

68. Josef Unterzaucher: Die mikroanalytische Bestimmung des Sauerstoffes.

[Aus d. organ. analyt. Laborat. d. I.-G.-Farbenindustrie A.-G.,
Werk Leverkusen.]

(Eingegangen am 5. März 1940.)

Das Problem, kleinste Sauerstoffmengen — die etwa als Verunreinigungen durch einen sauerstoffhaltigen Körper (Oxydationsprodukt) anzusprechen sind — in organischen Substanzen zu bestimmen, hat in letzter Zeit für viele Zwecke sehr an Bedeutung gewonnen. Keine der in früheren Jahren bekanntgewordenen Methoden zur Sauerstoffbestimmung in organischen Substanzen bot aber eine Aussicht, zur Lösung der Aufgabe dienen zu können. Erst das vor kurzem von M. Schütze¹⁾ veröffentlichte elegante Verfahren zur direkten Sauerstoffbestimmung in organischen Substanzen schien auch zur Bestimmung von Spuren Sauerstoff geeignet zu sein.

Das neue Verfahren von M. Schütze beruht auf der thermischen Zersetzung der Substanz im sauerstoff-freien Stickstoffstrom, Überführung des gesamten Sauerstoffes durch erhitzte Kohle in Kohlenoxyd und dessen Bestimmung nach Oxydation mittels Jodpentoxyds als Kohlendioxyd. Nach Angabe von Schütze liegt die Fehlergrenze des Verfahrens bei $\pm 0.2\%$.

Das von M. Schütze als Halbmikromethode ausgearbeitete Verfahren wurde von W. Zimmermann²⁾ auch in eine mikroanalytische automatische Form übertragen. Für diese Mikroform der Methode gibt Zimmermann einen konstanten Blindwert von $100 \gamma \text{CO}_2$ an, der von dem gewogenen Kohlendioxyd abgezogen werden muß; bei einer Einwaage von 5 mg entspricht dieser etwa 0.7% Sauerstoff.

Bereits vor etwa drei Jahren sind auch im organ.-analyt. Laboratorium der I.-G.-Farbenindustrie A.-G., Werk Leverkusen, mit dem neuen Verfahren von M. Schütze gute Erfolge erzielt worden.

Bei Anwendung des Verfahrens als Mikromethode wurden jedoch — wie bei der Mikroform nach Zimmermann — zunächst Blindwerte von $100 \gamma \text{CO}_2$ erhalten. Die großen Vorteile der Methode von Schütze gegenüber den bisher bekanntgewordenen gaben aber gerade in Hinblick auf das Problem der Bestimmung kleinster Sauerstoffmengen den Anlaß, weitere Versuche anzustellen, mit dem Ziele, den bei der Mikroausführung störenden Blindwert möglichst vollständig zu beseitigen. Zahlreiche und eingehende Untersuchungen haben dies ermöglicht. Es wurden eine verfeinerte Arbeitsweise und apparative Änderungen nach neuen Gesichtspunkten entwickelt, die nicht nur allen Anforderungen der gebräuchlichen mikroanalytischen Methodik in sehr vollkommener Weise gerecht werden, sondern auch die quantitative Ermittlung von Sauerstoffspuren ohne Schwierigkeiten ermöglichen. Dabei konnten neben dem Prinzip der Methode auch Einzelheiten der apparativen Anordnung von Schütze voll übernommen werden.

1) Die Arbeitsweise.

Die zu untersuchende Substanz wird im sauerstoff-freien Stickstoffstrom thermisch zersetzt und das hierbei entstehende Gasgemisch über auf 1120° erhitzte Kohle geleitet, wobei der vorhandene Sauerstoff quantitativ in

¹⁾ Ztschr. analyt. Chem. **118**, 245 [1939].

²⁾ Ztschr. analyt. Chem. **118**, 258 [1939].

Kohlenmonoxyd übergeführt wird. Nach Entfernung von störenden Begleitgasen durch festes Kaliumhydroxyd wird das Kohlenmonoxyd mit Jodpentoxyd³⁾ bei erhöhter Temperatur zur Reaktion gebracht, wobei sich nach der Gleichung: $5 \text{CO} + \text{J}_2\text{O}_5 = 5 \text{CO}_2 + \text{J}_2$ äquivalente Mengen Jod ausscheiden. Diese werden in verd. Natronlauge aufgefangen, in der bekannten Weise⁴⁾ mit Brom zu Jodsäure oxydiert und nach Zugabe von Kaliumjodid mit $n/50$ Thiosulfat titriert. Danach kommen im Gesamtvorgang auf 5 Sauerstoffatome 12 Atome Jod zur Titration. 1 ccm $n/50$ Thiosulfat entspricht demnach 0.1333 mg Sauerstoff.

2) Die Apparatur.

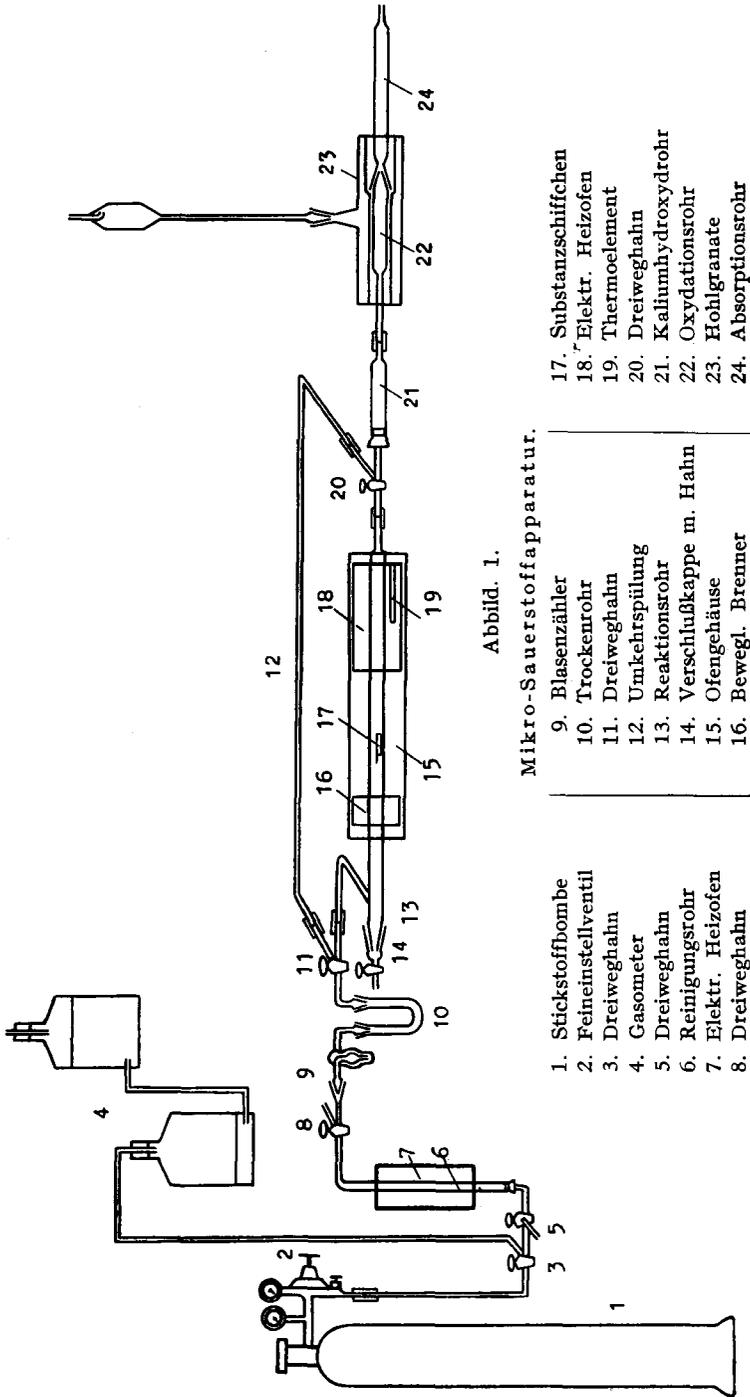
Die gesamte Apparatur ist in Abbild. 1 schematisch dargestellt.

Die Stickstoffbombe (1) besitzt ein Feineinstell-Reduzierventil (2), mit dessen Hilfe ein genau regulierbarer Stickstoffstrom erzeugt wird, der zur vollkommenen Entlüftung der unmittelbar angeschlossenen Apparatur sowie zum Transport des bei der Analyse gebildeten Kohlenoxydes dient. Der Dreiweghahn (3) vermittelt eine Abzweigung zu einem gewöhnlichen, aus 2 Flaschen bestehenden Gasometer (4) mit Wasser als Sperrflüssigkeit, der mit Stickstoff gefüllt ist. Der Gasometer hat die Aufgabe, die Apparatur vom Zeitpunkt der Außerbetriebsetzung bis zur Wiederinbetriebnahme unter Stickstoffdruck zu halten. Zur Entfernung u. U. vorhandenen Sauerstoffs passiert der Stickstoffstrom das mit frisch reduziertem Kupfergriß beschickte Reinigungsrohr (6) aus Bergkrytall, das im Bedarfsfalle durch den elektrischen Ofen (7) auf der erforderlichen Temperatur gehalten wird. Die Dreiweghähne (5) und (8) haben den Zweck, die Reduktion des sich allmählich bildenden Kupferoxydes unter völligem Luftausschluß zu ermöglichen, ohne die Apparatur auseinander nehmen zu müssen. Dies wird in einfacher Weise dadurch bewerkstelligt, daß man das Reinigungsrohr mittels der beiden Hähne gegen die übrige Apparatur abschließt und durch Hahn 5 Wasserstoff über das erhitzte Kupfer leitet, der mit dem gebildeten Wasserdampf bei Hahn 8 wieder entweichen kann. Nach erfolgter Reduktion wird Hahn 5 nach außen geschlossen und der Wasserstoff aus dem Reinigungsrohr durch Stickstoff verdrängt.

An das Reinigungsrohr schließen sich, durch Normalschliffe miteinander verbunden, der Blasenähler (9) und das Trockenrohr (10) an. Als 'Blasenählerflüssigkeit' dient konz. Schwefelsäure. Das Trockenrohr ist zur einen Hälfte mit Natronasbest, zur anderen Hälfte mit Phosphorpenoxyd auf Bimsstein gefüllt. Der so gereinigte und getrocknete Stickstoffstrom gelangt nun entsprechend der Stellung des Dreiweghahns 11 entweder durch den seitlichen Ansatz oder durch die Umkehrspülung (12) und den Dreiweghahn 20 in das Reaktionsrohr (13) (Abbild. 2), in dem die thermische Zersetzung der Substanz (17) und die Bildung des Kohlenmonoxyds stattfindet. Im ersten Falle durchläuft der Stickstoffstrom das Reaktionsrohr in normaler Weise von links nach rechts, wie dies bei der Durchführung einer Analyse erforderlich ist. Im zweiten Falle dagegen bewegt sich der Stickstoffstrom im entgegengesetzten Sinne von rechts nach links und bewirkt, durch die Verschlusskappe (14) austretend, eine rasche und vollkommene Entlüftung des Reaktionsrohres. Durch diese apparative Anordnung ist man nun in die Lage versetzt, den bei der Substanz-einführung unvermeidlich in das Reaktionsrohr gelangenden Luftsauerstoff durch einen Stickstoff-Gegenstrom an der Berührung mit der glühenden Kohleschicht zu verhindern, und denselben auf leichte und sichere Art quantitativ zu entfernen. Im Zusammenhang mit dieser neuen Spülungstechnik wurde der anfänglich verwendete und hinsichtlich des Blindwertes als Fehlerquelle erkannte Gummistopfen an der Mündung des Reaktionsrohres durch eine vollkommenere Einrichtung ersetzt. Demgemäß ist das Reaktionsrohr

³⁾ R. Lucas u. Fr. Grassner, Mikrochemie, Emich Festschrift, 208 [1930].

⁴⁾ Die quantitative organische Mikroanalyse, 4. Aufl. von H. Roth, S. 141 [1935], im folgenden mit „Pregl-Roth“ bezeichnet.



Abbild. 1.

Mikro-Sauerstoffapparat.

- | | | |
|---------------------|-----------------------------|------------------------|
| 1. Stickstoffbombe | 9. Blasenähler | 17. Substanzschiffchen |
| 2. Feinstellventil | 10. Trockenrohr | 18. Elektr. Heizofen |
| 3. Dreiweghahn | 11. Dreiweghahn | 19. Thermoste |
| 4. Gasometer | 12. Umkehrspülung | 20. Dreiweghahn |
| 5. Dreiweghahn | 13. Reaktionsrohr | 21. Kaliumhydroxydrohr |
| 6. Reinigungsrohr | 14. Verschlusskappe m. Hahn | 22. Oxydationsrohr |
| 7. Elektr. Heizofen | 15. Ofengehäuse | 23. Hohlgranate |
| 8. Dreiweghahn | 16. Bewegl. Brenner | 24. Absorptionsrohr |

an seiner Mündung mit einem Normalschliffkonus ausgestattet, dessen Tubus (14) in einer mit einem Hahn versehenen Kapillare endigt. Hierdurch kann das Reaktionsrohr nach erfolgter Gegenstromspülung durch den Hahn an der Kapillare verschlossen werden, ohne daß auch nur Spuren von Luft oder Feuchtigkeit in das Reaktionsrohr gelangen können. Das Reaktionsrohr besteht aus Bergkrystall; der seitliche Ansatz zur Zuleitung des Stickstoffes ist zwecks Verminderung der Bruchgefahr etwas verstärkt. Um die Gummischlauchverbindung zwischen Schnabel und Dreiweghahn (20) vor allzu starker Erwärmung durch den Ofen zu schützen, läßt man das Reaktionsrohr ein gutes Stück



Abbild. 2. Reaktionsrohr.

aus dem Ofen herausragen. Zur Vermeidung eines hierdurch entstehenden unnützen Hohlraumes wird dieses Stück zu einer starkwandigen Kapillare verjüngt. Der mit Kohlestückchen beschickte Anteil des Reaktionsrohres ruht in einem elektrischen Heizofen (18), dessen Temperatur dauernd durch ein Thermoelement (19) geprüft wird. Der Ofen ist 16 cm lang und besteht aus einem in Asbestmasse eingebauten Rohr aus Bergkrystall, das mit dem Heizdraht so umwickelt ist, daß in der ganzen Ofenlänge möglichst dieselbe Temperatur herrscht. Zur Aufnahme des Thermoelementes dient ein Porzellanrohr, dessen Ende in der Ofenmitte liegt. Es ist notwendig, die Differenz der in beiden Rohren gemessenen Temperaturen genau festzustellen⁶⁾. Mit Hilfe eines ein- und ausschaltbaren Synchronmotors⁶⁾ wird der bewegliche Brenner (16) an einer Spindel in gleichmäßigem Tempo zum Heizofen hin bewegt, so daß die Zersetzung der im Platinschiffchen befindlichen Substanz allmählich und ohne Beaufsichtigung vor sich gehen kann⁷⁾. Heizofen und beweglicher Brenner sind zum Schutze gegen störende Luftströmungen mit einem Blechgehäuse umgeben.

An den Dreiweghahn (20) reiht sich das Kaliumhydroxydrohr (21), in welchem das Kohlenoxyd durch grobkörniges Kaliumhydroxyd von allen aus der Analysesubstanz stammenden Begleitgasen, wie Schwefel-, Halogen- und Stickstoffverbindungen befreit wird, die die quantitative Bestimmung desselben vereiteln würden.

In dem sich anschließenden Oxydationsrohr (22) (Abbild. 3) findet die quantitative Umsetzung des Kohlenoxydes mit dem Jodpentoxyd in der bekannten Weise statt. Der



Oxydationsrohr. Abbild. 3. Absorptionsrohr.

vordere, dem Kaliumhydroxydrohr benachbarte Teil des Oxydationsrohres ist zu einer starkwandigen Kapillare verjüngt, um dem Gasstrom eine derartige Geschwindigkeit zu erteilen, daß ein Zurücksублиmieren des freigewordenen Jods verhindert wird. Der übrige Teil des Oxydationsrohres ist mit feinkörnigem Jodpentoxyd gefüllt, das durch

⁶⁾ M. Schütze, Ztschr. analyt. Chem. 118, 251 [1939].

⁶⁾ Synchronmotore wurden nach einer Privatmitteil. v. Dr. Grassner, IG-Oppau, vorgeschlagen.

⁷⁾ Ein Brennerantrieb zur wahlweisen Inbetriebsetzung einzelner oder mehrerer Apparate gleichzeitig durch einen Motor beschreibt W. Zimmermann, Ztschr. analyt. Chem. 118, 259 [1939].

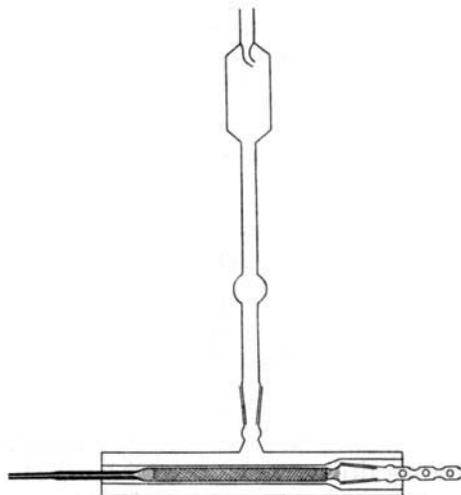
eine Hohlgranate (23) (Abbild. 4) mit Eisessig als Siedeflüssigkeit konstant auf der Temperatur von 119° gehalten wird. An seinem noch in der Hohlgranate liegenden Ende besitzt das Oxydationsrohr zum unmittelbaren Anschluß des Absorptionsrohres (24) (Abbild. 3) einen Normalschliff, der ohne Verwendung eines Dichtungsmittels die verlustlose Überführung der Joddämpfe gewährleistet. Die durch seitliche Eindrücke vergrößerte Innenfläche des Absorptionsrohres wird zum Auffangen der Joddämpfe mit 20-proz. Natronlauge benetzt. Das Ende ist zu einem Schnabel ausgezogen.

Nach Ablauf einer Analyse wird das Absorptionsrohr zur Bestimmung des darin absorbierten Jods vom Oxydationsrohr abgenommen, während die gesamte übrige Apparatur bis zur nächsten Analyse unverändert stehen bleibt.

Beim Abstellen der Apparatur zu Beendigung der Arbeitsperiode wird das Reaktionsrohr durch den Dreiweghahn (20) gegen das Kaliumhydroxydrohr abgesperrt, die Stickstoffbombe geschlossen und der im Reduzierventil noch vorhandene Druck durch den Dreiweghahn (3) in den Stickstoffgasometer (4) abgelassen. Ist dies geschehen, dann wird die Apparatur durch Umschaltung auf den Gasometer unter den Druck desselben gebracht und die Heizung abgestellt. In diesem Zustande kann weder beim Abkühlen noch beim Anheizen der Apparatur Luft oder Feuchtigkeit in dieselbe gelangen, da der Gasometer den hierdurch bedingten Druckänderungen Rechnung trägt und gleichzeitig nach außen abschließt. Diesem Umstande zufolge kann das vorzeitige Einschalten der Heizung vor Arbeitsbeginn zum Zwecke der Zeitersparnis wie auch das Ausschalten bequem durch einen zeitlich einstellbaren Automaten⁵⁾ bewerkstelligt werden, so daß man morgens in der Lage ist, unverzüglich und ohne zeitraubende Vorbereitungen mit dem Analysieren zu beginnen.

Beim Anstellen schaltet man die angeheizte Apparatur durch den Dreiweghahn (3) vom Gasometer auf die Stickstoffbombe um, öffnet den Hahn an der Verschlusskappe (14) und leitet den durch das Feineinstellventil (2) einregulierten Stickstoffstrom mittels der Umkehrspülung (12) durch das Reaktionsrohr (13). Darauf kann unmittelbar die Einführung der Substanz erfolgen und mit der Analyse begonnen werden.

Mit der Erstellung dieser nach neuen Gesichtspunkten entwickelten Apparatur war es endlich gelungen, den bei Mikroausführung vorher stets vorhandenen Blindwert restlos zu beseitigen, der als ein Unsicherheitsfaktor, insbesondere bei der Bestimmung kleinster Sauerstoffmengen, störend hervortrat. Mit welcher Exaktheit die Ausschließung eines Blindwertes erfolgt, zeigt am deutlichsten der einer Sauerstoffbestimmung analoge blinde Versuch, bei welchem die zu titrierende Lösung nach Zugabe von Jodkalium und Stärkelösung vollkommen farblos bleibt. Ein Abzug vom Endresultat fällt mithin gänzlich fort. Der Erreichung dieses Zieles verdankt die Methode neben dem gegenüber Schütze noch günstigeren Umrechnungsfaktor der maßanalytischen Bestimmung ihre Präzision. Ausschlaggebend für die Beseitigung der Ursachen des Blindwertes waren die Einführung der Umkehrspülung, der Ersatz des Gummistopfens am Reaktionsrohr durch die Verschlusskappe mit Hahn und endlich die Vorreinigung des Stickstoffs.



Abbild. 4. Hohlgranate.

3. Aufbau und Herrichten der Apparatur.

Vor der Beschickung mit den Füllmaterialien werden die Glasteile mit Chromschwefelsäure gereinigt, mit destilliertem Wasser gewaschen und getrocknet. Aus Abbild. 1 ist die Reihenfolge bei der Aneinanderfügung ersichtlich. Die Normalschliff-Verbindungen beim Blasenähler und Trockenrohr werden mit Krönigschem Glaskitt⁸⁾ abgedichtet. Beim Schliff Oxydationsrohr-Absorptionsrohr verbietet sich aus naheliegenden Gründen die Verwendung eines Dichtungsmittels; glücklicherweise genügt der durch die Hohlgranate auf erhöhter Temperatur gehaltene, von Feuchtigkeit vorher befreite Normalschliff vollkommen allen Anforderungen der quantitativen Überführung der Joddämpfe, sofern die beiden Schliffteile festsitzend ineinander gedreht werden. Der Normalschliff der Verschlusskappe des Reaktionsrohres sowie sämtliche Hähne werden mit Vaseline gedichtet. Die übrigen Teile der Apparatur werden durch Gummischlauchstücke Glas an Glas miteinander verbunden, wozu sich der von der Firma P. Haack, Wien, hergestellte imprägnierte Schlauch zur Verbindung der Absorptionsapparate bei der Mikro-CH-Bestimmung bestens bewährt hat. Die Innenfläche der Schlauchstücke wird jedoch nicht mit Glycerin, sondern mit Vaseline gleitend gemacht.

Zur Ausführung sämtlicher Versuche wurde im Handel erhältlich Reinstickstoff verwendet. Nach Beseitigung aller Fehlerquellen, die durch die Apparatur bedingt waren, hat sich herausgestellt, daß der Reinstickstoff vielfach auch ohne vorherige Reinigung allen Anforderungen vollauf genügt. Die für die Durchführung einer Analyse reichlich bemessene Menge von 300 ccm ließ im blinden Versuch noch keine Spur eines Blindwertes erkennen. Die zu titrierende Lösung blieb auf Stärkelösungszusatz vollkommen farblos. Erst nach dem Durchleiten der 3-fachen Stickstoffmenge durch die analysenfertige Apparatur trat schwache Jodstärkereaktion ein. Dem minimalen Thiosulfatverbrauch entsprechend handelt es sich hierbei erst um einige wenige γ Sauerstoff.

Um die Gefahr einer Verunreinigung des Stickstoffs zu vermeiden, wird derselbe direkt aus der Stahlflasche der Apparatur zugeleitet. Zu diesem Zwecke verbindet man das Feineinstellventil durch ein passend zurecht gebogenes Glasrohr mit dem Zweidreiweghahnstück, an dessen aufgebogenes Ende sich mittels eines festsitzenden Gummistopfens das Stickstoffreinigungsrohr anschließt. In gleicher Weise stellt man die Verbindung zum Gasometer her.

Ogleich bei Verwendung von Reinstickstoff nach dem oben gesagten das Reinigungsrohr entbehrlich erscheint, ist es dennoch als Vorsichtsmaßnahme sowie zur Bindung des aus dem Gasometer beim längeren Stehenlassen herüberdiffundierenden Luftsauerstoffs beibehalten worden. Dasselbe ist vertikal eingebaut, um eine Rinnenbildung des als Füllmaterial dienenden feinkörnigen Kupfers zu vermeiden. Zur Herstellung des letzteren verreibt man drahtförmiges Kupferoxyd und entfernt die feinpulverigen Anteile. Der zurückbleibende rötliche Grieß wird durch Glühen an der Luft oxydiert und dann im Wasserstoffstrom reduziert. Nach dem Zerreiben der hierbei zusammengebackenen Brocken wird der so erhaltene Kupfergrieß in das Reinigungsrohr eingefüllt und gegen den Gummistopfen durch eine Asbestschicht abgegrenzt. Vor Inbetriebnahme der Apparatur erfolgt die endgültige Reduktion des Kupfers in der schon geschilderten Weise unter Vermeidung nachherigen Luftzutritts, so daß dasselbe in seinem aktivsten Zustand zur Wirkung gelangt.

⁸⁾ Pregl-Roth, l. c., S. 43.

Bei Verwendung von Reinstickstoff wird das Reinigungsrohr dauernd auf Zimmertemperatur belassen. Die Wirksamkeit des Kupferpräparates kann aus folgendem Versuch ersehen werden. Heizt man das Reinigungsrohr nach längerem Gebrauch bei laufender Apparatur einmal auf dunkle Rotglut an, dann treten im Oxydationsrohr vorübergehend dichte Joddämpfe auf. Da die hierfür verantwortlichen Sauerstoffmengen nur aus dem Reinigungsrohr herrühren können, ist anzunehmen, daß der Kupfergriß während des längeren Gebrauchs bei Zimmertemperatur Sauerstoff aufgenommen hat, den er beim Erhitzen z. Tl. wieder abgibt. Ob diese Füllung u. U. zur Entfernung der letzten Sauerstoffspuren aus einem Gas geeignet ist, ist nicht untersucht worden.

In den Blasenähler kommt reine konzentrierte Schwefelsäure; die birnenförmige Erweiterung der Eintauchkapillare muß etwas größer sein als das Schwefelsäurevolumen, so daß ein Zurücksteigen in das Reinigungsrohr beim automatischen Anheizen der Apparatur ausgeschlossen wird. Der dem Blasenähler benachbarte Schenkel des U-Rohres wird mit Natronasbest, hirsekorn groß, gefüllt; in den anderen kommt Phosphorperoxyd auf Bimssteinstückchen. Zur Abgrenzung nimmt man Glaswolle. Der geringen Beanspruchung zufolge halten die Füllungen sehr lange Zeit. Blasenähler, U-Rohr und Dreiweghahn werden mit Krönigschem Glaskitt zu einem Stück vereinigt und in gleicher Weise mit dem Reinigungsrohr verbunden.

Als Füllmaterial des Reaktionsrohres hat sich auch bei uns der von der I.-G.-Farbenindustrie A.-G., Werk Ludwigshafen, bezogene Gasruß bestens bewährt. Zur Reinigung wurde derselbe mit heißer, verdünnter Salzsäure behandelt und mit destilliertem Wasser gewaschen. Zur Erzielung der passenden Körnung wird das feuchte Produkt fast bis zur Trockne eingedampft, in kleine Würfel geschnitten und nach vollständiger Trocknung im Stickstoffstrom geglüht⁹⁾.

Wie ein Versuch zeigte, gelang es auch uns durch Verkracken einer geeigneten organischen Substanz im Stickstoffstrom ein brauchbares Kohlepräparat herzustellen.

Beim Füllen des Reaktionsrohres (Abbild. 2) bringt man eine 1 cm lange Schicht Quarzsplitter an die dickwandige Kapillare heran und gibt darauf eine 3 cm lange Lage Quarzwolle, um zu verhindern, daß Kohleteilchen in die Kapillare gelangen. Dann füllt man die hirsekorn großen Kohlestückchen auf eine Länge von 12 cm ein, wobei man darauf achtet, daß keine großen Hohlräume entstehen und schließt mit einer 2 cm langen Schicht Quarzwolle ab. Das Reaktionsrohr wird dann nach Anschluß an den Dreiweghahn so in den 16 cm langen Ofen eingelegt, daß die beiden Enden der Kohlefüllung 2 cm von den beiden Ofenenden entfernt sind, wo die Temperatur bereits etwas abfällt. Eine Kohlefüllung reicht im allgemeinen für die Lebensdauer eines Reaktionsrohres.

⁹⁾ Neuerdings wird die Kohle in der gewünschten Körnung ohne Anfall von Kohlestaub in der Weise hergestellt, daß man nach dem Waschen mit destilliertem Wasser die feuchte Paste durch eine Glasdüse von 1 mm Durchmesser drückt. Die erhaltenen Kohlefäden werden bei 150° getrocknet und darauf im Stickstoffstrom geglüht. Sie lassen sich dann leicht zu der passenden Korngröße zerdrücken.

Der Durchmesser des Reaktionsrohres beträgt 1 cm. Die Kapillare mit Schnabel ist 10 cm lang und besitzt eine lichte Weite von 1—2 mm.

Die erforderliche Ofentemperatur wurde empirisch durch Analysen reiner Testsubstanzen in dem fraglichen Temperaturbereich ermittelt. Wie aus den hierbei erhaltenen Ergebnissen (Tafel 1) deutlich zu ersehen ist, liegt dieselbe unter den gegebenen Umständen über 1070°.

Tafel 1.

Ofen- temperatur*	Substanz	% Sauerstoff		Differenz
		ber.	gef.	
1000° C	Trichlordinitrobenzol	23.58	20.10	—3.48
			20.41	—3.17
	<i>p</i> -Oxybenzoesäure	34.77	30.15	—4.62
	30.55		—4.22	
1070° C	Trichlordinitrobenzol	23.58	23.02	—0.56
			23.31	—0.27
	<i>p</i> -Oxybenzoesäure	34.77	34.42	—0.35
	34.50		—0.27	
1120° C	Trichlordinitrobenzol	23.58	23.64	+0.06
			23.71	+0.13
	<i>p</i> -Oxybenzoesäure	34.77	34.82	+0.05
	34.86		+0.09	

*) Gemessen im Bergkrystall-Heizrohr.

Für den Gebrauch wird die Ofentemperatur auf 1120° eingestellt, gegenüber 1000°, womit Schütze und Zimmermann bei ihrer Arbeitsweise auskommen.

Die Temperaturmessung erfolgte unter Bezugnahme auf den Silber-schmelzpunkt; verwendet wurde hierzu ein 0.2 mm starker Draht aus chemisch reinem Silber von der Firma G. Siebert, Platinschmelze in Hanau.

Als bewegliche Heizquelle hat sich ein kräftiger Teclubrenner bestens bewährt.

Gleichzeitig mit dem Reaktionsrohr wird die Umkehrspülung eingebaut. Das Kaliumhydroxydrohr ist durch einen durchbohrten Gummistopfen mit dem Dreiweghahn verbunden. Zur Füllung dient grobpulveriges Ätzkali, das aus der Plätzchenform durch Zerstoßen leicht zu erhalten ist. An Schnabel und Gummistopfen gibt man etwas Glaswolle. Erwähnenswert ist, daß das Ätzkali schon nach wenigen Analysen an der Gaseintrittsstelle eine leichte Rosafärbung annimmt, die bei weiterem Gebrauch allmählich fortschreitet. Diese Erscheinung, die auch bei Analysen von reinem Anthracen beobachtet wurde, ist jedoch für die Sauerstoffbestimmung völlig belanglos und wurde nicht näher untersucht.

Anfangs wurde an Stelle von Ätzkali Natronkalk und Phosphorpentoxyd auf Bimsstein¹⁰⁾ verwendet, wobei gute Resultate erhalten wurden. Merk-

¹⁰⁾ M. Schütze, Ztschr. analyt. Chem. 118, 252 [1939].

würdigerweise aber trat bei der Analyse von 4 mg reinem Anthracen stets ein Blindwert von 0.04 — 0.05 ccm Thiosulfatverbrauch auf, der bei Verwendung von Kaliumhydroxyd vollkommen verschwand, so daß keine Spur von Blindwert mehr beobachtet wurde.

Oxydationsrohr und Absorptionsrohr (Abbild. 3) sind aus Jenaer Geräteglas hergestellt.

Das Oxydationsrohr wird mit feinkörnigem, bei 180° im Vakuum getrocknetem Jodpentoxyd gefüllt. Das im Handel erhältliche Jodsäureanhydrid, granuliert zur Rauchgasanalyse, eignet sich sehr gut, wenn man die groben Körner zerkleinert und das hierbei entstehende feine Pulver entfernt, so daß der Gasstrom keine allzu starke Bremsung erfährt. Die richtige Korngröße entspricht etwa der von Mohnkörnern. Vor dem Einfüllen des Jodpentoxyds bringt man einen Quarzwollepfropfen an die Kapillare, um ein Verlegen derselben zu verhindern. Die Länge der Jodpentoxydschicht beträgt 13 cm. Das an den Schliff heranreichende Ende derselben schließt man sorgfältig mit Quarzwolle ab, so daß ein Herausfallen vermieden wird.

Die elektrisch geheizte Hohlgranate wird so aufgestellt, daß sich für das Oxydations- und Absorptionsrohr die aus Abbild. 4 ersichtliche Lage ergibt. Danach befindet sich das Oxydationsrohr bis auf ein kurzes Stück der Kapillare sowie das mit Schliff versehene Ende des Absorptionsrohres in der Hohlgranate, deren innerer Cylinder zur Aufnahme des Schliffes etwas erweitert ist. Die Temperatur des siedenden Eisessigs genügt allen Anforderungen.

Nach erfolgter Aufstellung der Apparatur leitet man bei eingestellter Umkehrspülung einen mäßigen Stickstoffstrom durch das Reaktionsrohr, setzt die Heizung in Gang und reguliert auf die vorgeschriebenen Temperaturen ein. Unter gleichzeitigem Anheizen des leeren Reaktionsrohrteiles durch den beweglichen Brenner erfolgt die quantitative Entfernung von Luft und Feuchtigkeit aus der Apparatur. Haben einige Liter Stickstoff die voll angeheizte Apparatur passiert, dann überzeugt man sich durch einen Versuch ohne Substanz, ob noch ein Blindwert vorhanden ist. Gegebenenfalls muß die Spülung so lange fortgesetzt werden, bis im blinden Versuch auf Zugabe von Stärkelösung keine Blaufärbung mehr auftritt. Die Eichung des Blasenzählers geschieht mit Hilfe einer angeschlossenen Mariotteschen Flasche¹¹⁾.

4) Die Ausführung der Analyse.

Die normale Substanz-Einwaage für die Mikro-Sauerstoffbestimmung beträgt 3—4 mg. Bei sehr hohem Sauerstoffgehalt muß die Einwaage entsprechend kleiner gewählt werden, so daß bei der Titration eine Bürettenfüllung ausreicht. Bei äußerst niedrigem Sauerstoffgehalt ist es dagegen notwendig, die Einwaage so groß zu nehmen, daß ein genau meßbarer Effekt erzielt wird. In den meisten derartigen Fällen genügen 20—30 mg.

Bei der Einwägung von Flüssigkeiten wird in der bei der Mikroanalyse nach Pregl¹²⁾ üblichen Weise verfahren, wobei zur Austreibung der Substanz aus der Kapillare allenfalls eine kleine Menge einer sauerstoff-freien¹³⁾ Substanz

¹¹⁾ Pregl-Roth, l. c., S. 38.

¹²⁾ Pregl-Roth, l. c., S. 62.

¹³⁾ M. Schütze, l. c., S. 256.

verwendet werden kann. Die Einführung in das Reaktionsrohr geschieht in einem langen, die ganze Kapillare fassenden Pt-Schiffchen.

Zu Beginn der Analyse stellt man den Stickstoffstrom mit Hilfe des Feineinstellventils und Blasen Zählers auf eine Geschwindigkeit von 8—12 ccm je Min. ein. Dann schaltet man die Umkehrspülung ein und entfernt die mit einer Spiralfeder festgehaltene Verschlusskappe vom Reaktionsrohr. Nun führt man das Pt-Schiffchen mit der Substanz ein und schiebt dasselbe mit einem Glasstab etwa 9 cm vor den elektrischen Ofen. Dann setzt man die Verschlusskappe wieder auf und läßt die Gegenstromspülung 5 Min. bei derselben Stromgeschwindigkeit laufen. Diese Zeit genügt vollauf, allen eingedrungenen Luftsauerstoff quantitativ zu entfernen. Falls andere Umstände es erfordern, kann die Stromgeschwindigkeit zur Entlüftung unbedenklich bis auf das Dreifache gesteigert werden. Nach Ablauf der Spülzeit schließt man den Hahn an der Verschlusskappe und schaltet um, so daß der Stickstoffstrom durch den Ansatz in das Reaktionsrohr eintretend, seinen Weg durch das Kaliumhydroxyd- und Oxydationsrohr nimmt. Nun schließt man das innen mit 20-proz. Natronlauge benetzte Absorptionsrohr an, nachdem man dessen Schliff-tubus mit Watte sorgfältig trocken gewischt hat. Gleich darauf wird der bewegliche Brenner in Betrieb gesetzt, dessen automatische Fortbewegung so eingestellt ist, daß er die 13 cm lange Strecke zum Ofen hin in 15 Min. zurücklegt. Bald nach der Zersetzung der Substanz werden im Oxydationsrohr dichte Joddämpfe sichtbar, die sich im Absorptionsrohr niederschlagen.

Während dieser Zeit macht man die Einwaage für die nächste Analyse und bereitet zur Titration vor. Hierzu bringt man in ein weites Reagensglas 10 ccm einer 10-proz. Kaliumacetat-Eisessiglösung und versetzt mit 10 Tropfen Brom. In ein 200 ccm fassendes Erlenmeyerkölbchen pipettiert man 10 ccm einer 20-proz. wäbr. Natriumacetatlösung⁴⁾.

Nach erfolgtem Ablauf dreht man den beweglichen Brenner ab und läßt den Stickstoffstrom zur sicheren Ausspülung noch 5 Min. weiterlaufen. Sodann wird das Absorptionsrohr abgenommen und der Inhalt, um Jodverluste zu vermeiden, unverzüglich mit destilliertem Wasser in die bereitgestellte Brom-Eisessiglösung gespült. Es läßt sich dies leicht bewerkstelligen, wenn man das Absorptionsrohr unmittelbar nach der Abnahme in das weite Reagensglas mit der Brom-Eisessiglösung stellt, aus einer Spritzflasche mit Wasser bis an den Schliff auffüllt und ausfließen läßt, was durch Herausheben des Rohres aus der Lösung beschleunigt werden kann. Man wiederholt diese Spülung 1—2-mal und spritzt das Absorptionsrohr zum Schluß auch außen gut ab, worauf es für die nächste Analyse ohne weiteres verwendet werden kann. Den Inhalt des weiten Reagensglases bringt man nach dem Umschwenken in das Erlenmeyerkölbchen zur Natriumacetatlösung, läßt aus einer Pipette etwa 15 Tropfen reine 98—100-proz. Ameisensäure längs der Glaswandung zufließen und schüttelt um. Nach einer Wartezeit von 4—5 Min., während welcher man bereits zur nächsten Analyse vorbereiten kann, versetzt man die Lösung mit 2 ccm 2-n. Schwefelsäure und fügt eine Messerspitze krystallisiertes Jodkalium (etwa 0.3 g) hinzu. Dann schwenkt man vorsichtig um und titriert, unmittelbar nachdem sich das letzte Jodkalikryställchen aufgelöst hat, rasch bis zu schwacher Gelbfärbung. Nach Zugabe von 5—6 Tropfen Stärkelösung titriert man wie üblich auf farblos.

Inzwischen hat sich der zur Aufnahme des Substanzschiffchens bestimmte Teil des Reaktionsrohres so weit abgekühlt, daß man mit der nächsten Analyse beginnen kann.

Bei leichtflüchtigen und Krystalllösungsmittel enthaltenden Substanzen nimmt der trockne Stickstoffstrom während der 5 Min. dauernden Entlüftung des Reaktionsrohres so viel von der Substanz-Einwaage mit sich fort, daß unter Umständen beträchtlich zu tiefe Werte erhalten werden. Sehr deutlich konnte dies bei der Analyse von Oxalsäure mit 2 Mol. Krystallwasser beobachtet werden. Die Bestimmung des Sauerstoffgehaltes solcher Substanzen läßt sich jedoch mit der sonstigen Genauigkeit durchführen, wenn das Reaktionsrohr während der Entlüftungsdauer an der Stelle, wo sich die Substanz befindet, mit Kohlensäureeis gekühlt wird. Bei Körpern, die Krystalllösungsmittel enthalten, kommt man zu demselben Ziel, wenn man die in das Pt-Schiffchen eingewogene Substanz mit einem Tropfen reinen Paraffinöls überschichtet.

Bei der Analyse von Natriumbenzoat bemerkt man, daß das Reaktionsrohr an der Stelle über dem Substanzschiffchen angegriffen wird; bei sulfonsauren Alkalisalzen ist dies infolge Sulfidbildung nicht der Fall. Bringt man den Rückstand von letzteren an die Luft, dann tritt häufig Verpuffung unter Feuererscheinung ein. Damit konnten die Beobachtungen von Schütze bestätigt werden.

Die Kontrolle der Apparatur erfolgt am besten durch einen Blindversuch; hierbei darf ebensowenig ein Blindwert auftreten als beim Versuch mit den reinen Reagenzien.

Wichtig ist die dauernde Überwachung der Temperatur des Reaktionsrohrofens⁵⁾, da ein Unterschreiten der erforderlichen Mindesttemperatur, u. U. durch einen Schaden an der Heizung, naturgemäß zu tiefe Werte zur Folge hat. (Vergl. Tafel 1.)

Die automatische Fortbewegung des beweglichen Brenners eignet sich für die Sauerstoffbestimmung besonders gut, weil die Zersetzung der Substanz im Stickstoffstrom nicht so plötzlich und heftig vor sich geht, wie dies manchmal bei der Verbrennung im Sauerstoffstrom der Fall ist. Ein zweites Durchglühen des Reaktionsrohres hat sich als unnötig herausgestellt¹⁴⁾.

Von Zeit zu Zeit ist es zweckmäßig, die von den Analysesubstanzen zurückgebliebene Kohle im vorderen Teile des Reaktionsrohres zu entfernen¹⁵⁾. Dies läßt sich mühelos und ohne Auseinandernehmen der Apparatur in der Weise vornehmen, daß man bei kaltem Ofen mittels einer an die Verschlusskappe angeschlossenen Mariotteschen Flasche einen Luftstrom durch das Reaktionsrohr saugt und die entsprechenden Stellen anheizt.

Bei Verwendung von außergewöhnlich großen Einwaagen (100 mg) kommt es allmählich zu einem Verlegen der Kohleschicht durch den aus den Substanzen abgeschiedenen Kohlenstoff. Bei Einwaagen von 3—4 mg ist dies nie beobachtet worden.

¹⁴⁾ Vergl. W. Zimmermann, l. c. 259.

¹⁵⁾ M. Schütze, l. c., S. 249.

5. Ergebnisse.

In Tafel 2 sind die Versuchsergebnisse für eine Reihe reiner bekannter Substanzen verschiedener Zusammensetzung angeführt, die sich bei der Erprobung der Methode hinsichtlich ihres Anwendungsbereiches ergeben haben.

Tafel 2.

Substanz	mg Einwaage	cm n_{50} - Thiosulfat	% Sauerstoff		
			gef.	ber.	Differenz
1) Cholesterin	5.062	1.60	4.23	4.14	+0.09
	4.495	1.43	4.24		+0.10
2) 1.5-Dichlor-anthrachinon	4.441	3.87	11.62	11.55	+0.07
3) Acetanilid	4.320	3.87	11.94	11.85	+0.09
4) Benzil	4.405	5.08	15.37	15.23	+0.14
5) Anthrachinon	4.347	5.05	15.49	15.38	+0.11
6) Phenacetin	4.688	6.33	18.00	17.87	+0.13
7) Isatin	4.295	7.07	21.94	21.76	+0.18
8) Natriumbenzoat	4.694	7.87	22.35	22.22	+0.13
	3.565	5.90	22.06		-0.16
9) <i>m</i> -Nitranilin	4.150	7.27	23.35	23.18	+0.17
10) <i>o</i> -Nitrotoluol	4.362 a	7.57	23.13	23.34	-0.21
11) Trichlordinitrobenzol	3.685	6.49	23.48	23.58	-0.10
	3.315	5.89	23.68		+0.10
	4.091	7.24	23.59		+0.01
12) Benzoesäure	4.317	8.54	26.37	26.22	+0.15
13) Harnstoff	4.427	8.80	26.50	26.65	-0.15
	4.165	8.36	26.76		+0.11
14) Sulfanilsäure	4.393	9.16	27.79	27.73	+0.06
15) Silbernitrat	4.147	8.78	28.22	28.26	-0.03
16) Vanillin	3.195	7.57	31.58	31.57	0.01
17) <i>p</i> -Nitranilin-sulfons. Na.	3.215	8.08	33.50	33.32	+0.18
	3.378	8.48	33.46		+0.14
18) <i>p</i> -Oxybenzoesäure	3.204	8.37	34.82	34.77	+0.05
19) Kaliumsulfat	3.179 d	8.75	36.69	36.73	-0.04
20) <i>p</i> -Nitranilin-sulfons. Na, 1 H ₂ O	3.148 b	8.81	37.31	37.19	+0.12
21) 1.3-Dinitro-benzol	2.710	7.77	38.22	38.08	+0.14
	2.657	7.57	37.98		-0.10
22) Kaliumchlorat	2.848	8.37	39.18	39.17	+0.01
23) Methylpikrylnitrosamin	2.600	8.05	41.27	41.31	-0.04
24) Ammonsulfat	2.557	9.32	48.59	48.43	+0.16
	2.200	7.98	48.35		-0.08
25) Rchrzucker	2.381	9.19	51.45	51.45	—
	2.091	8.09	51.57		+0.12
26) Oxalsäure	1.751 c	10.01	76.20	76.16	+0.04
	1.503 b	8.57	76.01		-0.15

a = Ohne Kühlung

b = Mit Kohlensäureeis gekühlt

c = Mit Paraffinöl überschichtet

d = Mit Kohlepulver überschichtet.

Aus der Tafel geht hervor, daß die Bestimmung des Sauerstoffes mit den von uns ausgearbeiteten apparativen Änderungen bei Mikroausführung blind-

wertfrei gelingt, gleichgültig, ob es sich um stickstoff-, halogen- und schwefelhaltige Substanzen in fester Form oder um Flüssigkeiten handelt. Die Menge und Bindungsart des Sauerstoffes sind für die Bestimmung völlig bedeutungslos.

Die Analyse von sulfonsauren Natriumsalzen bot bisher auch uns keine Schwierigkeiten. Wie ein Versuch zeigte, gelingt es auch, den Sauerstoffgehalt von Kaliumsulfat zu bestimmen, wenn das fein pulverisierte Salz im Substanzschiffchen mit einer gewogenen Menge Kohlepulver¹⁰⁾ (Rußkohle) von bekanntem Sauerstoffgehalt überschichtet wird, der dann vom Resultat abgezogen wird. Bei Natriumbenzoat wurden ohne weiteres Sauerstoffwerte erhalten, die sich in den normalen Fehlergrenzen halten. Orthoborsäure geht unter den bei der Analyse gegebenen Bedingungen in das Anhydrid über, wobei die Hälfte des vorhandenen Sauerstoffes in Form von Wasser abgespalten wird. Dementsprechend wurde bei der Analyse auch nur die Hälfte des theoretischen Sauerstoffgehaltes von Orthoborsäure gefunden. Der Versuch ergab 38,83% O zum berechneten Werte von 38,81% O. Die Reduktion des Borsäureanhydrids erfolgt erst bei viel höherer Temperatur.

Die Eignung der Methode zur Bestimmung von kleinsten Sauerstoffmengen wurde durch Analysen sauerstoff-freier Substanzen und Gemischen solcher mit sauerstoffhaltigen Körpern festgestellt. Die Versuche wurden mit 4—100 mg Substanz, bzw. Gemisch ausgeführt, wobei jeweils dieselbe Größenordnung gewählt wurde. Die Ergebnisse sind in Tafel 3 zusammengestellt.

Bei Einwaagen von 4—5 mg besonders gereinigten Anthracens konnte, wie im blinden Versuch, kein Effekt mehr beobachtet werden. Der Versuch mit dem Anthracen-Anthrachinongemisch zeigt, daß zur Bestimmung eines Sauerstoffgehaltes von 0,77% eine Substanzmenge von 5 mg ausreichend ist.

Bei Einwaagen von 35—100 mg Anthracen wurde ein Sauerstoffgehalt von 0,026—0,028% erhalten. Die Analysen des Gemisches Anthracen-Isatin mit einem ber. Sauerstoffgehalt von 0,148% ergaben bei Einwaagen derselben Größenordnung Werte von 0,148—0,155% Sauerstoff, wenn der bei Anthracen erhaltene Wert in Abzug gebracht wurde. Die Versuche mit der Lösung von Hydrochinondimethyläther in Paraffinöl führten zu ähnlichen Ergebnissen.

Die hier beschriebene Methode zur mikroanalytischen Bestimmung des Sauerstoffes ist im organisch-analytischen Laboratorium der I.-G.-Farbenindustrie A.-G., Leverkusen, seit Beginn 1939 in Verwendung. Während dieser Zeit sind damit zahlreiche Analysen von sauerstoffhaltigen Substanzen und Spurenbestimmungen durchgeführt worden, die gezeigt haben, daß die vorliegende Mikro-Sauerstoffbestimmung den übrigen Methoden der Mikroelementaranalyse in mancher Hinsicht überlegen ist. Der Hauptvorteil besteht darin, daß Fehlerquellen und Schwierigkeiten von der Art, wie sie etwa bei der Mikro-CH-Bestimmung im Bleisuperoxyd oder in der Inkonzanz der Absorptionsapparate vorliegen, nicht vorhanden sind. Dies bedeutet im Zusammenhang mit der vollständigen Beseitigung des Blind-

¹⁰⁾ Vergl. M. Schütze, l. c., S. 257.

wertes eine wesentliche Erhöhung der Zuverlässigkeit und Genauigkeit der Analysenresultate, die nur selten mehr als 0.1% von der Theorie abweichen. Die Instandhaltung und Bedienung der Apparatur sowie die Ausführung

Tafel 3.

Substanz	mg Einwaage	ccm n/60- Thiosulfat	% Sauerstoff		
			gef.	ber.	gef. *)
Anthracen	4.017	..	—	—	—
	4.904	—	—	—	—
Gemisch:					
Anthracen + Anthrachinon ...	5.075	0.31	0.81	0.77	—
	5.022	0.30	0.79	—	—
Anthracen	35.740	0.07	0.026	—	—
Gemisch:					
Anthracen + Isatin	33.900	0.46	0.181	0.148	0.155
Anthracen	65.190	0.14	0.028	—	—
Gemisch:					
Anthracen + Isatin	64.330	0.85	0.176	0.148	0.148
Anthracen	100.43	0.20	0.026	—	—
Gemisch:					
Anthracen + Isatin	101.51	1.34	0.176	0.148	0.150
Paraffinöl	49.52	0.09	0.024	—	—
Lösung v. Hydrochinondimethyl- äther in Paraffinöl	77.690	0.55	0.094	0.063	0.070
Lösung v. Hydrochinondimethyl- äther in Paraffinöl	101.540	0.68	0.089	0.063	0.065

*) Unter Berücksichtigung der bei Anthracen bzw. Paraffinöl erhaltenen Werte. Vergl. S. 403.

der Analyse selbst gestalten sich aus demselben Grunde außerordentlich leicht und einfach. Von besonderem Vorteil sind die maßanalytische Ausführung und die Möglichkeit einer quantitativen Bestimmung in 30 Minuten.

Zusammenfassung.

Das Verfahren von M. Schütze zur direkten Bestimmung des Sauerstoffes wurde durch verfeinerte Arbeitsweise und apparative Änderungen nach neuen Gesichtspunkten, wie jodometrische Bestimmung des gebildeten Kohlenoxydes, Umkehrspülung des Verbrennungrohres und Vorreinigung des Stickstoffes zu einer den Abzug einer Blindwertkorrektur nicht mehr erfordernden mikroanalytischen Methode entwickelt.

Es wird gezeigt, daß die beschriebene Arbeitsweise zur Bestimmung des Sauerstoffes in sauerstoffhaltigen Substanzen und insbesondere zur quantitativen Ermittlung von Spuren dieses Elementes vorzüglich geeignet ist.