

oder auch als Baumaterial genutzt wird¹¹⁾, lasse ich hier unerörtert; in der benutzten Erde steht ihnen jedenfalls hinreichend Kohlenstoff in organischer Form zu Gebote. Auf diese Fragen, einschließlich der experimentellen Einzelheiten komme ich in einer ausführlicheren Mitteilung zurück.

150. E. Berl und H. Burkhardt:
Über eine Schnellmethode zur Bestimmung von Kohlenstoff und
Wasserstoff auf trockenem Wege.

[Aus d. Chem.-techn. u. elektrochem. Institut d. Techn. Hochschule Darmstadt.]

(Eingegangen am 22. Dezember 1925.)

Seit der Einführung der Elementaranalyse durch Liebig sind eine Reihe von Vorschlägen gemacht worden, diese Methode entweder rascher oder mit kleinen Substanzmengen ausführen zu können¹⁾. In den nachfolgenden Ausführungen soll nun eine Schnellmethode beschrieben werden, welche als Halb-Mikromethode angesprochen werden kann. Das Prinzip dieser einfachen Methode besteht darin, die organische Substanz, enthaltend ungefähr 10—15 mg Kohlenstoff, innigst mit trockenem, von organischer Substanz und Carbonaten freiem Bleichromat²⁾ zu mischen und dieses Gemisch in einem Röhrchen aus schwer schmelzbarem Glas oder Quarzglas bis zur dunklen Rotglut zu erhitzen. Die Verbrennungsgase, die neben Luft-Bestandteilen Wasserdampf und Kohlendioxyd enthalten, werden unmittelbar in einem kleinen Schwefelsäure-Gefäßchen ihres Wasserdampfes beraubt und das getrocknete Endgas auf seinen Kohlendioxyd-Gehalt entweder gasvolumetrisch oder gewichtsanalytisch geprüft. Diese Methode ist in vielen Fällen anwendbar und gibt, wie eine am Schluß wiedergegebene Übersicht zeigt, gute Ergebnisse. Stoffe, welche schwer verbrennliche Zersetzungsprodukte ergeben, wie dies z. B. das Sulfonal tut, weisen zu geringe Zahlen für Kohlenstoff auf. Flüssigkeiten mit nicht zu tiefen Siedepunkten (über 120⁰) lassen sich nach dieser Schnellmethode, bei der die Erhitzungsdauer 10 Min. nicht zu überschreiten braucht, anstandslos verbrennen.

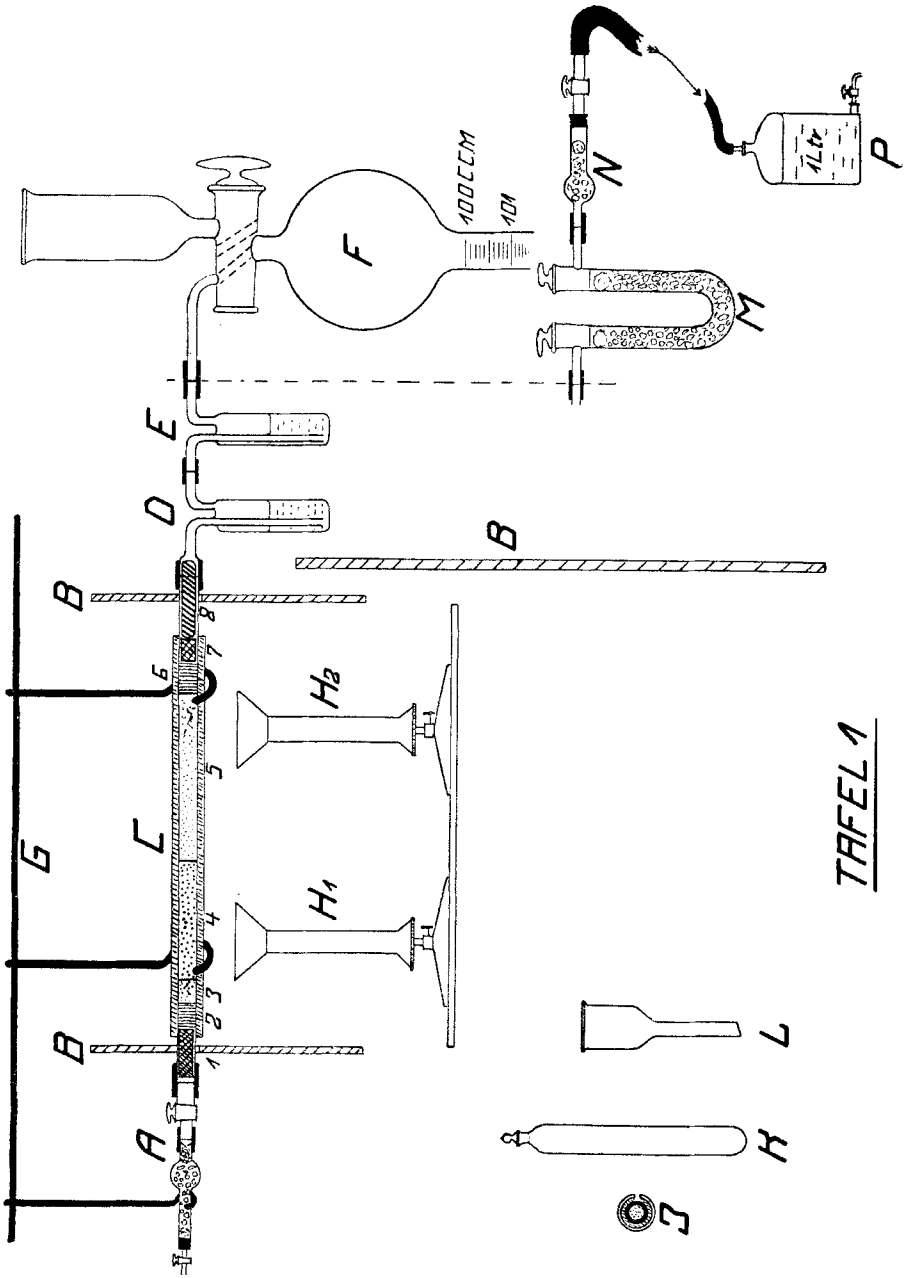
Apparatur (Tafel 1): Das Verbrennungsröhrchen aus schwer schmelzbarem Glas³⁾ oder Quarzglas von einem äußeren Durchmesser von 9—10 mm und ca. 25 cm lang wird sorgfältig getrocknet, durch einen Glashahn abgeschlossen und zum Zwecke der Einfüllung vertikal in ein Stativ eingespannt. Man schiebt ein kleines Glasstäbchen (1), das fast

¹¹⁾ Assimilation von CO bei *Bacillus oligocarbophilus* ist früher mehr beiläufig von Kaserer (Zentralbl. für Bakteriologie. [II] **16**, 769 [1906]), später von Lantzsich, ebenda **57**, 315 [1922], kurz angegeben; dieser sah die Bakterien nur wachsen, nach ersterem sollten sie das Gas auch veratmen. Bei Kaserer vermißt man in seinen fast rein theoretisierenden Betrachtungen allerdings präzisen Nachweis für die als zutreffend unterstellte Behauptung; CO₂ sollte zu CO, dies wieder zu CO₂ umgewandelt werden, die Bakterien auch nur bei Abwesenheit organischer Substanz und sehr wenig CO (bei 50—55⁰) gedeihen.

¹⁾ vergl. hierzu: Pregl, Organische Mikro-Analyse; Gattermann-Wieland, Die Praxis des organischen Chemikers; Houben-Weyl, Die Methoden der organischen Chemie; Abderhalden, Handbuch der biochemischen Arbeitsmethoden, Bd. 5; ferner Weygand, Z. Ang. **38**, 881 [1925].

²⁾ Zu beziehen von der Firma E. Merck, Darmstadt.

³⁾ Die Rohre halten leicht 25 Verbrennungsoperationen und mehr aus.



TAFEL 1

Beleganalysen.
I. Gasvolumetrische Bestimmung des Kohlenstoffs.

Substanz	mg Einwage	ccm CO ₂ reduziert	mg C	% C gef.	% C ber.	Von 100 Tln. vorh. C gef.	Elemente	Bemerkung
Steinkohle	17.25	25.99	14.02	81.27	4)			
"	22.84	34.33	18.52	81.06	4)	100.1	C H	} sublimiert } bei 80°
Naphthalin	14.45	25.14	13.56	93.81	93.68	100.0	C H O	
"	15.24	26.47	14.28	93.69	93.68	100.1	"	
Weinsäure	40.12	23.82	12.84	32.00	31.98	100.0	"	
"	34.26	20.33	10.96	31.98	31.98	100.0	"	
Piperonal	26.06	31.37	16.91	63.43	63.96	99.2	"	
"	13.20	15.60	8.41	63.70	63.96	99.6	"	
Benzoesäure	14.23	18.12	9.77	68.66	68.79	99.8	"	
"	17.12	21.82	11.76	68.71	68.79	99.9	"	
Natriumoxalat	103.70	34.41	18.55	17.89	17.91	99.9	C Na O	
"	98.85	32.83	17.70	17.88	17.91	99.9	"	
Harnstoff	42.44	15.76	8.50	20.02	19.98	100.2	C H O N	
"	46.32	17.19	9.27	20.01	19.98	100.1	"	
Nitro-acetanilid	15.47	19.20	10.35	53.16	53.31	99.7	"	
"	13.00	12.83	6.92	53.20	53.31	99.8	"	
p-Chlor-dinitro-diphenyl-amin	26.42	23.89	12.88	48.76	48.90	99.7	C H O N Cl	} Bildung v. teil- } weise unverb. } (C ₂ H ₅) ₂ S
Sulfonal	43.17	28.70	15.47	35.84	36.79	97.4	C H O S	
"	23.11	15.31	8.25	35.71	36.79	97.1	"	
Thio-carbanilid	12.08	15.33	8.26	68.40	68.37	100.1	C H N S	
"	14.27	18.03	9.72	68.12	68.37	99.6	"	
Hexachlor-äthan	120.45	25.04	13.50	15.9	10.13	150.5	C Cl	} 5)
"	67.79	16.31	8.80	12.98	10.13	128.0	"	
"	107.34	19.66	10.61	10.11	10.13	99.6	"	} 6)
"	109.25	20.55	11.09	10.15	10.13	100.1	"	
Brom-campher	29.15	28.0	15.12	51.87	51.94	99.9	C H O Br	
"	28.51	27.4	14.78	51.83	51.94	99.8	"	

Essigsäure-anhydrid . . .	20.12	17.48	9.43	46.85	47.01	99.7	C H O	Sdp. 136.4°
"	22.45	19.57	10.56	47.02	47.01	100.0	"	" 136.4°
Malonsäure-diäthylester	21.25	20.69	11.16	52.51	52.50	100.0	"	" 198.4°
"	25.42	24.76	13.35	52.53	52.50	100.1	"	" 198.4°
Nitro-benzol	15.29	16.46	8.87	58.14	58.49	99.3	C H O N	" 205°
"	14.78	15.93	8.59	58.20	58.49	99.4	"	" 205°
"	15.47	16.64	8.97	58.09	58.49	99.2	"	" 205°

⁴⁾ Die Elementaranalyse nach Liebig ergab: 81.23, 81.32 % C.

⁵⁾ Die ganze Füllung der Verbrennungsröhre wurde in Rotglut versetzt. Cl₂ gelangt in die Bürette und wird als CO₂ bestimmt.

⁶⁾ 1¹/₂ cm der Füllung an der Bürettenseite wurden nur auf 180° erhitzt, Halogen wird zurückgehalten.

den Querschnitt erfüllt, in das Röhrchen ein, gibt ausgeglühte Quarz-Kieselsäure (2) und eine kurze Schicht von getrocknetem Bleichromat (3)⁷⁾ hinzu. Die auf einer Mikro- oder Halbmikrowage in das Wägeröhrchen K eingewogene, feinst gepulverte Substanz, enthaltend wie oben bemerkt 10—15 mg Kohlenstoff, wird in dem Mischröhrchen (K) mit 3—4 g getrocknetem Bleichromat durch Schütteln innigst gemischt und dann durch den Einfülltrichter (L) in das Röhrchen eingeführt (4). Will man flüssige Substanzen untersuchen, so bringt man in das Mischröhrchen (K) vor der Einwage die erforderliche Menge Bleichromat ein und läßt die durch eine Capillare aufgesogene Flüssigkeit auf das Bleichromat auffallen, schließt mit dem Stopfen, mischt innig durch, so daß die Flüssigkeit homogen in dem Bleichromat verteilt ist und wägt. Die weitere Arbeitsweise ist genau wie jene bei der Anwendung von festen Substanzen. Das Mischröhrchen (K) wird nunmehr mit kleinen Anteilen von Bleichromat sorgfältigst ausgespült und diese Mischung in das Glasröhrchen bei 5 eingeführt.

Hierauf setzt man nochmals eine kleine Schicht ausgeglühten Quarzsandes bei 6 darauf und schließt wiederum mit einem kurzen Glasstab ab (7). Das nunmehr beschlitzte Verbrennungsröhrchen wird in ein seitlich geschlitztes Schwarzblechröhr (C), das innen mit etwas Asbestpapier ausgesetzt ist, eingeschoben (vergl. J) und an den Drahtklammern einer Aufhängestange (G) befestigt. Auf der einen Seite wird nun ein Natronkalk-Chlorcalcium-Röhr A angeschoben, wobei man Sorge trägt, daß die Durchmesser der Glas an Glas stoßenden Teile völlig gleich sind. Die Verbindungen werden durch Kautschukschlauch bewirkt. Auf der anderen Seite des Verbrennungsröhrchens wird ein blanker, trockner Messingstab (8) eingeschoben und dann die Verbindung mit dem Absorptionröhrchen (D) (4 cm hoch, 1 cm äußerer Durchmesser), das mit 2—3 ccm konz. Schwefelsäure beschickt ist, hergestellt. Auch hier ist Sorge dafür zu tragen, daß die Glas an Glas stoßenden Apparateile gleichen Durchmesser besitzen.

⁷⁾ Das reine Bleichromat ist in Mengen von ca. 50—100 g zweckmäßig auf 200° im Trockenschrank ca. 2 Stdn. zu erhitzen und im Exsiccator aufzubewahren. Jede neu verwendete Menge Bleichromat ist durch einen Leerversuch auf Gehalt an kohlenstoff-haltiger Substanz zu prüfen, derart, daß man die Verbrennungsröhre allein mit Bleichromat füllt und wie bei einer gewöhnlichen Verbrennung verfährt. Die Brenner H₁ und H₂ können gleichzeitig entzündet werden. Ist CO₂ nachgewiesen, so ist das Bleichromat nicht zur Analyse geeignet. Versuche haben ergeben, daß das von E. Merck bezogene Bleichromat nach der oben vorgeschriebenen Erhitzung auf 200° kein CO₂ mehr abgibt. Die anderenfalls erforderliche Erhitzung im Sauerstoff-Strom ist demnach nicht nötig (vergl. E. Merck: Prüfung der chemischen Reagenzien auf Reinheit, S. 59, 3. Aufl.). Nicht erhitztes Bleichromat ergab 0.8 ccm CO₂ je Füllung.

Wird das Kohlendioxyd gasvolumetrisch bestimmt, dann wird an das zu wägende Schwefelsäure-Röhrchen (D) ein anderes Schwefelsäure-Röhrchen (E) geschoben, das das Zurücktreten von Wasserdämpfen aus der Sperrflüssigkeit in F verhindern soll. An dieses Schwefelsäure-Fläschchen (E) wird nun ein Gasvolumeter-Rohr (F) angeschlossen mit einer kugelförmigen Erweiterung und einer Einteilung des zylindrischen Teiles von 100 bis 150 ccm in $\frac{1}{10}$ ccm. Das Gasvolumeter-Rohr hat am unteren Ende zweckmäßig einen Abschlußhahn und steht durch einen Gummischlauch in Verbindung mit einer Niveaueugel. Diese, sowie das Gasvolumeter-Rohr F sind mit gesättigter, schwach angesäuertes und mit Methylorange rot gefärbter Kochsalz-Lösung gefüllt. Soll das Kohlendioxyd gewichtsanalytisch bestimmt werden, dann wird an D oder E ein Natronkalk-Chlorcalcium-Rohr (M), dann das Trockenrohr (N) geschaltet und dahinter das Aspirator-Gefäß (P). Um die Gummischlauch-Verbindungen, dann aber auch das Gasvolumeter-Rohr (F) vor strahlender Hitze zu schützen, werden beiderseits Asbestblenden bei B auf den Apparat aufgeschoben. Die Hähne des Rohres A sind bei Beginn der Verbrennung geschlossen.

Ist der Apparat zusammengestellt, dann wird der Brenner H_2 unter dem Apparateenteil 5 und 6 entzündet und das Bleichromat, das vom Ausspülen des Mischrohres (K) nur Spuren von organischer Substanz enthält, innerhalb weniger Minuten zur dunklen Rotglut gebracht. Dann wird der linke Brenner H_1 entzündet und die Schicht 4 erhitzt, und zwar so rasch, daß die bei D durchströmenden Gasblasen im lebhaften Tempo durchziehen, ohne etwa Schwefelsäure-Teilchen von D nach E mitzureißen⁸⁾. Bei der gasvolumetrischen Bestimmung ist der Hahn des vor dem Glühen vollständig mit Sperrflüssigkeit gefüllten Gasvolumeterrohres (F) geöffnet. Die Niveaueugel wird stets so gestellt, daß in dem ganzen System ein schwacher Unterdruck vorhanden ist. In gleicher Weise wird durch Auslaufenlassen der Aspirator-Flasche P ein Unterdruck dann erzielt, wenn das Kohlendioxyd gewichtsanalytisch bestimmt werden soll. Nach verhältnismäßig kurzem Erhitzen hört die Gasentwicklung auf oder wird außerordentlich schwach. Dann ist die Verbrennung beendet. Hierauf werden die Hähne des Natronkalk-Chlorcalcium-Rohres A geöffnet und durch Tiefstellen des Niveauegefäßes oder weiteres Auslaufenlassen des Aspiratorflaschen-Inhaltes bei P trockne, kohlendioxyd-freie Luft durch die Apparatur gesaugt. Man läßt in das Gasvolumeter-Rohr (F) so viel Luft eintreten, daß das Flüssigkeitsniveau ungefähr 5–10 cm höher als die unterste Strichmarke steht. Dann wird zuerst der obere Gasvolumeter-Hahn von F geschlossen, die Flammen H zuerst klein gestellt und dann ausgedreht und nach kurzem Erkalten die Apparatur auseinandergenommen. Das Messingstäbchen (8) hat den Zweck, das gebildete Wasser tief in das Einleitungsrohr des Apparates (D) hineinzuverdampfen, so daß keinerlei Kondensation unter dem Schlauch bei 8 oder in dem horizontalen Teil des Einleitungsrohres von D zu bemerken ist. Das Wägefläschchen D wird nun auf kurze Zeit in die Wage gestellt und die Gewichtsvermehrung durch Wägen nach erfolgtem Abreiben mit dem Lederlappen bestimmt. Da die Zuleitung und Ableitung von D verhältnismäßig eng sind, nimmt auch bei etwas längerem Stehen des Absorptionsgefäßes in der Wage dessen Gewicht nicht zu. In gleicher Weise wird die Gewichtsvermehrung von M festgestellt, für den Fall, daß die gewichtsanalytische Bestimmung von Kohlendioxyd durchgeführt wird.

⁸⁾ Wird bei zu raschem Verbrennungstempo durch Mitreißen von fester Substanz die Schwefelsäure des Wägerohrs D gefärbt, dann ist die Analyse abzubrechen und zu wiederholen.

Wird die Kohlendioxyd-Bestimmung gasanalytisch durchgeführt, dann wird der Inhalt von F so lange bei Zimmertemperatur belassen, bis Temperatur-Konstanz eingetreten ist. Zweckmäßig wird ein genaues Thermometer mit der Quecksilberkugel ungefähr am oberen Beginn der Teilung von F oder noch etwas höher am Apparate befestigt. Ist thermischer Ausgleich eingetreten, dann wird durch Öffnen des unteren Hahnes und Niveau-Gleichstellung mit der Niveaokugel der Stand der Sperrflüssigkeit abgelesen, hierauf durch Senken der Niveaokugel etwas Unterdruck in F erzeugt und dann wenige Kubikzentimeter Lauge durch den Becher in F eintreten gelassen. Durch Schütteln wird die vollständige Absorption des Kohlendioxyds bewirkt, und nach kurzem thermischen Ausgleich wird neuerdings durch Niveau-gleichstellung der Niveaokugel und des Flüssigkeitsstandes im geteilten Rohr (F) die Kontraktion bestimmt.

Bei der vorgeschriebenen innigen Durchmischung von stickstoff-haltigen Substanzen mit Bleichchromat konnte eine Bildung von nitrosen Gasen in dem Auffanggefäß F auch bei Anwendung der Diphenylamin-Reaktion auf die Sperrlösung nicht beobachtet werden.

Bei halogen-haltigen Substanzen ist eine kleine Änderung des Analysenganges nötig, da das Bleichchromat bei Rotglut Halogene nicht zurückzuhalten vermag und dadurch ein zu hohes CO₂-Volumen bzw. -Gewicht gemessen wird. Es gelingt jedoch, gute Werte zu erhalten, wenn man 1½ cm der Bleichchromat-Schicht auf der Gasaustrittsseite nur durch die von der Blechhülse abgeleitete Wärme auf ca. 170–180° erhitzt. Bei dieser Temperatur werden die Halogene sehr gut zurückgehalten. Das Metallstäbchen (5) wird erst beim Ansaugen der Luft mit einer kleinen Flamme erhitzt.

Die Berechnung wird wie folgt durchgeführt:

$$(\log \text{ mg H}_2\text{O} + 1.04884) / (\log \text{ mg Einwage}) = \log \% \text{ H}_2.$$

Bei gravimetrischer Bestimmung des Kohlenstoffes erfolgt die Berechnung nach der Formel:

$$(\log \text{ mg CO}_2 + 1.43573) / (\log \text{ mg Einwage}) = \log \% \text{ C.}$$

Wird gasvolumetrisch gearbeitet, dann wird am zweckmäßigsten mit Hilfe der beigeschlossenen Fluchtlinientafel a⁹⁾ vorgegangen:

Die linke Linie enthält die Werte für den reduzierten Barometerstand, die mittlere Linie die Temperaturen, während an der rechten Linie links direkt die Logarithmen des Reduktionsfaktors auf Normalbedingungen und rechts der Reduktionsfaktor mit erfolgter Umrechnung auf mg Kohlenstoff abzulesen ist. Der Tafel ist zugrunde gelegt eine Wasserdampf-Tension, welche über gesättigter Kochsalz-Lösung gemessen, 80% der Sättigung über Wasser beträgt. Aus diesem Grunde muß zur Absorption des Kohlendioxyds eine Kalilauge 1 : 3 verwandt werden, da diese die gleiche Wasserdampf-Tension besitzt.

Die Zusammenstellung der Beleganalysen auf S. 892/3 und S. 896 zeigt die Anwendbarkeit der Methode, welche sich auch durch den sehr geringen Gasverbrauch von ungefähr 50 Litern je Verbrennung gegenüber dem sehr hohen Gasverbrauch bei der vielfach geübten Makromethode auszeichnet. Die Gesamtdauer einer Analyse beträgt einschließlich Wägung und Messung nur etwas mehr als ½ Stde.

⁹⁾ Über den Gebrauch von Fluchtlinientafeln vergl. u. a. Lunge-Berl, Taschenbuch f. d. ges. anorganisch-chem. Großindustrie, 6. Aufl., 1921.

2. Gewichtsanalytische Bestimmung des Kohlenstoffs.

Substanz	mg Ein- wage	mg CO ₂ gef.	% C gef.	% C ber.	von 100 Tln. C gef.	Ele- mente	Bemerkung
Thio-carbanilid . . .	15.34	38.30	68.09	68.37	99.6	C H N S	
„	21.27	53.24	68.27	68.37	99.9	„	
Nitro-benzol	20.23	43.30	58.36	58.49	99.8	C H O N	Flüssigkeit

3. Gewichtsanalytische Bestimmung des Wasserstoffs.

Substanz	mg Ein- wage	mg H ₂ O gef.	% H ₂ gef.	% H ₂ ber.	von 100 Tln. vorh. H ₂ gef.	Elemente	Bemerkung
Steinkohle	22.84	10.71	5.25	¹⁰⁾			
„	17.25	8.10	5.25	¹⁰⁾			
Naphthalin	15.24	8.57	6.29	6.29	100.0	C H	sublimiert bei 80°
„	14.45	8.20	6.35	6.29	100.9	„	
Harnstoff	53.70	32.45	6.76	6.72	100.7	C H O N	
„	51.23	30.95	6.76	6.72	100.7	„	
Nitro-acetanilid	21.48	8.51	4.43	4.48	99.0	C H O N	
„	25.27	10.02	4.44	4.48	99.1	„	
Thio-carbanilid	22.84	10.90	5.34	5.30	100.7	C H N S	
„	15.34	7.27	5.30	5.30	100.0	„	
„	21.27	10.16	5.35	5.30	100.8	„	
Brom-campher	29.15	17.00	6.52	6.54	99.7	C H O Br	
„	28.51	16.67	6.54	6.54	100.0	C H O Br	
Essigsäure-anhydrid	20.12	10.61	5.90	5.92	99.7	C H O	Sdp. 136.4°
„	22.45	11.90	5.93	5.92	100.2	„	„
Malonsäure-diäthyl- ester	21.25	14.40	7.58	7.56	100.3	C H O	Sdp. 198.4°
„	25.42	17.20	7.57	7.56	100.2	„	„
Nitro-benzol	20.23	7.38	4.08	4.09	99.7	C H O N	Sdp. 205°

Darmstadt, den 16. Dezember 1925.

¹⁰⁾ Die Elementaranalyse nach Liebig ergab: 5.15, 5.30% H₂.