

68. Fritz Wrede: Zur Mikro-Elementaranalyse des Kohlenstoffs und Wasserstoffs.

[Aus d. Physiol.-chem. Institut d. Universität Tübingen u. d. Physiol.

Institut d. Universität Greifswald.]

(Eingegangen am 9. Dezember 1921.)

Der Zweck der nachfolgenden Abhandlung soll durchaus nicht darin gesehen werden, eine prinzipiell neue Methode für die Mikro-Elementaranalyse des Kohlenstoffs und Wasserstoffs zu beschreiben. Der Weg ist ja, namentlich durch die Arbeiten Pregls, im großen ganzen gezeichnet worden¹⁾. Auch soll hier nicht weiter auf den Werdegang und auf eine Kritik der mikro-analytischen Methoden eingegangen werden. Eine solche Übersicht über den gegenwärtigen Stand der Mikro-Analyse wird an anderer Stelle von Hrn. A. Schöller²⁾ gegeben werden, der auch noch weitere Arbeiten über spezielle Teilgebiete veröffentlichen wird. Es soll hier dagegen versucht werden, die Methode zur Bestimmung von Kohlen- und Wasserstoff in kleinsten Mengen Substanz (3—6 mg) kurz und prägnant darzulegen, wie diese von mir nach mancherlei Versuchen und Abänderungen im Laufe der Zeit als am einfachsten gefunden wurde. Dabei bin ich mir wohl bewußt, daß eine Anzahl methodischer Einzelheiten angeführt werden mußten, die auch von anderer Seite schon beschrieben sind.

Der Mangel an guten Gummischläuchen in den letzten Jahren war offenbar die tiefste Ursache, daß die Originalmethode von Pregl sich nicht ganz so im Laboratorium einbürgerte, wie es wünschenswert war. Denn, ganz abgesehen von der Substanzfrage, ist die Ersparnis an Zeit und an Heizgas ein nicht zu unterschätzender Vorzug der Mikro-Methode. Durch die bei schlechtem Schlauchmaterial unvermeidlichen Mißerfolge sind viele Analytiker abgeschreckt worden. Müller und Willenberg beschrieben nun vor 2 Jahren eine Apparatur³⁾, die ganz und gar die Gummiverbindungen der einzelnen Apparateile durch Verwendung von Glasschliffen vermieden. Diese Apparatur arbeitet, wie ich mich selbst überzeugt habe, gut und zuverlässig, hat aber den Nachteil eines recht hohen Anschaffungspreises und relativ leichter Zerbrechlichkeit.

Nachdem wieder guter Gummischlauch im Handel zu haben ist, läßt sich die Apparatur und Methodik, unter teilweiser Be-

¹⁾ Die quantitative organische Mikro-analyse, 1917 (bei Springer).

²⁾ Z. Ang. 34, 581 [1921].

³⁾ J. pr. [2] 99, 34 [1919].

nutzung der Erfahrungen von Müller und Willenberg, wesentlich vereinfachen. Dabei können Druckregler und Mariottesche Flasche fortfallen. Es wird nur ein Gasometer, und zwar für Sauerstoff gebraucht, da die Absorptionsröhrchen mit Sauerstoff gefüllt werden können.

Die Substanz wird im Rohr, das in näher zu besprechender Weise gefüllt wird, mit Sauerstoff verbrannt. Es zeigte sich, daß die Verwendung von Bomben-Sauerstoff keinerlei Fehler mit sich bringt. Er wird aus einem einfachen Glas-Gasometer irgendwelcher Konstruktion entnommen (Fig. 1), wobei nur darauf zu achten ist, daß die Glashähne nicht mit leichtflüchtigem Schmiermaterial versehen sind. Zerflüssene Phosphorsäure eignet sich gut als Schmiermittel. Der Druck, der mit dem Gasometer dem Sauerstoff gegeben werden kann, beträgt etwa 20–50 cm Wassersäule. Die Ableitung des Sauerstoffs erfolgt durch einen Gummischlauch, der nach Pregls Vorschrift künstlich »gealtert« ist, indem man ihn in einem Trockenofen auf 100° erhitzt und dabei einige Stunden Luft durch ihn hindurchsaugt. Der Sauerstoff passiert dann ein etwa 15 cm langes

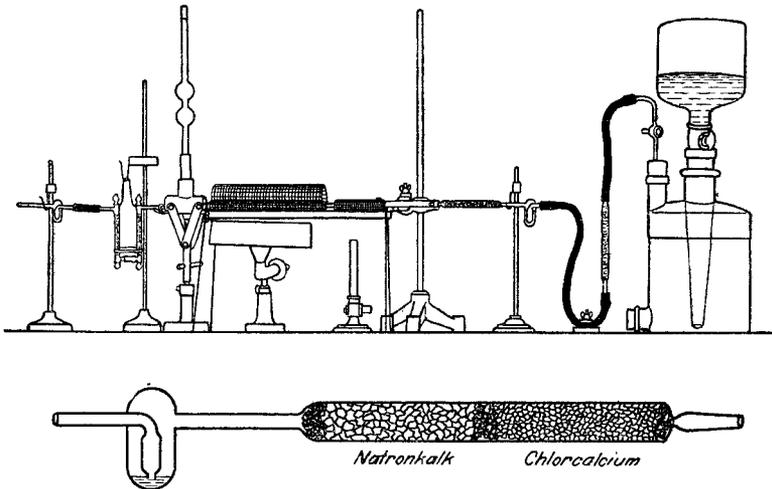


Fig. 1 und 2.

Röhrchen, das je zur Hälfte mit Natronkalk und trockenem Calciumchlorid beschickt wird. Darauf folgt wieder Schlauch, der mit einem Präzisionsquetschhahn versehen ist¹⁾. Der Quetschhahn gestattet ein genaues Regulieren des Sauerstoffstromes (ca. 4–8 ccm pro Minute). An den Schlauch schließt sich der Blasenähler an, der mit einem Röhrchen verschmolzen ist, das mit Natronkalk und Calciumchlorid beschickt wurde (Fig. 2). Der Blasenähler enthält konz. Kalilauge. Das schwach konisch ausgezogene Ende des Röhrchens wird mit einem Stückchen Gummi-

¹⁾ Die Firma Albert Dargatz, Hamburg, Pferdemarkt 66, liefert die vollständige Apparatur zur Mikro-Analyse inkl. Mikro-Wage der Firma Bunge-Hamburg.

schlauch versehen, so daß es exakt in das Ende des Verbrennungsrohres hineinpaßt. Das Gummistöpselchen kann ganz leicht mit Glycerin bestrichen werden. Das 45 cm lange Verbrennungsrohr aus schwer schmelzbarem Glas hat 6 mm lichte Weite. Es ist auf etwa 17 cm (Länge des Breitbrenners) mit der oxydierenden Substanz gefüllt. Als solche bewährte sich ein Gemisch von 1 Tl. drahtförmigem Kupferoxyd und 2 Tln. Bleichromat in hirsekorngroßen Stücken (Pregl). Vor und hinter der Oxydationsmasse wird je ein Pfropf von feinem Silberdraht (Tressensilber) angebracht, durch das Halogene und z. T. auch Schwefel zurückgehalten werden. Die sogenannten »Bremspfropfe« aus Asbest, die Pregl empfiehlt, erweisen sich bei der hier beschriebenen Anordnung als nicht notwendig. Hinter der Kupferoxyd-Bleichromat-Schicht wird dann noch eine Schicht Bleisuperoxyd²⁾ gebracht, das durch die bei Pregl beschriebene »Hohlgranate« erhitzt wird. Als Füllung für die Hohlgranate eignet sich sehr gut Phenol, das bei 181° siedet, nicht teuer ist und nicht verharzt. Wasserzutritt kann man durch Aufsetzen eines kleinen umgebogenen Chlorcalcium-Rohres auf das Kondensationsrohr der Granate vermeiden.

Das Verbrennungsrohr trägt am Ende einen Innenschliff, in den der Schliff des Chlorcalcium-Röhrchens exakt hineinpaßt. Auf sorgfältig gearbeitete Schliffe ist sehr zu achten. Die Absorptionsröhrchen (Fig. 3) sind ganz ähnlich den von Müller-Willenberg beschriebenen.

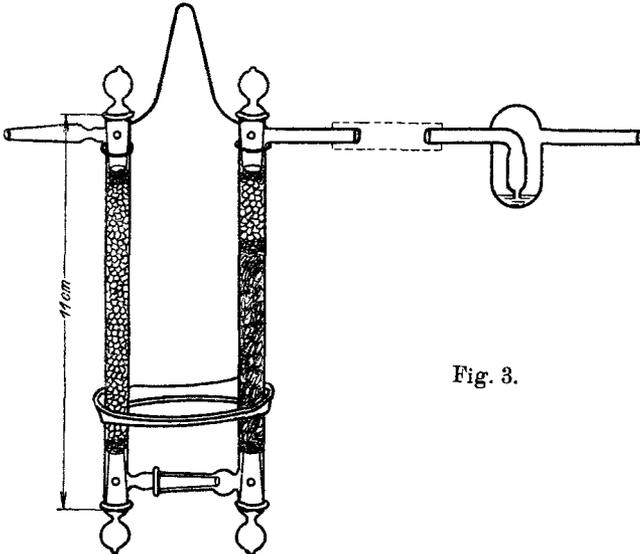


Fig. 3.

Sie sind 11 cm lang, haben eine lichte Weite von 6 mm. Beiderseits sind sie mit durchbohrten Stöpseln versehen, deren Drehung die Röhrchen nach den seitlichen Zu- und Ableitungsschliffen hin öffnet resp. verschließt.

²⁾ Bleisuperoxyd, granuliert, nach Pregl, wird von Merck, Darmstadt, geliefert.

Die Dichtung der Schliffe wird durch Einfetten mit Vaseline (nicht Lanolin) erzielt. Der Schliff zwischen Chlorcalcium- und Verbrennungsrohr wird, wegen der hier herrschenden, etwas höheren Temperatur, unter Erwärmen mit gutem Wachs eingefettet. Es ist natürlich peinlich darauf zu achten, daß nicht zuviel von dem Dichtungsmaterial angewandt wird, so daß es an den warmen Glasröhren entlang kriecht, und in das Innere der Absorptionsröhrchen eindringt, wodurch Gewichtsfehler verursacht werden. Zum Zusammenhalten der Absorptionsröhrchen kann man in einfachster Weise einen Gummiring benutzen, der beide Röhrchen unter leichter Spannung umfaßt. Der Absorptionsapparat wird außerdem mit einer leicht federnden Drahtschlinge am Stativchen aufgehängt. Kühlung des Chlorcalciumröhrchens während der Analyse durch Auflegen eines wasserbefeuchteten Flanell-Läppchens (Müller-Willenberg) empfiehlt sich, falls die Wasserstoff-Werte etwas zu niedrig befunden werden sollten. Im allgemeinen ist aber auch ohne Kühlung die Differenz nicht wesentlich.

Nach beendigter Verbrennung wird das zur Dichtung benutzte Fett von den Außenschliffen mit einem ätherbefeuchteten Läppchen abgewischt. Der Innenschliff wird so gereinigt, daß man etwas Watte um ein Streichholz dreht, mit Äther anfeuchtet, und mit diesem Wattebüschchen das Lumen auswischt. Dies wird mit einem neuen Wattebausch wiederholt. Es zeigte sich, daß die Entfernung des Schmiermaterials so eine vollständige ist und daß kein Fehler im Gewicht der Röhrchen dabei entsteht.

Hinter die Absorptionsapparate wird mit einem Stückchen Gummischlauch ein weiterer Blasenähler geschaltet, der mit ca. 60-proz. Schwefelsäure beschickt wird. Er dient dazu, die Geschwindigkeit der Verbrennung zu kontrollieren. Kalilauge eignet sich wenig zur Füllung, da sie mit der Zeit etwas Kohlensäure anzieht und den Apparat verstopft.

Ehe die Absorptionsröhrchen gefüllt werden, werden sie zweckmäßig für einen Tag in ganz verd. Salzsäure gelegt und dann sorgfältig getrocknet. Das eine Röhrchen wird mit hirse Korn-großem Calciumchlorid gefüllt, das nach der unten gegebenen Vorschrift getrocknet ist. Durch Einführen von zwei Wattefröpfchen in die Enden des Röhrchens wird ein Mitreißen von Chlorcalciumstaub vermieden. Die Stöpselschliffe werden mit Vaseline gedichtet. Aus dem Schliff herausquellendes Vaseline wird aufs sorgfältigste entfernt. Vor der ersten Verbrennung wird das Rohr mit Kohlensäure gefüllt, die zweckmäßig von der Seite eingeleitet wird, auf der bei der Verbrennung die Gase in das Rohr eintreten. Das Röhrchen wird mit Kohlensäure einige Stunden geschlossen aufbewahrt. Das Rohr zur Absorption der Kohlensäure wurde früher mit Natronkalk gefüllt. Nachdem sich aber herausgestellt hatte, daß selbst frisch bezogener Natronkalk nicht immer tadellos arbeitet, selbst wenn er nach der Vorschrift Pregls »mit einem Wassersprengapparat etwas befeuchtet wurde«, wurde von seiner weiteren Verwendung abgesehen. Als recht gutes Absorptionsmedium erwies sich festgestopfte Glaswolle, die mit gesättigter Kalilauge getränkt war, so daß sie möglichst nur die Oberfläche der Glaswollfäden benetzt. Das Röhrchen wird mit der Glaswolle zu etwa $\frac{2}{3}$ gefüllt, — das letzte Drittel wird nachher mit Chlorcalcium beschickt, — die Glaswolle wird mit zwei Stäben zusammengedrückt. Dann läßt man mit Hilfe einer Pipette vorsichtig die Kalilauge in die Glaswolle einsaugen. Das Röhrchen wird mit der Wasserstrahl-Farbe

verbunden und mit einem kurzen, kräftigen Luftstrom die Kalilauge fortgesaugt. Das leere Drittel des Rohres wird dabei nicht mit der Lauge benetzt. Mit einem Wattebausch wird dann der Schliffteil des Rohres gut gesäubert. Dann wird ein weiterer kleiner Glaswollpfropf so in den leeren Rohrteil gebracht, daß er die Kalilauge-Glaswolle eben nicht berührt. Auf den Glaswollpfropf wird tadellos trockenes Chlorcalcium gefüllt. Dann folgt etwas Watte, worauf das Röhrchen durch die mit Vaseline versehenen Glasstöpsel geschlossen wird. Das Rohr absorbiert mindestens 100 mg Kohlensäure, reicht also sicher für 6—8 Analysen aus.

Es scheint nicht unwichtig, auf die Darstellung der zu verwendenden Füllmaterialien genauer hinzuweisen. Das Chlorcalcium muß tadellos trocken sein und in den Absorptionsapparaten vor dem Verbrennungsrohr von genau der gleichen Beschaffenheit wie in denen hinter ihm. Das Chlorcalcium wird jedesmal vor dem Einfüllen im Vakuum in einem Rundkölbchen über freier Flamme auf ca. 200° erhitzt. Durch Anwendung des Vakuums wird ein Zusammenbacken der Körner vermieden. Beim Überfüllen in die Absorptionsröhrchen muß Luft-Feuchtigkeit möglichst ferngehalten werden. Die konz. Kalilauge wird vor dem Gebrauch kurz aufgeköcht, da das Kalihydrat mitunter kleine Mengen flüchtiger Stoffe zu enthalten scheint. Der Natronkalk, der zum Beschicken der Röhrchen vor dem Verbrennungsrohr dient, wird mit etwas konz. Natronlauge besprengt. Das zum Einfetten der Schliffe verwandte Vaseline wird zweckmäßig einige Zeit auf etwa 150° erhitzt, damit man sicher ist, daß es keine leichtflüchtigen Stoffe enthält. Ist es zu weich, so wird es mit etwas Wachs versetzt. Auch das Wachs, das zum Dichten des Rohrschliffes benutzt wird, ist vor Gebrauch noch einmal zu erhitzen. Das Verbrennungsrohr soll nach der Vorschrift Pregls vor Gebrauch gründlich mit Schwefelsäure-Chromsäure behandelt werden. Natürlich kann der Schliff am Ende des Rohres, falls dieses geplatzt oder durch lange Benutzung verbraucht ist, abgesprengt und an ein neues Rohr angesetzt werden. Das Kupferoxyd-Bleichromat-Gemisch wird vor der Benutzung einige Stunden in einer offenen Kupferschale ausgeglüht.

Die Füllung des Verbrennungsrohres wäre dann folgendermaßen vorzunehmen: Auf etwas Silberwolle (Tressensilber) läßt man einen kleinen, nicht zu festen Asbestpfropf folgen, der ein Stück bis in die Hohlgranate reicht. Darauf kommt eine etwa 3 cm lange Schicht gekörntes Bleisuperoxyd (Merck), die in die Mitte der Hohlgranate liegen soll, dann wieder etwas loser Asbest und etwas Tressensilber, das ein Stück aus der Granate herausragt. Hierauf folgt wieder ein wenig Asbest, dann die Kupferoxyd-Bleichromat-Schicht (annähernd von der Länge des

Breitbrenners), wieder etwas Asbest und eine kleine Menge Tressensilber. Um den Teil des Rohres, der sich über dem Breitbrenner befindet, wird eine Eisen-drahtnetz-Rolle zur besseren Wärmeverteilung und zum Schutz des Rohres gelegt. Zur Konzentration der Hitze dient auch noch ein Dach aus grobem Drahtnetz, das beiderseits auf dem Verbrennungsgestell aufliegt. Der mit Bleisuperoxyd gefüllte Rohrteil wird mit Asbestpapier in der Hohlgranate eingedichtet.

Das Verbrennungsrohr wird nun auf das Verbrennungsgestell gelegt, das eine Ende wird in einer Stativklammer fest eingespannt. Es wird nun einige Stunden auf dunkle Rotglut erhitzt. Der mit Bleisuperoxyd gefüllte Teil wird selbstverständlich durch die Hohlgranate erwärmt. Während des Erhitzens wird ein Sauerstoff-Strom durch das Rohr geleitet und zwar in dem Tempo, wie es bei der Analyse selbst gewünscht wird, also 4—6 ccm pro Minute. Das Messen der Geschwindigkeit des Sauerstoff-Stroms kann leicht so vorgenommen werden, daß das Gas am Ende des Verbrennungsrohres unter ein umgestürztes, mit Wasser gefülltes Meßzylinderchen geleitet wird. Durch Einstellen der Blasenzahl im Blasenähler kann man dann leicht den Gasstrom nach Wunsch regeln. Nach etwa 3—4-stündigem Glühen werden nun die geöffneten Absorptionsröhrchen mit dem Verbrennungsrohr verbunden. Nachdem während etwa 20—30 Minuten Sauerstoff durchgeleitet ist, wobei der Schliffteil des Rohres 1—2-mal schwach mit einer kleinen Flamme erwärmt wird, um etwa kondensiertes Wasser überzutreiben, wird der Hahn des Kaliröhrchens, der am weitesten vom Verbrennungsrohr entfernt ist, geschlossen. Der Druck in dem Verbrennungsrohr und den Absorptionsapparaten gleicht sich nun mit dem Druck im Gasometer nach kurzer Zeit aus. Die Entstehung dieses Druckausgleichs, die etwa $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ Min. Zeit braucht, soll nicht dadurch beschleunigt werden, daß der Präzisionsquetschhahn plötzlich geöffnet wird. Dadurch kommen leicht Fehler zustande. Nun werden die Röhrchen durch Drehen der übrigen Stöpsel geschlossen, abgenommen, in der oben geschilderten Weise vom Vaseline gesäubert, und mit nicht fasernden, tadellos sauberen, weichen Läppchen oder Lederstückchen überall gründlich abgewischt. Das Abwischen mit feuchten Läppchen verbesserte die Genauigkeit der Wägung nicht. Danach werden die Röhrchen 20 Min. auf ein kleines Gestell gelegt, das auf der Wage steht. Nach dieser Zeit ist trotz der inzwischen erfolgten Abkühlung noch immer ein Überdruck an Sauerstoff vorhanden. Dieser Überdruck wird nun kurz vor der Wägung durch

rasches Drehen eines Stöpsels abgelassen (Müller und Willenberg). Das Röhrchen wird dann gleich auf die Wage gelegt, wo es nach 2—3 Min. gewichtskonstant ist.

Nach dieser ersten Wägung wird die Scheinverbrennung wiederholt. Nachdem 20 Min. Sauerstoff durch die Apparatur geleitet ist, läßt man wieder 20 Min. abkühlen. Die Röhrchen sollen dann ihr Gewicht nicht so geändert haben, daß die Differenz eine wesentliche Fehlerquelle für die Analyse bedeuten könnte. Ist das noch nicht der Fall, so wird das Rohr noch weiter ausgeglüht, bis diese Konstanz erreicht ist.

Nun kann die Verbrennung selbst ausgeführt werden. Das Platin- oder Porzellan-Schiffchen wird mit der Platinpinzette ausgeglüht, auf einen Kupferblock gestellt, wodurch schnelles Abkühlen erzielt wird und exakt gewogen (bis auf $\frac{1}{1000}$ mg genau). Dann werden 3—6 mg Substanz eingefüllt, wonach wieder genau gewogen wird. Das Schiffchen wird nun, nach Anschließen der Absorptionsapparate, in das Rohr geschoben, so daß es etwa 4—6 cm von dem heißen Teil entfernt ist. Nun wird der Rohrteil, der das Kupferoxyd-Bleichromat enthält, zur lebhaften Rotglut gebracht. Die Substanz wird ganz langsam durch allmähliches Vorrücken einer kleiner Bunsen-Flamme und eines kurzen, verschiebbaren Eisendrahtnetzes, das sich um den leeren Rohrteil befindet, verbrannt. Als Zeichen einer gutgeleiteten Analyse kann angesehen werden, daß die Frequenz der Blasen Zahl in dem am Ende der Apparatur angebrachten Blasen zähler nicht zu sehr variiert. Es soll ein gleichmäßiger, ruhiger Gasstrom durch den Apparat streichen, wie das ja auch bei der Makro-analyse gefordert wird. Nach erfolgter vollständiger Verbrennung wird der leere Rohrteil nochmals durchgeglüht, dann werden in etwa 20—25 Min. die Reste der Verbrennungsgase durch den Sauerstoff-Strom verdrängt. Die Röhrchen werden wieder unter Druck geschlossen und wie oben zur Wägung gebracht.

Es wurden so sehr viele Substanzen mit bestem Erfolg analysiert¹⁾, die N, S, Se, Cl und Br in verschiedenen Mengen enthielten und die teils der aliphatischen, teils der aromatischen Reihe zugehören. Eine Analyse kann gut in $\frac{1}{4}$ Std. ausgeführt werden.

¹⁾ s. a. Wrede, H. 112, 1 [1920]; H. 115, 284 [1921]; Brigl, H. 116, 1 [1921].