156. Über Mikroelementaranalyse;

von

Ernst Müller und Hertha Willenberg.

(Eingegangen am 3. November 1918.)

Die Unmöglichkeit, gegenwärtig guten Kautschuk zu beschaffen, der ja seither „ein unentbehrliches Material des organischen Mikroanalytikers darstellte“¹⁾, veranlaßte uns, die von F. Pregl angegebene Versuchsanordnung in nicht unwesentlicher Weise abzuändern, wodurch nachstehend aufgeführte Vorteile erzielt werden:

1. Unabhängigkeit von der Beschaffenheit der Gummischläuche, weil nur Glasschliffe verwendet werden,
2. Vereinfachung des Apparates, weil nur im Sauerstoffstrom verbrannt wird,
3. Wegfallen der Gasometer, weil der zur Verbrennung nötige Sauerstoff im Apparat selbst entwickelt wird,
4. Wegfallen des Verbrennungsgestells, weil die Brenner selbst mit sehr einfachen Haltern zum Auflegen der Wärmeschutzdächer versehen werden.

Die Anordnung des Apparates ist aus den Figuren 1 und 2 und aus der Photographie I ersichtlich.

Auf einem auf 3 Kugeln *b* fahrbaren Brett *a* befinden sich 3 Stative *c*, *d* und *e*, von denen das erste den Sauerstoffentwickler *f*, das zweite den Druckregler *g*, *g'* und das dritte den Tropfenzähler *h* und Trockenapparat *i* trägt. Der Sauerstoffentwickler *f* wird durch eine Bandage *k*, der Druckregler *g*, *g'* durch die Bänder *l* und *l'* getragen. Das Niveaugefaß *g* kann zur Regelung des Druckes mittels einer Muffe am Stativ *d* in der Höhe verstellt werden. Das Verbindungsrohr zwischen Tropfenzähler *h* und U-Rohr *i* liegt in einer Gabel *m*.

¹⁾ F. Pregl, Die quantitative organische Mikroanalyse, Verlag J. Springer, Berlin, S. 43, 49.

Der Sauerstoffentwickler besteht aus dem zylindrischen Glasgefäß *f* mit dem Ablasshahn *n*; oben ist seitlich das Gasentbindungsrohr *o* mit dem Hahn *o'* eingeschmolzen, in der Mitte befindet sich der Tubus *p* mit der aufgeschliffenen Kappe *p'*. Durch diese führt das Trichterrohr *q* mit dem Kugeltrichter *q'*, das fast den Boden des Gefäßes berührt. In dem Gefäß *f* steht das Glassieb *r* auf 3 Glasfüßchen.

Der Sauerstoff wird aus Caroscher Säure und Kaliumbichromat entwickelt. Durch den Tubus *p* wird das Bichromat eingefüllt; eine Mischung von 4 ccm 30 prozent. Wasserstoffsuperoxyd und 20 ccm verdünnter Schwefelsäure (1:4) kommt in den Trichter *q'*. Beim Öffnen des Hahnes *o'* fließt die

Photographie I.

Carosche Säure in das Gefäß *f*, wo sie bei der Berührung mit dem Kaliumbichromat lebhaft Sauerstoff entwickelt. Wird der Hahn geschlossen, so drückt der zunächst weiter entstehende Sauerstoff die Wasserstoffsuperoxydlösung in das Trichterrohr, und nach kurzer Zeit hört die Sauerstoffentwicklung auf. Durch Hahn *n* kann die verbrauchte Flüssigkeit abgelassen werden. Hahn *n* und Schliff *pp'* werden mit Metaphosphorsäure geschmiert. Eine Füllung reicht reichlich für 6 Analysen aus. Um die Geschwindigkeit des Sauerstoffstromes gut regulieren zu können, wird die Bohrung des Hahns *o'* mit Baumwolle ausgestopft. Das Gasentbindungsrohr *o* ist durch das Z-Rohr *s* mittels zweier Schliffe mit dem Druckregler *gg'* verbunden. Das innerste Rohr desselben mündet etwa 1 cm unterhalb des Rohres *g'*, so daß die aus dem innersten Rohr austretenden Gasblasen bei jeder Stellung des Zylinders *g*, der

bis über den Ring *l* mit Kalilauge gefüllt ist, auf jeden Fall durch die Kalilauge streichen müssen. An das Rohr *g'* ist oben, ebenfalls mit Schliff die Glasfeder *l* angesetzt, an welche sich Hahn *u*, Tropfenzähler *h* und Trockenrohr *i* anschließen. Die Capillare *v* verbindet U-Rohr *i* mit der Schliffkappe *w*.

Das Verbrennungsrohr 1 Fig. 2 besitzt am einen Ende einen Außenschliff *1a* von 25 mm Länge, der in die Kappe *w* paßt, am anderen, capillar ausgezogenen Ende ist ein Innenschliff *1b* von 18 mm Länge angesetzt. Das Verbrennungsrohr ist mittels Asbest in der Preglschen Granate 2 befestigt. Als Stütze für das Wärmeschutzdach 3 dienen zwei flache Eisenbänder 5, die, wie aus Fig. 2a ersichtlich ist, in einfacher Weise um den Langbrenner 4 gelegt sind. Der Halter 6 für das kurze Wärmeschutzdach 7 ist am Brenner 8 folgendermaßen befestigt: An einem mit Schraube versehenen Ring 9, der auf dem Rohr des Bunsenbrenners 8 verstellbar werden kann, sind zwei schmale Messingbändchen 10 angelötet und in der aus Fig. 2b ersichtlichen Weise gebogen. Am oberen Ende befinden sich zwei u-förmige Rinnen 11 (s. a. Fig. 2c). Die Streben 10 werden der größeren Stabilität halber oben durch einen angelöteten Ring 12 miteinander verbunden. Dach 7 steht in den u-förmigen Rinnen. Beide Dächer 3 und 7 bestehen aus Weißblech, das mit Asbestpapier ausgekleidet wird; oben sind zum Abzug der Verbrennungsgase Löcher eingeschlagen. Zur leichteren Kontrolle der Verbrennung ist in das kleine Dach 7 ein Glimmerfenster 13 eingesetzt.

Die Absorptionsröhrchen 14 und 15 werden durch zu Hahnen ausgebildeten Stöpselschliffe abgeschlossen. Absorptionsrohr 14 besitzt seitlich je ein Rohr mit Außenschliff; Rohr 15 trägt oben ein Ansatzrohr mit Außen-, unten ein solches mit Innenschliff von 15 mm Länge (s. a. Fig. 3). In Ansatzrohr 16 ist das Trockenröhrchen 17 mit Verlängerungsrohr 18 eingeschliften.

Als Halter für die Absorptionsröhrchen dient ein kleines Metallgestell 19, dessen Form aus Fig. 2 und Fig. 2d ersichtlich ist. Mit je einer Feder 20 und 20' werden die Röhrchen mittels der Schrauben 21 und 21' im Gestell festgeklammt. Die winkelförmige Biegung der unteren Traverse ist so angefertigt, daß beim Anziehen der Schraube 21' die Absorptionsröhrchen gegen-

Fig. 3 a.

Fig. 3 b.

Fig. 3 c.

Ansicht von oben.

Ansicht von vorn.

Seitenansicht.
zum U-Rohr d.

Fig. 2 c.

Fig. 2 b.

Fig. 2 d.

Fig. 2 a.

Seitenansicht
von d zu b.

Fig. 1.

Fig. 2.

einander gedrückt und dadurch die unteren Schliffe dichtgehalten werden. Eine mit einer Gabel 23 versehene Verlängerung 22 der oberen Traverse dient als Stütze für das Trockenrohr 17. An Rohr 18 wird, wie schon von F. Pregl angegeben, eine Mariottesche Flasche angeschlossen. Sämtliche Schliffe sind mit kleinen Messingfedern gegen freiwilliges Lüften geschützt. Die Hahnschliffe und der Verbindungsschliff der beiden Absorptionsröhrchen werden mit wenig Lanolin gedichtet, Schliff 16 mit etwas japanischem Wachs.

Die Ausführung der Analyse.

Das Verbrennungsrohr wurde mit F. Pregls Universalfüllung¹⁾ — Bleichromat und Kupferoxyd usw. — beschickt und im Sauerstoffstrom ausgeglüht.

Die Absorptionsröhrchen wurden, wie bei der Makroanalyse üblich, mit gesiebttem Chlorcalcium und Natronkalk gefüllt. Bei der Wägung der Röhrchen, die nach Prégls Vorschrift abgewischt wurden, zeigte es sich, daß erst nach etwa 7 maliger Wiederholung des Abwischens Gewichtskonstanz eintrat. Diese Beobachtung bestätigte sich stets bei Benutzung neuer Absorptionsröhrchen. Ob hier eine Eigenschaft des Kriegsglases vorlag, konnten wir nicht feststellen, weil uns kein geeignetes Glas aus Friedenszeiten zur Verfügung stand. Bei trockenem Wetter trat stets nach 10—15 Minuten Gewichtskonstanz der Röhrchen ein; bei feuchter Luft mußte 20—25 Minuten gewartet werden.

Vor den eigentlichen Probeanalysen wurden einige blinde Versuche gemacht; das Verbrennungsrohr wurde dabei zunächst, um es zu schonen, nur schwach erhitzt. Der Verbindungsschliff der beiden Absorptionsröhrchen wurde so mit Lanolin gefettet, daß nur das dickere Ende des Schliffes von einer Fettschicht umgeben war; dadurch wurde verhindert, daß Spuren von Lanolin in das Röhrchen eintraten. Um sicher zu sein, daß die vom Verbrennungsrohr weggenommenen Absorptionsröhrchen auch nach dem kurzen Öffnen der Hähne — zum Druckausgleich — ganz mit Sauerstoff gefüllt blieben, wurde nach 10 Minuten langem Durchleiten von Sauerstoff,

¹⁾ F. Pregl, a. a. O. S. 25.

wobei das Abflußrohr der Mariotteschen Flasche so gestellt war, daß pro Minute 4 ccm Wasser ausflossen, das Ausflußrohr der Mariotteschen Flasche hochgestellt, so daß ein Überdruck von 8,5 cm Wassersäule im Apparat entstand. Nach etwa 3 Minuten begann das Wasser aus dem hochgestellten Rohre zu tropfen. Nun erst wurden die Hähne der Absorptionsröhrchen geschlossen und diese mit dem Gestell 19 vom Verbrennungsrohr abgenommen und in das Wägezimmer gebracht. Nach 5 Minuten wurde je ein Hahn jedes Absorptionsrohres einen Augenblick geöffnet; dann erst wurden die Röhrchen abgewischt, Spuren von Fett mit etwas Äther auf Baumwolle, die um einen mit Gewinde versehenen Stahldraht gewickelt war, entfernt und nach weiteren 10–15 Minuten gewogen.

Die Zunahme nach dem ersten blinden Versuch betrug beim Chlorcalciumrohr ± 0 , beim Natronkalkrohr + 105 Tausendstel Milligramme. Nach dem zweiten Versuch beim Chlorcalciumrohr ± 0 , beim Natronkalkrohr + 60 Tausendstel Milligramme. Nach dem dritten Versuch beim Chlorcalciumrohr + 3, beim Natronkalkrohr + 8 Tausendstel Milligramme.

An diesen letzten blinden Versuch wurde sofort eine Verbrennung angeschlossen. Zum Einbringen des mit Substanz gefüllten Schiffchens in das Verbrennungsrohr wurde Hahn *u* am Tropfenzähler *h* geschlossen, dann wurde Kappe *w* durch Hin- und Herdrehen gelockert, hierauf das Brett *a* etwa 5 cm nach rechts und alsdann etwa 10 cm zurückgeschoben. Nun konnte das Schiffchen bequem in das Verbrennungsrohr eingeschoben werden. Nach schwachem Einfetten der hinteren Hälfte des Schliffes *1a* wurde das Brett *a* wieder an seine ursprüngliche Stelle geschoben, Kappe *w* fest auf Schliff *1a* gesetzt und mit zwei Federklammern festgehalten.

Die Analysen ergaben wohl annähernde Werte für Kohlenstoff, aber viel zu kleine Wasserstoffwerte.

1. 5,380 mg Acetanilid gaben 14,032 mg CO_2 und 2,250 mg H_2O
2. 4,612 mg Acetanilid gaben 12,020 mg CO_2 und 3,405 mg H_2O

Berechnet für		Gefunden:	
$\text{C}_8\text{H}_9\text{ON}$:		1.	2.
C	71,11	70,69	71,40 %
H	6,66	4,68	5,42 „

Eine einfache Überlegung gibt die Erklärung für diese Tatsache. Bei der Verbrennung, während welcher die Füllung des Verbrennungsrohres auf dunkle Rotglut erhitzt wurde, stieg auch die Temperatur der Absorptionsröhrchen um einige Grade; natürlich erwärmte sich das Chlorcalciumrohr stärker als das Natronkalkrohr. Nimmt man für das Chlorcalciumrohr nur eine Temperaturzunahme von 10° an, so müßte man den Sauerstoff unter 36,7 cm Wasserdruck bringen, um in dem Absorptionsröhrchen ebensoviel Sauerstoff zu haben, als vor der Erwärmung; denn aus der Zustandsgleichung der Gase $p v = \frac{p_0 v_0}{273} T$ ergibt sich, da ja wegen der geringen Ausdehnung des Glases das Volumen des Röhrchens fast unverändert, somit $v = v_0$ bleibt, $p = \frac{p_0}{273} T$. Nimmt man $p_0 = 760$ mm Quecksilbersäule und $T = 273 + t$ und setzt für t die Temperaturerhöhung 10° , so erhält man $p = \frac{760}{273} (273 + 10) = 787$ mm Quecksilber, oder $787 \text{ mm} - 760 \text{ mm} = 27 \text{ mm}$ Quecksilber — entsprechend $27 \times 13,6 = 367 \text{ mm}$ Wassersäule — Druckerhöhung.

Da wir, wie oben angegeben, nur 8,5 cm Überdruck mit der Mariotteschen Flasche erzeugten, so wurde nach Beendigung der Analyse, nach dem Erkalten der Röhrchen, beim Öffnen des Hahns am Chlorcalciumrohr zur Ausgleichung des Druckes etwas Luft eingesaugt, die wegen ihres geringeren spez. Gewichtes die zu kleine Gewichtszunahme des Röhrchens hervorrief.

Zur Vermeidung des durch die Erwärmung der Absorptionsröhrchen bedingten Fehlers gab es zwei Möglichkeiten:

1. Erhöhung des Gasdruckes, oder 2. Abkühlung der Röhrchen.

Um Undichtigkeiten des Apparates zu vermeiden, wählten wir den zweiten Weg. Die Absorptionsröhrchen wurden mit etwas dünnem Flanell umwickelt, der mittels der Federn 20 und 20' festgehalten wurde; der Flanell ward mit kaltem Wasser benetzt. Nach Beendigung der Analyse wurde zunächst der obere Hahn des Natronkalkrohres geschlossen und dann der obere Hahn des Chlorcalciumrohres; hierauf wurden die Absorptionsapparate sowohl vom Verbrennungsrohr, wie vom Chlorcalcium-

rohr 17 gelöst und noch auf dem Gestell 19 in das Wägezimmer gebracht. Dort wurde der zur Kühlung angebrachte Flanell abgenommen und die Röhrchen nach dem Abtrocknen 5 Minuten liegen gelassen. Dann wurde der obere Hahn des Natronkalkrohres kurz geöffnet, um den Überdruck an Sauerstoff auszugleichen; und endlich wurden nach dem Schließen auch der unteren Hähne die Absorptionsröhrchen auseinander genommen, wie üblich abgewischt und gewogen.

Die Probeanalysen ergaben nun sofort stimmende Werte.

- 1 a. 4,544 mg Acetanilid gaben 11,840 mg CO_2 und 2,681 mg H_2O .
 b. 3,556 mg Acetanilid gaben 9,219 mg CO_2 und 2,024 mg H_2O .

Berechnet für $\text{C}_8\text{H}_9\text{ON}$:

Gefunden:

C	71,11	a) 71,05	b) 70,89 %
H	6,66	6,60	6,37 „

Der Versuch, das Einfetten des Verbindungsschliffes der beiden Absorptionsröhrchen zu unterlassen, zeigte, daß es unbedingt nötig ist, die Schliffe mit Fett zu dichten.

- 1 c. 4,795 mg Acetanilid gaben 12,490 mg CO_2 und 2,830 mg H_2O .

Berechnet für $\text{C}_8\text{H}_9\text{ON}$:

Gefunden:

C	71,11	69,45 %
H	6,66	6,60 „

Die nachstehend angeführten weiteren Probeanalysen, bei denen wir z. T. sehr geringe Substanzmengen anwandten, wurden innerhalb zweier Tage ausgeführt:

- 2 a. 4,734 mg Monophenylharnstoff gaben 10,630 mg CO_2 und 2,500 mg H_2O .

- b. 5,719 mg Monophenylharnstoff gaben 12,934 mg CO_2 und 2,917 mg H_2O .

Berechnet für $\text{C}_7\text{H}_9\text{ON}_2$:

Gefunden:

C	61,70	a) 61,76	b) 61,78 %
H	5,91	5,92	5,72 „

- 3 a. 4,503 mg Antipyrin gaben 11,625 mg CO_2 und 2,560 mg H_2O .

- b. 5,630 mg Antipyrin gaben 14,500 mg CO_2 und 3,200 mg H_2O .

Berechnet für $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{ON}_2$:

Gefunden:

C	70,17	a) 70,40	b) 70,26 %
H	6,43	6,27	6,35 „

4. 1,542 mg p-Bromnitrobenzol gaben 2,015 mg CO_2 u. 0,338 mg H_2O .

Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2\text{Br}$:

Gefunden:

C	35,63	35,64 %
H	2,00	2,40 „

42 Müller u. Willenberg: Mikroelementaranalyse.

5. 4,290 mg Dibrombenzol gaben 4,799 mg CO_2 und 0,765 mg H_2O

Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}_2$:		Gefunden:
C	30,52	30,51 %
H	1,71	1,99 „

6. 1,832 mg Nitroguanidin gaben 0,785 mg CO_2 und 0,640 mg H_2O .

Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_2$:		Gefunden:
C	11,54	11,69 %
H	3,84	3,90 „

7. 2,357 mg Phtalimid gaben 5,655 mg CO_2 und 0,750 mg H_2O .

Berechnet für $\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_2\text{N}$:		Gefunden:
C	65,27	65,45 %
H	3,43	3,55 „

8. 5,737 mg Toluol gaben 19,201 mg CO_2 und 4,504 mg H_2O .

Berechnet für C_7H_8 :		Gefunden:
C	91,31	91,32 %
H	8,69	8,73 „

9. 5,630 mg Benzol gaben 19,125 mg CO_2 und 4,050 mg H_2O .

Berechnet für C_6H_6 :		Gefunden:
C	92,66	92,69 %
H	7,73	8,01 „

10. 3,890 mg Hexahydrotoluolgaben 12,220 mg CO_2 und 4,938 mg H_2O .

Berechnet für C_7H_{14} :		Gefunden:
C	85,72	85,68 %
H	14,28	14,20 „

Die Füllung der Absorptionsröhrchen reicht bei den sehr kohlenstoffreichen Verbindungen, die verbrannt wurden, für acht Analysen aus. Zum Zusammensetzen der Röhrchen und zum Verbinden derselben mit dem Verbrennungsrohr und der Mariotteschen Flasche werden nur ca. 20—30 Sekunden gebraucht.

Die guten Analysenresultate zeigten, daß sämtliche Schiffe vorzüglich dicht hielten, und man konnte erwarten, daß denselben ohne Gefahr für das gute Ergebnis der Analyse beträchtliche Gasüberdrucke zugemutet werden durften. Darin lag die Möglichkeit, den Verbrennungsapparat weiter zu vereinfachen. Bei der neuen Anordnung (s. Fig. 3, 3a und 3b und Photographie II) wurde auf die Benutzung der Mariotteschen Flasche — die bei Verwendung von Kautschukschläuchen

unbedingt nötig ist¹⁾ — verzichtet. Zur Kontrolle des Ganges der Verbrennung dient der kleine Blasenähler *h* Fig. 3 am Ende des Apparates. Der Druckregler konnte ebenfalls entbehrt werden, weil der Sauerstoffstrom ausgezeichnet zu regulieren war mittels des Hahnes *b* Fig. 3b, dessen Bohrung mit Baumwolle ausgestopft wurde. Endlich konnte noch das fahrbare Brett *a* Fig. 1 wegfallen, weil die Zufuhr des Sauerstoffs durch ein Rohr geschah, das direkt hinter dem Schliff *g* Fig. 3 und 3b in das Verbrennungsrohr eingeschmolzen war und dessen Ende im Hohlraum der aufgeschliffenen Kappe *f*

Photographie II.

mündete. Um das Schiffchen in das Verbrennungsrohr einzuführen, brauchte nur die Kappe *f* entfernt zu werden. Die übrige Anordnung ist aus den Figuren 3, 3a und 3b zu ersehen: *a* (Fig. 3b) ist der Sauerstoffentwickler; *b* der Regulierungshahn; *c* ein Tropfenzähler und *d* das Trocken-U-Rohr. Da wir nur halogenfreie Substanzen zu analysieren haben, zu deren Verbrennung die gewöhnliche Kupferoxydfüllung genügt, ließen wir unser Verbrennungsrohr aus Quarzglas anfertigen²⁾; es verbiegt sich nicht beim Erhitzen, wie die Glasröhren, und das Kupferoxyd kann ohne Verwendung eines besonderen Drahtröllchens direkt angeheizt werden. Zur bequemen Re-

¹⁾ A. a. O. S. 47, 50.

²⁾ Firma W. C. Heraeus, Hanau.

Heidelberg, Ende Oktober 1918.