Elementaranalyse durch Reduction.*)

Von

Henri Cretier.

Die gegenwärtig übliche Methode der Elementaranalyse organischer Körper hat den Nachtheil, dass sie eine directe Bestimmung des Sauerstoffes nicht zulässt. Es hat daher nicht an Versuchen gefehlt, ein Verfahren zur directen Bestimmung des Sauerstoffes ausfindig zu machen.**)

Dieselbe Absicht leitete auch mich, und wenn das Verfahren, welches ich als das Resultat meiner Versuche im Folgenden mittheile, auch den Namen einer Elementaranalyse noch nicht verdienen mag, so hoffe ich doch, dass es als Sauerstoffbestimmung einigen Werth haben wird.

Ich führe zunächst in möglichst gedrängter Kürze die wenigen Sätze an, von welchen ich bei meiner Arbeit ausging.

Alle organischen, nur aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff zusammengesetzten Körper sind in höherer Temperatur entweder flüchtig oder liefern unter Hinterlassung von Kohlenstoff dampfförmige Zersetzungsprodukte, nämlich Wasser, Kohlensäure, Kohlenoxyd, Methylwasserstoff und Wasserstoff.

Leitet man diese Gase nun über eine gewogene Menge eines Körpers, der denselben allen Sauerstoff entzieht, und bestimmt man dann entweder die Gewichtszunahme dieses Körpers oder die unoxydirt gebliebene Quantität desselben, so ergibt sich daraus der Sauerstoffgehalt der dem Versuche unterworfenen Substanz.

Fängt man die ihres Sauerstoffgehaltes beraubten Gase, welche nun nur noch aus Wasserstoff und Methylwasserstoff bestehen, über Quecksilber auf und ermittelt entweder durch eudiometrische Analyse oder durch Berechnung aus dem Volum und Gewicht (welche beiden Grössen

*) Aus dem Holländischen übersetzt von der Redaction.

**) Vergleiche z. B. diese Zeitschrift 5, 141; 6, 136 und 7, 272, sowie R. Fresenius, Anleitung zur quantitativen chemischen Analyse 5. Aufl., p. 585.

Fresenius, Zeitschrift. XIII. Jahrgang.

leicht zu bestimmen sind) den Gehalt an Wasserstoff und an Methylnwasserstoff, so ergibt sich der Wasserstoffgehalt der analysirten organischen Substanz.

Wägt man endlich die hinterbliebene Kohle und addirt dazu die im Methylnwasserstoffgase enthaltene Menge von Kohlenstoff, so hat man auch eine Bestimmung des Kohlenstoffes.

Um die praktische Ausführung der eben angedeuteten Idee zu ermöglichen, galt es zunächst ein geeignetes Reductionsmittel zu finden. Gleichsam von selbst waren die Metalle indicirt. Die schweren Metalle, deren Oxyde leicht durch Kohlenstoff reducirt werden, konnten natürlich hierbei nicht in Betracht kommen, sondern nur die Alkali- oder Erd-Alkalimetalle. Die Schwierigkeit, die erstgenannten vor Oxydation zu bewahren und ihre Flüchtigkeit liess sie als unbrauchbar erscheinen. Was die Erd-Alkalimetalle betrifft, so sind nicht alle gleich geeignet, gleich billig, gleich leicht zu erhalten; das Magnesium empfahl sich am meisten, weshalb ich auf dieses meine Aufmerksamkeit richtete.

Directe Versuche erwiesen, dass Kohlensäure und Wasserdampf beim Durchleiten durch eine Röhre, in welcher sich glühendes Magnesium befand, vollständig reducirt wurden im Sinne folgender Gleichungen:

Kohlenoxyd wurde nur theilweise nach der Formel $\text{CO} + \text{Mg} = \text{MgO} + \text{C}$ zerlegt; ein Theil wurde bei sauerstoffreichen Körpern stets als Gas aufgefangen.

Bezüglich der organischen Substanzen ergab sich, dass, wenn die Zersetzungsprodukte derselben in sehr langsamem Strome über glühendes Magnesium geleitet werden, hinter der Stelle, wo das Metall liegt, keine Kohle abgesetzt wird und nur gasförmige Produkte auftreten. Das erhaltene Gas war fast geruchlos und brannte mit im Sonnenlichte unsichtbarer Flamme.

Bei diesen Versuchen ergab sich, dass das Magnesium das Glas unter Bildung von Magnesia und Silicium-Magnesium angreift. Es musste deshalb darauf Bedacht genommen werden, das Magnesium nicht direct mit dem Glase in Contact zu bringen, sondern es auf einer geeigneten Unterlage in die Glasröhre einzuführen. Es zeigte sich ferner, dass Magnesium eher verflüchtigt wird als es schmilzt. Nie habe ich das Metall bei der Hitze eines Gasofens geschmolzen gefunden, wohl aber gesehen, dass auch die obere Wand der Röhre an der Stelle, wo sich das

glühende Magnesium befand, angegriffen wurde. Die Flüchtigkeit war jedoch nicht so gross, dass eine Stelle, welche nur einen Centimeter vom glühenden Magnesium entfernt war, angegriffen wurde.

Die Verwendung eines Platinschiffchens oder eines röhrenförmig gebogenen Kupferbleches als Unterlage für das Magnesium lieferten schlechte Resultate, ebensowenig erwiesen sich Silber oder Aluminium als brauchbar. Sehr geeignet ist dagegen Eisen; am zweckmässigsten verwendet man stählerne Uhrfedern, in Ermangelung derselben Blech.

Ich muss nun zunächst angeben, welche Apparate und Operationen zur Ausführung einer Analyse erforderlich sind.

Man wählt Röhren von schwer schmelzbarem Glase aus, welche eine lichte Weite von 7—9^{mm} haben, gibt denselben eine Länge von 21—23 Centimetern, so dass sie auf die Wagschale gebracht und gewogen werden können. Das eine Ende wird zugeschmolzen und mehr oder weniger retortenförmig umgebogen, wenn man Flüssigkeiten oder flüchtige feste Körper untersucht. Für solche Körper, welche zwar schmelzen, sich aber nicht gleichmässig zersetzen, sondern eine theerartige Masse bilden, ist ein einfach zugeschmolzenes Rohr vortheilhafter. Aus solchen theerartigen Massen entwickeln sich nämlich, wenn sie sich in einem retortenförmigen Ansatz der Röhre befinden, oft plötzlich relativ grosse Mengen von Gas, wodurch ein Misslingen der Operation herbeigeführt wird; fliessen dagegen diese theerartigen Massen langsam auseinander, wie es in einer einfach zugeschmolzenen Röhre der Fall ist, so erfolgt die Zersetzung langsam und gleichmässig.

Die reine, auf's sorgfältigste getrocknete Röhre wird mit einem Korke verschlossen. Man glüht nun einen 7—8 Centimeter langen Streifen des Uhrfederstahls von genügender Breite aus, wodurch demselben seine Elasticität benommen wird, biegt ihn röhrenförmig zusammen, so dass er zur Aufnahme des Magnesiums geeignet erscheint und bringt ihn in die Röhre. Nun bestimmt man das Gewicht (a) der Röhre sammt Uhrfederstahl und Kork, bringt dann je nach Umständen mittelst einer Pipette oder einer Trichterröhre die Substanz (etwa 0,5 Grm.) auf den Boden der Röhre und wägt wieder. Die Differenz (b) ist das Gewicht der Substanz. Hierauf schüttet man aus einer Proberöhre, in welcher man das sorgfältig getrocknete Magnesium*) aufbewahrt, eine genügende Menge

*) Das Magnesium wird zweckmässig in Pulverform angewandt, in einer Atmosphäre von trockenem Wasserstoff im Luftbade getrocknet und dann in wohlverschlossenen, gut getrockneten Reagensröhrchen aufbewahrt.

desselben (etwa 0,8 Grm.) auf die erwähnte Uhrfederstahlröhre, biegt letztere noch etwas weiter zusammen, so dass die Ränder derselben etwas übereinander greifen, bringt sie sammt dem Magnesium in die Röhre und wägt zum dritten Male, wodurch man das Bruttogewicht (c) des Magnesiums erfährt. Da das Magnesium nie ganz chemisch rein ist, so muss man seinen wahren Gehalt bestimmen. Dies geschieht am besten in der Weise, dass man eine gewogene Menge desselben in einem Gasentwickelungsgefäss in verdünnter Schwefelsäure auflöst, die Menge des erhaltenen Wasserstoffes misst und daraus den Gehalt des Magnesiums berechnet.

Die Röhre wird nun in den Verbrennungssofen gebracht und mit einem durchbohrten Kork verschlossen, welcher eine Glasröhre trägt, die vermittelst eines kleinen Stückes Kautschukschlauch mit dem zum Aufsammeln der gasförmigen Verbrennungsprodukte dienenden Gefässe verbunden wird. Als Gefäss zum Aufsammeln der Gase dient eine gewöhnliche Aspiratorflasche, d. h. eine Glasflasche, welche in der Nähe des Bodens einen Tubulus besitzt. Die Mündung der Flasche ist mit einem einfach durchbohrten Stopfen verschlossen, welcher eine Glasröhre trägt, die vermittelst eines Kautschukschlauches mit der Verbrennungsröhre in oben angegebener Weise verbunden werden kann. In den am Boden befindlichen Tubulus ist vermittelst eines gut schliessenden Stopfens eine rechtwinkelig gebogene Glasröhre eingesetzt, die, wenn nach oben gerichtet, etwas über die Mündung der Flasche emporragt. Die ganze Flasche wird vorsichtig mit trockenem reinem Quecksilber gefüllt, am besten vermittelst eines Trichterrohres, nachdem man den die Mündung verschliessenden Kork entfernt hat.

Ist der ganze Apparat zusammengesetzt, so prüft man zunächst, ob er vollkommen schliesst, dadurch, dass man die an dem Quecksilbergefäss befindliche rechtwinkelig gebogene Glasröhre etwas senkt; anfangs wird etwas Quecksilber ausfliessen und zwar so lange, bis sich die in der Verbrennungsröhre eingeschlossene Luft auf das dem verminderten Druck entsprechende Volumen ausgedehnt hat; dann muss das Ausfliessen aufhören, wenn der Apparat überall dicht ist.

Nunmehr beginnt man damit, das Magnesium zunächst zum Glühen zu erhitzen, dann schreitet man mit dem Erhitzen der Röhre nach dem Ende zu, wo sich die Substanz befindet, ganz behutsam fort; das Erhitzen der Substanz selbst muss sehr vorsichtig geschehen, damit die Zersetzung nur langsam erfolge. Zweckmässig ist es, unter dem Theile der Röhre, welcher die Substanz enthält, in geeigneter Entfernung ein Stück

Platinblech anzubringen, um mittelst desselben, wenn es wünschenswerth erscheint, die Substanz vor der directen Einwirkung des Feuers zu schützen. Wird die Operation gehörig überwacht und richtig geleitet, so setzt sich in der Glasröhre jenseits der Stelle, wo sich das Magnesium befindet, keine Kohle und noch weniger eine Spur von flüssigen Körpern ab. In dem Maasse, als Gase in die Sammelflasche gelangen, fliesst durch die in den Tubulus derselben eingesetzte Röhre Quecksilber aus, welches man in einem Gefässe auffängt.

Nach beendigter Operation lässt man die Reductionsröhre erkalten, bringt das Quecksilber in dem Sammelgefäss und der an demselben befindlichen Glasröhre durch Nachfüllen in letztere auf gleichen Stand, verschliesst dann den das Sammelgefäss mit der Reductionsröhre verbindenden Kautschukschlauch durch einen Quetschhahn und entfernt die Reductionsröhre. Das im Sammelgefässe enthaltene Gas wird dann mittelst der bekannten Methoden der Gasanalyse auf seinen Gehalt an Wasserstoff, Methylwasserstoff und eventuell Kohlenoxyd untersucht. Es ergibt sich hierbei direct der Gehalt der untersuchten Substanz an Wasserstoff.

Die Reductionsröhre wird mit dem zuvor mitgewogenen Kork verschlossen, aussen gereinigt und gewogen. Das jetzt ermittelte Gewicht nennen wir d.

Der Inhalt der Reductionsröhre wird in ein Gasentwickelungsgefäss gebracht, mit einer genügenden Menge verdünnter Schwefelsäure übergossen, der entwickelte Wasserstoff aufgesammelt und aus dessen Volum der unoxydirt gebliebene Antheil (e) des Magnesiums und somit der in dem organischen Körper enthaltene Sauerstoff (g) ermittelt.*) Hat man unter den aufgefangenen Gasen Kohlenoxyd gefunden, so ist die der ermittelten Quantität Kohlenoxyd entsprechende Menge Sauerstoff natürlich noch zu dem in eben angegebener Weise bestimmten Sauerstoff hinzuzuzählen.

Die Menge des in der Reductionsröhre zurückgebliebenen Kohlenstoffes (h) ergibt sich, wenn man von dem Gewichte der Röhre nach beendigter Operation (d) das Gewicht der Röhre sammt dem Uhrfeder-

*) Eigentlich erfährt man so die Menge des in dem organischen Körper enthaltenen Sauerstoffes plus dem Sauerstoff der in dem Reductionsröhre enthaltenen Luft. Da man das Volum der Reductionsröhre jedoch leicht bestimmen kann, so lässt sich die nöthige Correction ohne Schwierigkeit anbringen.

stahl (a), des Magnesiums (c) und des gefundenen Sauerstoffes (g) abzieht: $h = d - (a + c + g)$.

Addirt man zu h noch die in den aufgesammelten Gasen gefundene Quantität Kohlenstoff, so ergibt sich der Kohlenstoffgehalt der analysirten Substanz.

Die eben geschilderte Methode der Elementaranalyse durch Reduction ist die Frucht einer grösseren Reihe von Versuchen, die meist ausgeführt wurden ehe die Methode der Analyse genügend festgestellt war und die deshalb fast sämmtlich unbefriedigende Resultate lieferten. Bezüglich dieser Versuche verweise ich auf meine holländische Doctor-Dissertation*), in welcher dieselben (pag. 17 — 34) ausführlich beschrieben sind; hier will ich nur die Resultate einiger mit Rohrzucker und Essigsäure nach der beschriebenen Methode ausgeführten Analysen mittheilen:

1) Rohrzucker:

Berechnet:		Gefunden:			
		I.	II.	III.	IV.
Kohlenstoff	. 42,10	41,34	40,17	39,19	39,72
Wasserstoff	. 6,43	6,32	6,21	6,85	5,89
Sauerstoff	. 51,46	51,48	53,04	51,44	54,19

2) Essigsäure:

Berechnet:		Gefunden:		
		I.	II.	III.
Kohlenstoff	. 40,00	38,84	38,75	39,17
Wasserstoff	. 6,66	6,83	6,93	6,44
Sauerstoff	. 53,33	54,25	54,23	53,79

Diese Resultate sind noch keineswegs der Art, dass sie einen Vergleich mit den nach der gewöhnlichen Methode der Elementaranalyse gewonnenen auszuhalten im Stande wären, und Niemand ist mehr als ich selber von den Mängeln überzeugt, die meiner Arbeit anhaften. Wenn ich es nichtsdestoweniger wage, meine Methode zur Prüfung vorzulegen, so geschieht dies in der Hoffnung, dass Andere mit Hand anlegen werden, um den Keim zu entwickeln, der, wie ich glaube, in derselben liegt.

*) Elementair-Analyse door Reductie. Akademisch Proefschrift door H. Cretier. G^t. Dekker Cz. — Zaandam 1873.