

5.2.

Tabelle 10.

| D_{5d} | D_5 | C_{5v} | C_{5i} | C_5 | C_{2h} | C_2 | C_s | C_1 |
|----------|-------|----------|----------|-------|-------------|---------|------------|---------|
| A_{1g} | A_1 | A_1 | A_g | A | A_g | A | A' | A_g |
| A_{1u} | A_1 | A_2 | A_u | A | A_u | A | A'' | A_u |
| A_{2g} | A_2 | A_2 | A_g | A | B_u | B | A'' | A_g |
| A_{2u} | A_2 | A_1 | A_u | A | B_g | B | A' | A_u |
| E_{1g} | E_1 | E_1 | E_{1g} | E_1 | $A_g + B_g$ | $A + B$ | $A' + A''$ | $2 A_g$ |
| E_{1u} | E_1 | E_1 | E_{1u} | E_1 | $A_u + B_g$ | $A + B$ | $A' + A''$ | $2 A_u$ |
| E_{2g} | E_2 | E_2 | E_{2g} | E_2 | $A_g + B_u$ | $A + B$ | $A' + A''$ | $2 A_g$ |
| E_{2u} | E_2 | E_2 | E_{2u} | E_2 | $A_u + B_g$ | $A + B$ | $A' + A''$ | $2 A_u$ |

Wir danken dem *Schweizerischen Nationalfonds* für die Unterstützung dieser Arbeit (Projekt 201).

SUMMARY.

To simplify the calculation of group theoretical features of vibrational spectra of molecules with the symmetry D_{5d} , tables and formulas have been given for a complete system of irreducible real representations and the complete system of irreducible characters. Furthermore the irreducible components of compositions of irreducible representations have been calculated, since the compositions represent the symmetry of excited vibrational levels. Explicite formulas for the determination of the number of normal vibrations of each species, the symmetry types of the components of the electric dipole moment and the electric polarizability tensor are given. To correlate the vibrational spectra of D_{5d} molecules and their isotopic derivatives tables connecting the symmetry species of D_{5d} and the subgroups of D_{5d} are collected.

Organisch-chemisches Laboratorium
der Eidg. Techn. Hochschule Zürich.

75. Über eine Methode zur gleichzeitigen mikroanalytischen Bestimmung des C-, H- und N-Gehaltes organischer Verbindungen mit einer Einwage.

(Vorläufige Mitteilung)

von **W. Schöniger**.

(11. II. 56.)

Für eine gleichzeitige C-, H- und N-Bestimmung in organischen Substanzen kommt eine Kombination der beiden bisher gebräuchlichen Verfahren (CH-Bestimmung gravimetrisch nach *Pregl*, N-Bestimmung gasvolumetrisch nach *Dumas-Pregl*) nicht in Frage,

wohl aber schien das Prinzip der manometrischen C-Bestimmung, wie es von einigen Autoren¹⁾²⁾ vor allem für die C-Bestimmung in mit ^{14}C markierten organischen Verbindungen angegeben wird, hierfür geeignet. Es wurden daher Versuche unternommen, eine solche Methode zu entwickeln.

Die Arbeitsweise des hier kurz beschriebenen Verfahrens beruht auf folgendem Prinzip: Die organische Substanz wird in einem geschlossenen, auf mind. 10^{-2} mm Hg evakuierten System so verbrannt, dass ausschliesslich CO_2 , H_2O und N_2 entstehen. Kohlenstoffdioxid und Wasser werden fraktioniert ausgefroren, der verbleibende Restdruck entspricht dem Stickstoffgehalt der Substanz. Nach Abpumpen des Stickstoffs wird der CO_2 -Druck und anschliessend der H_2O -Druck gemessen, worauf man aus diesen Werten die Prozentzahlen für C, H und N bestimmt.

Die Substanz wird in ein Quarz- bzw. Porzellanschiffchen eingewogen, dieses in eine Quarzkapsel, die satt in den leeren Teil des Verbrennungsrohres passt, gegeben, mit gepulvertem Kupferoxyd überschichtet und die Kapsel in das Verbrennungsrohr eingeführt. Die Rohrfüllung besteht aus drahtförmigem Kupferoxyd, Silber, Nickel, Silber und Kupferoxyd. Nachdem der Apparat mittels einer Ölpumpe unter 10^{-2} mm Hg evakuiert ist, werden die beiden Ausfrierfallen mit flüssiger Luft, bzw. mit Trockeneis/Aceton gekühlt. Die Apparatur wird nun gegen die Vakuumpumpe hin geschlossen und der Druck im Manometer abgelesen (Null-Wert). Jetzt wird die Verbrennung in ca. 5 bis 6 Min. bei $900\text{--}1000^\circ\text{C}$ durchgeführt und anschliessend 15 Min. gewartet. Sobald sich der Manometerstand nicht mehr ändert, liest man den Druck ab. Die Differenz aus dieser Ablesung und dem Null-Wert entspricht dem Stickstoffgehalt. Der Stickstoff wird abgepumpt, das System wiederum gegen die Pumpe hin geschlossen und ein zwischen den beiden Ausfrierfallen befindlicher Dreiweghahn so gestellt, dass nur die mit flüssiger Luft gekühlte Ausfrierfalle, die das CO_2 enthält, mit dem Manometer und einem Zusatzvolumen verbunden ist. Man entfernt das *Dewar*-Gefäss und erwärmt die Ausfrierfalle mit Wasser von Zimmertemperatur. Nach Erreichen eines konstanten Druckes liest man diesen ab. Die Differenz zum Null-Wert entspricht der Menge CO_2 und somit dem C-Gehalt. Eine entsprechende Operation wird zuletzt mit der das Wasser enthaltenden Ausfrierfalle durchgeführt und so der H-Gehalt ermittelt.

Die Apparatur muss empirisch geeicht werden. Dies geschieht z. B. durch Ausführung mehrerer Verbrennungen von Azobenzol. Aus den gefundenen Drucken werden die Manometersteighöhen für 1 mg C, 1 mg H und 1 mg N berechnet. Falls es nicht möglich ist, die Raumtemperatur auf ca. 10° konstant zu halten, müssen die abgelesenen Werte nach den Gasgesetzen korrigiert werden. Bei der zur Zeit in Betrieb befindlichen Versuchsanordnung entsprechen: 1 mg C 75 mm, 1 mg H 440 mm und 1 mg N 77 mm Steighöhe im Manometer. Die Ablesung erfolgt mittels Nonius auf Zehntelmillimeter. Eine vollständige Analyse ist in ungefähr 30 Min. beendet.

Dieses Verfahren ermöglicht also die Bestimmung des Prozentgehaltes an C, H und N mit einer einzigen Einwaage und bedeutet deshalb eine erhebliche Zeit- und Arbeitersparung ohne Einbusse an Genauigkeit, wie aus den am Schluss angeführten Beispielen hervorgeht. Besonders interessant erscheint aber noch eine weitere Möglichkeit, die sich mit dieser Versuchsanordnung eröffnet, nämlich die

¹⁾ R. C. Anderson, Y. Delabarre & A. A. Bothner-By, Anal. Chemistry **24**, 1298 (1952).

²⁾ D. R. Christman, N. E. Day, P. R. Hansell & R. C. Anderson, Anal. Chemistry **27**, 1935 (1955).

Bestimmung des Atomzahlverhältnisses C:H:N ohne gewichtsmässig bestimmte Einwage: Das C-H-N-Verhältnis einer organischen Substanz kann berechnet werden, auch wenn man die Menge an zu analysierender Substanz nicht kennt, sofern man — wie hier — alle drei Werte mit ein und derselben Substanzmenge bestimmen kann.

Zu diesem Zweck werden die in der oben beschriebenen Weise bestimmten Milligramme C, H und N in der üblichen Weise durch die zugehörigen Atomgewichte dividiert. Man kann nun diese Quotienten entweder auf $N = 1$ beziehen — in den meisten Fällen werden stets weniger Stickstoffatome als Kohlenstoff- oder Wasserstoffatome in der Molekel sein —, wozu man sie durch den zum Stickstoff gehörigen Quotienten dividiert, oder auf einen ganzzahligen Kohlenstoffwert berechnen, indem man sie durch den Kohlenstoffquotienten dividiert und mit der betreffenden ganzen Zahl multipliziert.

Zum Schluss sollen noch einige, nach dem neuen Verfahren bestimmte Werte angeführt werden. Eine genaue Beschreibung der Methode wird später veröffentlicht werden.

Mit bekannter Einwage:

| | | | |
|-----------------------|--------------|--------|----------|
| <i>Azobenzol:</i> | Ber. C 79,08 | H 5,54 | N 15,38% |
| Einwage 4,164 mg | Gef. „ 79,02 | „ 5,52 | „ 15,64% |
| Einwage 3,971 mg | Gef. „ 79,00 | „ 5,48 | „ 15,40% |
| <i>Acetanilid:</i> | Ber. C 71,09 | H 6,71 | N 10,36% |
| Einwage 4,128 mg | Gef. „ 71,17 | „ 6,73 | „ 10,26% |
| Einwage 3,883 mg | Gef. „ 71,34 | „ 6,68 | „ 10,24% |
| <i>Isatin:</i> | Ber. C 65,30 | H 3,43 | N 9,52% |
| Einwage 3,783 mg | Gef. „ 64,89 | „ 3,44 | „ 9,29% |
| Einwage 3,533 mg | Gef. „ 65,60 | „ 3,48 | „ 9,44% |
| <i>Picrolonsäure:</i> | Ber. C 45,46 | H 3,05 | N 21,21% |
| Einwage 3,782 mg | Gef. „ 45,19 | „ 3,13 | „ 20,93% |
| Einwage 3,555 mg | Gef. „ 45,77 | „ 3,06 | „ 21,04% |

Ohne gewichtsmässig festgelegte Einwage:

| | | | |
|----------------------------------|------------------------|--------------------|--------------------|
| <i>Acetanilid</i> , ca. 4 mg: | Ber. C ₈ | H ₉ | N |
| auf $N = 1$ bezogen | Gef. C _{8,09} | H _{9,19} | N ₁ |
| <i>Picrolonsäure</i> , ca. 3 mg: | Ber. C ₁₀ | H ₈ | N ₄ |
| auf $C = 1$ bezogen | Gef. C ₁ | H _{0,818} | N _{0,412} |
| mit 10 multipliziert | Gef. C ₁₀ | H _{8,18} | N _{4,12} |

Herrn Dr. J. Rutschmann sei auch an dieser Stelle für anregende Diskussionen und wertvolle Vorschläge herzlich gedankt.

Zusammenfassung.

Es wurde eine mikroanalytische, manometrische Methode ausgearbeitet, um mit einer Einwage gleichzeitig den C-, H- und N-Gehalt einer organischen Verbindung zu bestimmen. Nach der gleichen Methode kann man auch ohne gewichtsmässig bestimmte Einwage das Atomverhältnis C:H:N ermitteln.

Pharmazeutisch-chemisches Laboratorium
SANDOZ (Leitung Prof. Dr. A. Stoll),
Basel.