254
c) Reagenzien	255
Die Faktorbestimmung der Lösungen 256	
d) Ausführung der Bestimmung	257
e) Berechnung	259
X. Die Bestimmung der Doppelbindungszahl durch katalytische Mikrohydrierung. Methode von R. KUHN und E. F. MÖLLER	259
a) Allgemeines und Grundlagen der Methode	259
b) Apparatur	261
c) Eichung der Apparatur	262
d) Reagenzien	263
e) Ausführung der Messungen	264
f) Berechnung der Doppelbindungszahl	267
C. Die Bestimmung physikalischer Konstanten	270
I. Mikroskopische Methoden beim Schmelzen von Substanzen. Von L. KOFLER, Innsbruck	270
a) Allgemeines	270
b) Apparatur und Ausführung der Schmelzpunkts-Mikrobestimmung	271
c) Verhalten von Gemischen	275
d) Mischschmelzpunkt	276
e) Eutektische Temperatur	278
f) Reinheitsprüfung	279
II. Die Bestimmung des Siedepunktes mit kleinen Substanzmengen nach dem Prinzip von A. SCHLEIERMACHER. Ausführung nach H. ROTH	281
a) Allgemeines	281
b) Apparatur	282
c) Ausführung der Bestimmung	283
III. Die Bestimmung des Molekulargewichtes	285
a) Allgemeines	285

b) Die Molekulargewichtsbestimmung aus der Schmelzpunktserniedrigung (kryoskopische Methode) nach K. RAST	285
1. Grundlagen der Methode	285
2. Erfordernisse	287
3. Lösungsmittel	288
4. Ermittlung des Schmelzpunktes und der molaren Schmelzpunktserniedrigung (K -Konstante) der Lösungsmittel	293
5. Ausführung der Bestimmung	293
6. Ablesung des Schmelzpunktes	296
7. Berechnung	297
c) Die Bestimmung des Molekulargewichtes nach der osmotischen Methode von G. BARGER	297
1. Grundlagen der Methode	297
2. Apparative Behelfe und Ausführung	298
3. Berechnung	301
IV. Die Bestimmung des Drehungsvermögens.	
Methode von E. FISCHER	302
a) Apparative Behelfe	302
b) Ausführung der Bestimmung	303
1. Dichtebestimmung	303
2. Füllen der Polarisationsrohre	304
3. Berechnung	305
V. Die Bestimmung der Molekularrefraktion	306
1. Brechungsindex	306
2. Dichte	308
3. Berechnung	308
Hinweis auf weitere Mikromethoden	308
Die Berechnung der Mikroanalysen	310
Bezugsquellen, die im Text angeführt sind	313
Verzeichnis der benützten Bücher	314
Sachverzeichnis	315