

Die Kohlenstoff-Wasserstoffbestimmung nach F. Pregl.¹⁾

Die Bestimmung ist für Analysen von zwei bis sechs Milligramm Substanz ausgearbeitet. Die Verkleinerung der Apparatur wird am besten durch das Verbrennungsrohr zum Ausdruck gebracht, welches bei einer Länge von 50 bis 60 cm ein Lumen von 0,7 cm aufweist. Das Verbrennungsrohr weicht von den Röhren der Makroanalyse insoferne ab, als es nur an der Mündung mittels eines Kautschukstopfens verschlossen wird, während das den Absorptionsapparaten zugewandte Ende schnabelförmig ausgezogen ist und im Durchmesser an die Ansatzröhrchen der Absorptionsapparate paßt.

Prinzipiell neu ist die Anwendung der Gase (Sauerstoff und Luft) unter geringem Druck. Im Schnabelstück der Verbrennungsröhre befindet sich ein festgestopfter Asbestpfropf, sogenannter Bremspfropf, welcher dem durchziehenden Gase einen Widerstand entgegensetzt, wodurch es zu einem kleinen Überdruck der Gase im Verbrennungsrohr kommt. Dieser Überdruck wird vor dem Eintritt des Gases in das Verbrennungsrohr mit einem Druckregler gemessen bzw. eingestellt. Der Druckregler besteht aus einer einseitig geschlossenen zylindrischen Röhre, welche in Wasser taucht. Das Gas nimmt seinen Weg durch die Röhre. Steht das Gas unter Druck, wird das Wasser aus dem Zylinder gedrängt, bis schließlich das Gas selbst durch die untere Öffnung entweicht. Je tiefer der Zylinder in das Wasser eintaucht, bzw. je höher die durch das Gas verdrängte Flüssigkeitssäule ist, umso größer ist der Druck. Durch die Anwendung des Gasüberdruckes im Verbrennungsrohr wird der quantitative Verlauf der Verbrennung bzw. Oxydation unterstützt.

Die Geschwindigkeit des durchziehenden Gases ist nicht beliebig; sie wurde von F. Pregl mit 4 ccm pro Minute als günstigste Gasgeschwindigkeit festgelegt und wird mit Hilfe einer kleinen Waschflasche (Blasenzähler) gemessen.

Die Rohrfüllung besteht (vom Schnabel beginnend) aus dem Bremspfropf, einer Schicht Bleidioxid, einer Schicht feinen Silberdrahtes und schließlich der eigentlichen Oxydationsfüllung, einem Gemisch von drahtförmigen Kupferoxyd und pulvrigem Bleichromat. Diese Rohrfüllung, von Pregl als „Universalfüllung“ bezeichnet, ist so gedacht, daß die Oxydationsschicht durch die gleichzeitige Anwesenheit von Bleichromat die Schwefelgase zurückhält, das Silber Halogenverbindungen aufnimmt und

¹⁾ F. Pregl, l. c.

das Bleidioxyd für die Aufnahme von Stickoxydgasen vorbehalten bleibt.

Durch die Verwendung des Bleidioxydes, welches sehr stark Wasser adsorbiert und bei bestimmten Temperaturen einen bestimmten Wassergehalt beibehält, mußte ein eigener Apparat geschaffen werden, welcher diesen Teil der Rohrfüllung temperaturkonstant hält. Es ist dies die „Hohlgranate“, ein geschlossener hohler Metallmantel, der über das Verbrennungsrohr geschoben wird und mit einem Kühlrohr versehen ist. Der Mantel ist teilweise mit einer höher siedenden Flüssigkeit, z. B. Cymol, Anilin, Dekalin, oder einer Petroleumfraktion gefüllt, welche durch eine kleine Flamme im Sieden erhalten wird. In die Granate ist ein verschiebbarer Kupferbügel eingelassen, welcher auf das benachbarte Ansatzröhrchen des Chlorkalziumrohres die Wärme überträgt und die Kondensation von Wasser verhindert.

Die von Pregl geschaffenen Absorptionsapparate sind stabförmig, damit sie leicht gereinigt und bequem gewogen werden können. Die Apparate haben keinen Hahnverschluß; der Abschluß nach außen erfolgt durch kapillare Verengungen der Ansatzröhrchen. Diese Apparate bedingen zwei weitere Erfordernisse: Da sie offen gewogen werden, muß nach vollendeter Verbrennung im Sauerstoffstrom die ganze Apparatur mit Luft ausgespült werden. Es sind daher zwei Gasometer erforderlich, desgleichen zwei Druckregler. Durch die kapillaren Verengungen wird ferner dem Gasstrom ein Widerstand entgegengesetzt, der an den Verbindungsstellen zur Auswirkung kommt. Um die Inanspruchnahme der Verbindungsschläuche zu vermeiden, wird an die Absorptionsapparate eine Mariottesche Flasche angeschlossen. Der Hebel der Mariotteschen Flasche wird soweit gesenkt, daß die durch die Kapillaren hervorgerufenen Widerstände wieder aufgehoben werden.

Die Kohlenstoff-Wasserstoffbestimmung nach Pregl bringt somit eine Reihe neuer Einrichtungen: Bremspfropf, Druckregler, geeichter Blasenähler, Hohlgranate, offene Absorptionsapparate, zwei Gasometer und die Mariottesche Flasche. Außer diesen Apparaten erfordert die Methodik noch Messung der Gasgeschwindigkeit, Berücksichtigung der Reinheit der Gase, (Fehlerquellen durch Schläuche und so weiter), welche bei der makroanalytischen Bestimmung vernachlässigt werden können.

Durch die Apparatur Pregls wurde zum erstenmal der Beweis erbracht, daß es möglich ist, in Substanzmengen von 2 bis 3 mg den Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt quantitativ einwandfrei zu bestimmen. Alle Fortschritte in der Mikro-Kohlenstoff-Wasserstoff-

bestimmung bauen sich auf die Grundlage der Preglschen Apparatur und der mit ihr gemachten Erfahrung auf.

Die Durchführung der Kohlenstoff-Wasserstoffbestimmung nach Pregl erfordert viel Erfahrung, Sorgfalt und Erziehung in analytischer Hinsicht, gibt jedoch sehr gute Resultate, wenn die Apparatur neu in Betrieb gesetzt und ständig benützt wird. Die Nachteile der Apparatur kommen zur Geltung, sobald diese längere Zeit unbenützt gestanden ist. Dann zeigt sich, daß gutfunktionierende Apparaturen wieder Blindwerte ergeben, das heißt, bei Analysen ohne Substanz unzulässige Gewichtszunahmen der Absorptionsapparate aufweisen. Man prüft oft mehrere Tage die Apparatur, sucht nach der Fehlerquelle und erhält schließlich brauchbare Blindwerte ohne die eigentliche Fehlerquelle aufgefunden zu haben. Ob die Apparatur dann weiters für Analysen von halogen-, stickstoff- und schwefelhaltigen Substanzen brauchbar ist, kann nur durch die Analyse reiner Testsubstanzen festgestellt werden; es kommt vor, daß trotz zufriedenstellender Blindwerte dies nicht zutrifft.

Die Ursache dieser Erscheinungen ist durch das Verhalten des Bleidioxides bedingt. Bleidioxid ist nicht nur befähigt die sauren Gase der Stickstoff-, Halogen- und Schwefeloxydationsprodukte aufzunehmen, es absorbiert auch quantitativ Joddämpfe und nimmt bei Zimmertemperatur Kohlensäure, Feuchtigkeit und organische Substanzdämpfe auf. Von diesen Eigenschaften ist die Aufnahme von Kohlensäure bei Zimmertemperatur von größter Bedeutung. Durch Erhitzen des Präparates wird die Kohlensäure wieder abgegeben; bei Anwendung der Hohlgranate (180 Grad C) dauert es oft einige Tage. Zum völligen Verschwinden der Blindwerte scheint es nie zu kommen. Werden bei einer Verbrennung saure Gase durch das Bleidioxid aufgenommen, und dies erfolgt quantitativ schon durch ganz geringe Mengen Bleidioxid, so können dadurch größere Mengen gebundenes Kohlendioxid in Freiheit gesetzt werden und die Analyse von Stickstoff-, Halogen- oder Schwefelverbindungen ergibt zu hohe Kohlenstoffwerte, obwohl der Blindversuch den Anforderungen entspricht.

Wie früher erwähnt, fallen diese Störungen bei frisch beschickten Apparaturen, die späterhin ständig in Betrieb gehalten werden, fort. Dem Bleidioxid sind infolge der kurzen Arbeitspausen, während welcher das Präparat überdies unter Druck der gereinigten Luft steht, keine Möglichkeit gegeben, Verunreinigungen durch Adsorption aufzunehmen. Erst die Erschöpfung des Präparates nach einer Reihe von Analysen kann neuerlich Störungen hervorrufen. Der Eintritt teilweiser Erschöpfung des

Bleidioxydes läßt sich nur durch Fehlanalysen reiner Testsubstanzen feststellen.

Da die Mikro-Kohlenstoff-Wasserstoffapparatur oft nur fallweise, nach längeren Pausen in Betrieb gesetzt wird, ergeben sich in vielen Fällen Schwierigkeiten bei der Durchführung der Bestimmungen. Das langwierige Arbeiten an der Apparatur, um diese in Ordnung zu bringen, vor allem aber die Unsicherheit der Analysenresultate bei Apparaturen, die nur zeitweise benützt werden, lassen sich nur durch eine Rohrfüllung umgehen, bei welcher das Bleidioxyd leicht ausgetauscht und zweckentsprechend vorbehandelt werden kann. Die Durchführung dieser Bedingung, welche von einer weiteren weitgehenden Abänderung der Apparatur begleitet ist, wird im folgenden Abschnitt besprochen.

Die Preglsche Mikro-Kohlenstoff-Wasserstoffbestimmung ist außer der Originaldarstellung in seinem Lehrbuche „Die quantitative organische Mikroanalyse“ bereits in einer Reihe von Hand- und Laboratoriumsbüchern vollständig wiedergegeben worden. Aus diesem Grunde wird von einer nochmaligen ausführlichen Wiedergabe der Methode Abstand genommen.

Eine Reihe bemerkenswerter Abänderungen der Preglschen Originalmethodik ist in C. Weygands Buch „Quantitative analytische Mikromethoden der organischen Chemie in vergleichender Darstellung“ (Akademische Verlagsgesellschaft Leipzig, 1931) in ausführlicher Weise wiedergegeben.

Vereinfachte Apparatur zur Kohlenstoff-Wasserstoffbestimmung nach A. Friedrich.¹⁾

Die vereinfachte Apparatur stellt in allen Punkten die logische Weiterentwicklung der Preglschen Apparatur dar. Für das verlässliche Funktionieren derselben waren folgende Punkte maßgebend:

1. Die fixe Rohrfüllung entfällt, an ihre Stelle tritt ein Platinkontakt. Zur Verbrennung von Stickstoff-, Halogen- oder Schwefelverbindungen wird das Bleidioxyd in zwei Schiffchen vorgelegt und unmittelbar vor einer Reihe aufeinanderfolgender Bestimmungen durch Erhitzen gereinigt. Der Bremspfropf als sehr zweckdienliche Einrichtung wird beibehalten. Sämtliche

¹⁾ Über die quantitative mikroanalytische Bestimmung des Kohlenstoffes und Wasserstoffes. Mikrochemie 10, 329 (1931).