

# Über die Anwendung mikrochemischer Methoden bei der Bestimmung kleinster Mengen chemischer Stoffe (»Spurensuche« nach Emich).

Von **R. Lucas** und **Fr. Grassner**.

Aus der analytischen Abteilung des Forschungslaboratoriums Oppau der I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft, Ludwigshafen am Rhein.

(Eingelangt am 15. Februar 1930.)

In dem Vorwort der zweiten Auflage seines Lehrbuches der Mikrochemie hat **FRIEDRICH EMICH** das Wort „Spurensuche“ geprägt, um damit die Ermittlung kleinster Mengen von Stoffen, die mit großen Mengen anderer Substanzen vermischt oder verbunden sind, zu kennzeichnen. Dieses Gebiet erscheint ihm in mancherlei Hinsicht außerordentlich wichtig; schließlich schlägt er vor, die mikrochemischen Methoden noch weiter auszubauen und sich deren Hilfe bei der Spurensuche in weitgehendem Maße zu bedienen. Wenn nun auch nicht in Abrede zu stellen ist, daß es auch vor dem eigentlichen Bekanntwerden der Methoden der Mikrochemie eine Reihe guter Verfahren zur quantitativen Bestimmung kleinster Mengen chemischer Stoffe gab — es sei hier daran erinnert, daß bereits 1836 der englische Chemiker **MARSH** seinen Apparat und sein Verfahren beschrieb, um „kleinste Mengen von Arsen von den Substanzen zu scheiden, womit es gemischt ist“ — so wurde doch in früherer Zeit der quantitativen Spurensuche nur in besonderen praktisch sich hervordrängenden Fällen Aufmerksamkeit geschenkt; in der Regel begnügte man sich damit, bei der Analyse anzugeben, daß der betreffende Stoff (sofern man ihn überhaupt fand) in sogenannten Spuren anwesend sei. Die Lage änderte sich, als allmählich erkannt und gefunden wurde, welche bedeutsame

Rolle bei chemischen Prozessen oft kleinste Mengen von chemischen Stoffen spielen können; es dürfte genügen, wenn wir hier auf die Begriffe Enzymförderer oder Katalysatorgifte hinweisen. Diese zunehmende Erkenntnis von der oft großen Bedeutung kleinster Mengen chemischer Stoffe hat nun wesentlich dazu beigetragen, daß auch die Methodik zu deren quantitativen Erfassung bedeutend ausgebaut wurde; heute steht dieses Sondergebiet der analytischen Chemie auf einer beachtenswerten Höhe, und nicht zuletzt hat an dieser Entwicklung die Mikrochemie mit ihrem Altmeister EMICH großen Anteil gehabt. So besitzen wir heute ausgezeichnete physikalische wie chemische Feinmethoden, um kleinste Mengen chemischer Stoffe, die in großen Mengen anderer Substanzen enthalten sind, recht exakt zu bestimmen.

Auch in die Untersuchungslaboratorien der chemischen Industrie haben diese Feinmethoden, sowohl in Form der eigentlichen Mikroanalyse, also der Analyse kleinster Substanzmengen, als auch in Form der Spurensuche längst Eingang gefunden<sup>1)</sup> und sind dort schlechthin nicht mehr zu entbehren. Insbesondere die qualitative und quantitative Spurensuche (die Ermittlung der sogenannten „Verunreinigungen“) gehört dort zu den täglich wiederkehrenden Arbeitsaufgaben; um einige Beispiele kurz anzuführen: Kontaktgase, Flüssigkeiten u. ä. sind oft auf ihren Gehalt an Spuren von Stoffen, welche katalytische Reaktionen ungünstig beeinflussen, zu untersuchen, oder manche Produkte sind erst dann handelsfähig, wenn sie bestimmte Verunreinigungen nicht oder doch nur in Mengen, die eine bestimmte Grenze nicht überschreiten dürfen, enthalten usw. Welchen Nutzen in dieser Richtung gerade die Technik von mikrochemischen Methoden haben kann, hat unlängst FEIGL in seinem Vortrag<sup>2)</sup> über Mikrochemie und Materialprüfung dargelegt. Offensichtlich sind es besonders z w e i V o r t e i l e, welche man bei der quantitativen Spurensuche durch die Verwendung von

<sup>1)</sup> Vergl. dazu u. a.:

R. STREBINGER u. L. RADLBERGER, Oesterr. Chemik.-Ztg., **22**, 67 (1919).

A. BENEDETTI-PICHLER, Ztschr. analyt. Chem., **61**, 305 (1922); **62**, 321 (1923).

A. MEIXNER u. F. KRÖCKER, Mikrochemie, **V**, 120 (1927).

<sup>2)</sup> Tagung d. Dtsch. u. Österr. Verb. f. Materialprüfungen d. Technik; vergl. Mikrochemie, **VII**, 399 (1929).

Mikromethoden erreichen kann: Zeitgewinn und Erhöhung der Genauigkeit. Man kann von verhältnismäßig kleinen Einwaagen ausgehen und die schließlich erhaltenen, oft minimalen Mengen des Reaktionsproduktes auf mikroanalytischem Wege sehr exakt bestimmen.

Bereits in einer früheren, in dieser Zeitschrift erschienen Arbeit<sup>3)</sup> haben wir über die Anwendung der Mikroanalyse bei chemisch-technischen Untersuchungen berichtet; damals wurden in der Hauptsache unsere Erfahrungen mit der eigentlichen Mikroanalyse, also der Analyse kleinster Substanzmengen, und einige Anwendungsgebiete derselben beschrieben. Im folgenden sei nun einiges über die Verwendung von Mikromethoden bei der quantitativen Spurensuche an Hand einiger Beispiele aus unserer Praxis kurz mitgeteilt.

## A. Ermittlung von Metallspuren.

### 1. Bestimmung von Kupferspuren in chemischen Stoffen.

Es bereitet keine Schwierigkeiten, in chemischen Stoffen Kupfermengen bis herab zu etwa  $\frac{1}{10000}$  %, entsprechend einem Verhältnis von 1 : 1,000,000, nach der von PREGL angegebenen mikroelektroanalytischen Methode zu bestimmen. Wir haben in unserer früheren Abhandlung (loc. cit.) die Ermittlung von Kupferspuren, die z. B. in Ammonkarbonat, Harnstoff, Formaldehyd u. ä. eventuell enthalten sein können, nach diesem Verfahren kurz erwähnt. Man geht von etwa 100 g der Stoffe aus, verascht sie in passender Weise und bestimmt in der salpetersauren<sup>4)</sup> Lösung der Asche das Kupfer mikroelektroanalytisch in der PREGL'schen Apparatur. An Stelle der Veraschung benützen wir neuerdings auch folgende Methode: Man löst 100 g der Stoffe in 500 ccm Wasser, gibt etwa 10 mg Blei als Acetat hinzu und leitet in die zum Sieden erhitzte Lösung bis zum Erkalten Schwefelwasserstoff ein und fällt auf diese Weise an dem sich abscheidenden Bleisulfid die Kupferspuren mit aus. In dem abfiltrierten Niederschlag wird dann das Kupfer, wie oben beschrieben, bestimmt.

In manchen Fällen ist die Ermittlung noch weit kleinerer Kup-

<sup>3)</sup> R. LUCAS u. FR. GRASSNER, Mikrochemie, **VI**, 116 (1928).

<sup>4)</sup> BENEDETTI-FICHLER, Ztschr. analyt. Chem., **62**, 321 (1923).

fermengen erforderlich. Will man z. B. in reinsten Phosphaten, Sulfaten usw., die für bestimmte Zwecke benützt werden sollen, deren Kupfergehalt bestimmen, so muß ein Verfahren angewandt werden, das bei 100 g Einwaage noch 0,1 Gamma Kupfer (entsprechend 1 : 1 Milliarde) wenigstens schätzungsweise zu erfassen gestattet. Zu diesem Zweck wird das Kupfer nach entsprechender Isolierung an sehr kleiner Kathodenoberfläche abgeschieden und dann durch Mikrokristallfällung als Kaliumkupferbleinitrit ermittelt.

Man fällt<sup>5)</sup> aus 100 g des betreffenden Salzes, in 500 ccm Wasser gelöst, das Kupfer als Sulfid an Bleisulfid (s. ob.) und saugt den Niederschlag sofort durch ein Halbmikrofiltrertiegel aus Porzellan ab. Nach dem Waschen mit Schwefelwasserstoffwasser wird der Niederschlag in Salpetersäure gelöst, die Lösung durch ein Glasfiltrerröhrchen filtriert und auf etwa 1 ccm eingengt. Die Flüssigkeit wird dann in ein Mikroeagensglas überspült, so daß ihr Volumen schließlich etwa 2 ccm beträgt. In das Gläschen<sup>6)</sup> taucht ein etwa 5 cm langes Glasröhrchen ein, das unten eine Platinspirale aus 0,1 mm starkem Platindraht trägt und als Anode dient; als Kathode wird ein 0,1 mm starkes Platindrahtstück benützt, welches

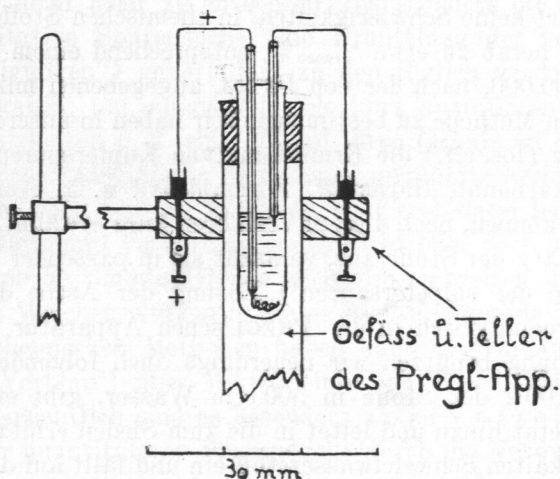


Abb. 1.

ebenfalls in ein Glasröhrchen so eingeschmolzen ist, daß etwa 1 mm des Drahtes herausragt. Die ganze Anordnung ist in die PREGL-Apparatur zur Kupferbestimmung eingebaut (s. Abb. 1).

<sup>5)</sup> N. Versuchen v. F. BERNDT im hiesigen Laboratorium.

<sup>6)</sup> Vgl. auch W. NEUMANN, Ztschr. f. Elektrochem., 13, 751 (1907).

Man scheidet nun das Kupfer, gegebenenfalls nach Zugabe von einem Tropfen etwa normaler Salpetersäure, bei zirka 2 Volt Spannung in etwa zwei Stunden an der Kathode ab, löst dann den Kathodenbelag in einem Tröpfchen (zirka  $0,1 \text{ mm}^3$ ) konzentrierter Salpetersäure auf einem Objektträger und dampft die erhaltene Kupferlösung vorsichtig zur Trockene ein. Zu dem Rückstand gibt man etwa  $0,1 \text{ mm}^3$  einer zirka 0,1%igen Bleiacetatlösung und dampft erneut ab. Nach Zugabe der gleichen Menge Nitritlösung (gleiche Teile gesättigter Kaliumnitritlösung und mit Ammonacetat gesättigter 50%iger Essigsäure) entstehen beim Vorhandensein von Kupfer die typischen Würfel des Tripelnitrits, deren Menge mit Vergleichspräparaten von bestimmtem Kupfergehalt geschätzt wird.

0,1 Gamma Kupfer lassen sich nach unseren Versuchen auf diese Weise noch ermitteln; selbstverständlich gehen Blindversuche parallel mit den Hauptversuchen.

Die Abb. 2 und 3 zeigen 5, bzw. 1 Gamma Kupfer, als Kaliumkupferbleinitrit isoliert, in etwa 100facher Vergrößerung.

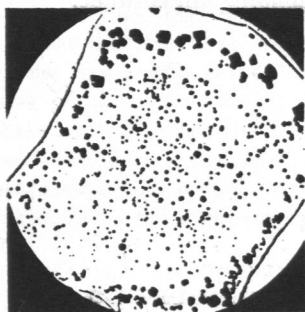


Abb. 2.

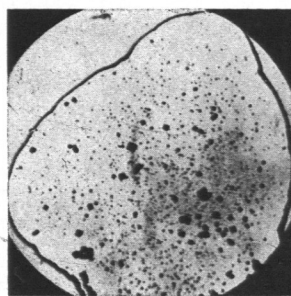


Abb. 3.

## 2. Die Ermittlung kleinster Mengen von Blei.

Für manche chemischen Produkte ist ein bestimmter Reinheitsgrad in der Form vorgeschrieben, daß oft eine Höchstgrenze für die betreffende Verunreinigung angegeben wird. So muß z. B. Salmiak für bestimmte Verwendungszwecke bleifrei sein oder Blei höchstens in der Größenordnung von unter  $1 : 1.000.000$ , entsprechend  $\frac{1}{1000000}\%$ , enthalten. Bei 50 bis 100 g Einwaage (größere Mengen machen die Analyse unhandlich) müssen also noch 50 bis 100 Gamma Blei exakt bestimmbar sein. In unserer früheren Abhandlung in dieser Zeitschrift (loc. cit.) haben wir über eine mikroanalytische Methode der Bleibestimmung kurz berichtet; inzwischen wurde von uns die Methodik weiter ergänzt und ver-

einfacht. In Anlehnung an die Arbeiten von BERNHARDT<sup>7)</sup> (und von SEISER, NECKE und MÜLLER) wird das Blei anodisch als Bleisuperoxyd abgeschieden und titrimetrisch (oder kolorimetrisch) ermittelt; die mit 100 bis 250 ccm Elektrolyt arbeitende Rühr-elektrolyse, wie sie die erwähnten Autoren benützen, ist bei unserem Verfahren durch eine einfache, ruhende Elektrolyse mit nur etwa 5 ccm Elektrolyt ersetzt. Als Anode dienen kleine, innen mattierte Platinschälchen von etwa 3,5 cm Durchmesser und mit einem nutzbaren Inhalt von etwa 10 ccm Flüssigkeit; die Kathode besteht aus einer verschiebbaren Platinscheibenelektrode (zirka 2 cm Durchmesser). Das Schälchen ist in passender Weise auf dem PREGL'schen Trockenblock montiert (s. Abb. 4); die Schaltung (Stromquelle, Ampere-Voltmeter und Widerstand) ist analog wie bei der makroanalytischen Bleibestimmung angeordnet.

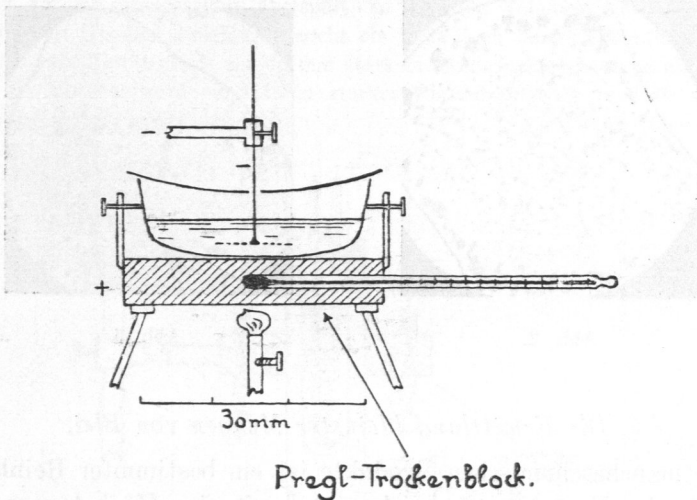


Abb. 4.

Entsprechende Vorversuche ergaben, daß auch bei ruhendem Elektrolyten eine quantitative Abscheidung kleinster Mengen Blei

<sup>7)</sup> BERNHARDT, Ztschr. f. analyt. Chem., **67**, 97 (1925).

SEISER, NECKE u. MÜLLER, Arch. Hyg., **99**, 158 (1928); Ztschr. f. angew. Chem., **42**, 96 (1929).

Vergl. auch G. KLEIN u. R. STREBINGER, Fortschritte der Mikrochemie, Leipzig und Wien 1928. 332.

(25 bis 100 Gamma) möglich ist, sofern bestimmte Bedingungen eingehalten werden; auch bei außerordentlicher Verdünnung des Bleis (0,1 bis 0,2 Teile Blei auf 1,000.000 Teile Wasser) ist nach entsprechender Isolierung des Bleis eine quantitative Bestimmung desselben möglich. So ergibt sich folgende Arbeitsvorschrift:

100 g des Salmiaks werden im Becherglas mit 100 ccm einer 10%igen Ammonazetatlösung auf dem Wasserbad etwa 10 Minuten digeriert. Nach Zugabe von 300 bis 400 ccm Wasser und von 50 mg Kupfersulfat wird die Lösung auf etwa 80° erhitzt und nach dem Abnehmen von der Flamme Schwefelwasserstoff bis zum Erkalten eingeleitet. Der voluminöse Niederschlag wird sofort durch einen Filtertiegel aus Porzellan abgesaugt und mit Schwefelwasserstoffwasser kurz gewaschen. Dann werden die Sulfide zur Entfernung von gegebenenfalls in ihnen enthaltenem Eisen- oder Mangansulfid während einer Stunde unter Aufrühren mit frisch bereiteter, schwefelwasserstoffhaltiger Aethanol-Schwefelsäure digeriert<sup>8)</sup>. Schließlich werden die Sulfide mit Schwefelwasserstoffwasser gewaschen. Mit dem Hauptversuch geht jeweils ein Blindversuch, genau in derselben Weise, doch ohne Salmiak angesetzt, parallel. Nach dem Waschen werden die Tiegel in Bechergläschen gelegt und der Niederschlag durch Erwärmen mit zirka 5 ccm Salpetersäure (1 : 1) in Lösung gebracht. Man filtriert vom abgeschiedenen Schwefel ab und dampft das Filtrat im Elektrolyschälchen auf dem Wasserbad fast bis zur Trockene ein. Nach Zugabe von 5 ccm zirka 2,5%iger Salpetersäure scheidet man das Blei als Bleisuperoxyd aus dem auf zirka 70° erwärmten Elektrolyten bei zirka 2,5 bis 2,8 Volt und 0,5 bis 0,8 Ampere ab; die Abscheidung ist in etwa 30 Minuten vollständig.

Man hebert dann den Elektrolyten ab, wobei man gleichzeitig die Elektroden mit Wasser spült; das Spülen wird solange fortgesetzt, bis keine Amperezahl mehr angezeigt wird. In das Elektrolyschälchen, das bei 25 Gamma Blei einen deutlich sichtbaren, braungelben Anflug zeigt, gibt man einige Kubikzentimeter einer frisch bereiteten 10%-KJ-Lösung und einen Tropfen konzentrierte Essigsäure. Nach Zugabe einiger Kriställchen von Natriumacetat (zur Lösung des entstehenden Jodbleis) spült man den Schälcheninhalt in ein Mikro-Erlenmeyer-Kölbchen mit Glasstöpsel und titriert das Jod mit n/1000-Thiolösung (event. Rücktitrierung mit n/1000-Jodlösung). Man benutzt eine Mikrobürette von 2 ccm in  $\frac{1}{100}$  ccm geteilt; 0,100 ccm der n/1000-Thiolösung zeigen 10,36 Gamma Blei an. (Die Titerlösungen sind nur kurz haltbar.)

Da nach diesem Verfahren noch mindestens 25 Gamma Blei im Salmiak einwandfrei erfaßt werden können, sind also bei 100 g Einwaage an Salmiak in diesem noch 0,000025% Blei (entsprechend 0,25 Teile Blei auf 1,000.000 Teile Salmiak) exakt bestimmbar.

<sup>8)</sup> s. Anm. S. 202 (SEISER usw.); eine Mischung von drei Teilen konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und 97 Teilen 50%igem Aethanol wird mit H<sub>2</sub>S gesättigt.

### 3. *Quantitative Bestimmung kleinster Mengen von Eisen, Kupfer und Nickel in Ölen.*

Im Verlauf einer Versuchsarbeit waren wir vor die Aufgabe gestellt, Spuren dieser Metalle, die in der Größenordnung von  $\frac{1}{100}$ , meistens aber von  $\frac{1}{1000}\%$  in den Ölen enthalten waren, quantitativ zu bestimmen; bei Einwaagen von 25 g mußten Nickel, Kupfer und Eisen in Mengen, deren Größenordnung meistens jeweils unter 1 mg lag, quantitativ ermittelt werden. In der mikrochemischen Literatur geben R. STREBINGER und J. POLLAK<sup>9)</sup> eine Mikrotrennungsmethode von Nickel und Kupfer an, die auf der Ausfällung des Nickels als Nickeldimethylglyoxim und der nachfolgenden Abscheidung des Kupfers als Benzoinoximkupferverbindung (Makromethode n. FEIGL<sup>10)</sup>) beruht. 0,2 mg Nickel und 0,1 mg Kupfer sollen noch quantitativ erfaßt werden können. Bei der Nachprüfung der Arbeit für unsere Zwecke ergaben sich verschiedene Komplikationen. Wohl ließen sich Kupfer und Nickel in reinen Lösungen in der angegebenen Weise mikrochemisch voneinander trennen und bestimmen; dagegen wurde immer zu wenig Kupfer gefunden, wenn Nickel in der Untersuchungslösung in weit größerer Menge als Kupfer vorhanden war. Auch bereitete das vorhandene Eisen bei der Trennung Schwierigkeiten. Da in unserem Falle meistens wenig Kupfer neben mehr Nickel und Eisen mikrochemisch zu bestimmen war, wurde in der Weise vorgegangen, daß zuerst das Kupfer mikroelektroanalytisch nach PREGL, dann das Nickel über die Dimethylglyoximverbindung und schließlich im Filtrat das Eisen kolorimetrisch ermittelt wurde.

Nach vorsichtigem Veraschen von etwa 25 g des Öls in einem Porzellantiegel wird die Asche in einigen Kubikzentimetern verdünnter Salzsäure auf dem Wasserbad gelöst und die Chloride durch Abdampfen mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure in die Sulfate übergeführt. Man spült die Lösung der Sulfate in das Elektrolyisiergefäß des PREGL-Apparats über und scheidet das Kupfer bei 2 Volt in der üblichen Weise ab. Der Kupferbelag auf der Kathode wird auf der Mikrowaage gewogen oder bei nicht mehr wägbaren Mengen nach einer der kolorimetrischen Methoden (z. B. über die grüne Lösung des Kupfer-Pyridin-Rhodan-komplexes in Chloroform)<sup>11)</sup> bestimmt. Die entkupferte Lösung wird in ein Fäl-

<sup>9)</sup> Mikrochemie, **II**, 125 (1924).

<sup>10)</sup> Vgl. auch AZZALIN, Ann. Chim. appl., **15**, 373 (1925). C. Bl., **97**, I, 1460 (1926).

<sup>11)</sup> BIAZZO, Ann. Chim. appl., **16**, 96—98 (1926); C. Bl., **I**, 3511 (1926).



lungsgefäß gebracht und auf 5 ccm eingeeengt. Nach Maskierung des Eisens durch einige Kriställchen Weinsäure wird die Lösung eben ammoniakalisch gemacht und ein Überschuß einer 1%igen alkoholischen Dimethylglyoximlösung (etwa 1 ccm) zugegeben. Der Niederschlag wird durch halbstündiges Erwärmen auf dem Wasserbad bei etwa 80° leicht filtrierbar (Jenaer Mikro-Glasfiltrerröhrchen).

Das Filtrat wird im Platinschälchen eingedampft, der Rückstand geglüht und das Eisen kolorimetrisch über Rhodaneisen ermittelt.

Auf diese Weise lassen sich bei Einwaagen von 25 g Öl in diesem noch tausendstel Prozente an Eisen, Nickel und Kupfer mit ziemlich großer Genauigkeit bestimmen.

## B. Bestimmung von Spuren von Gasen und Dämpfen.

### 4. Methoden zur Ermittlung kleinster Mengen von Wasserstoff und Kohlenoxyd im Carbonyleisen.

Das durch thermische Zersetzung von Eisenpentacarbonyl hergestellte Eisen, welches sich durch einen sehr hohen Reinheitsgrad auszeichnet, kann noch äußerst geringe Mengen von Kohlenoxyd und Wasserstoff enthalten. Die Mengen dieser Gase liegen meistens unter  $\frac{1}{1000}\%$ ; die zu ihrer Bestimmung benutzten Analysemethoden müssen bei etwa 10 g Einwaage an Eisen die quantitative Bestimmung von etwa 30 bis 50 Gamma Wasserstoff oder Kohlenoxyd gestatten.

Verfahren zur Bestimmung des Wasserstoffes im Eisen sind in der Literatur mehrere angegeben<sup>12)</sup>. Bei den chemischen oder Lösungsmethoden wird das Eisen durch Brom usw. zersetzt, während die physikalischen, sogenannten Extraktionsverfahren in der Weise arbeiten, daß das Eisen mit einem Zuschlag geschmolzen wird; zur Bestimmung des Wasserstoffes werden dann die im Vakuum freigemachten Gase analysiert. Bei dem von uns zurzeit benützten, ohne Vakuum arbeitenden Verfahren wird der Wasserstoff durch Erhitzen freigemacht und an Kupferoxyd zu Wasser verbrannt; dieses wird ermittelt. Da gravimetrische Methoden zur Erfassung der äußerst geringen Wassermengen ausscheiden, haben

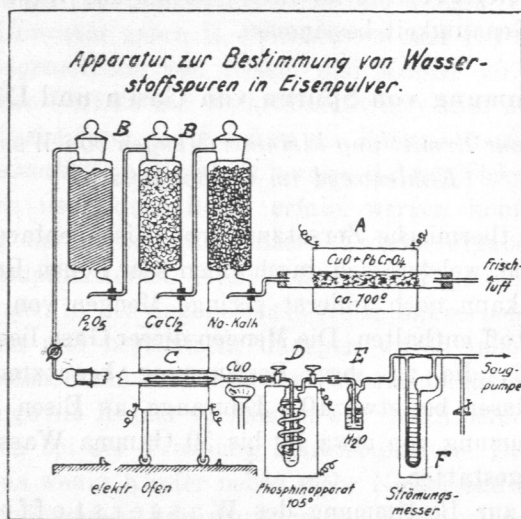
<sup>12)</sup> OBERHOFFER u. BEUTELL, Stahl-Eisen, 1584 (1919).

VITA u. MAURER, Stahl-Eisen, 445 (1922).

OBERHOFFER u. PIWOWARSKY, Stahl-Eisen, 801 (1922).

T. E. ROONEY u. GUY BARR, Iron Coal Trades Rev., 119, 41; C. Bl., II, 1437 (1929).

wir mit Erfolg das von J. LINDNER<sup>13)</sup> für die Wasserstoffbestimmung in der Halbmikroelementaranalyse angegebene Naphthylchlorphosphin,  $C_{10}H_7POCl_2$ , benützt. 1 Mol Wasser spaltet aus dem auf etwa  $105^\circ C$  erhitzten Phosphin 2 Mole Chlorwasserstoff ab; dieser kann in einfacher Weise titrimetrisch ermittelt werden. 0,100 ccm n/10-NaOH zeigen 10,08 Gamma Wasserstoff an. Die von uns benützte Apparatur ist in folgender Weise angeordnet:



Ein Vorreiniger A nimmt aus der angesaugten Frischluft eventuell in dieser enthaltene organische (kohlenwasserstoffhaltige) Verbindungen durch Verbrennung dieser über Kupferoxyd-Bleichromat heraus; die so vorbehandelte Luft wird in dem Reinigungssystem B über Natronkalk, Chlorkalzium und Phosphorperoxyd von Kohlensäure und Wasserdampf befreit. In dem verschiebbaren elektrischen Ofen C befindet sich ein mit Schliff versehenes Bergkristallrohr von etwa 18 mm lichter Weite, das sich nach dem Phosphinapparat D zu auf etwa 10 mm lichte Weite verjüngt und dort einen etwa 10 cm langen Kupferoxydkontakt, der durch eine Gasflamme erhitzt wird, trägt. Das Bergkristallrohr läuft kapillar aus; an die Kapillare schließt sich mittels einer Gummimanschette (nach PREGL behandelt) die von LINDNER konstruierte, mit etwa 6 ccm des Phosphins (Merck) beschickte Spiralwaschflasche D an, welche in einem elektrischen Ofen auf zirka  $105^\circ$  erhitzt werden kann und eine innige Berührung der wasserdampfhaltigen Luft mit dem Phosphin gewährleistet. Es folgt dann ein mit etwa 5 ccm destil-

<sup>13)</sup> Berichte, **55**, 2025 (1922).

Ztschr. f. analyt. Chem., **66**, 305 (1925).

liertem Wasser beschicktes Waschfläschchen E, welches den entstandenen Chlorwasserstoff aufnimmt, und schließlich ein Strömungsmesser F. Der durch eine Wasserstrahlpumpe angesaugte Luftstrom kann durch einen Präzisionsquetschhahn reguliert werden. Gummiverbindungen und Schläuche sind an der gesamten Apparatur möglichst vermieden und durch Schliffe oder Bleirohr ersetzt.

Vor Benützung der Apparatur trocknet man das auf zirka  $105^{\circ}$  erhitze Phosphin, indem man einen durch A und B gereinigten Luftstrom mit zirka 1 Liter-Stunde Geschwindigkeit durch die erhitze Apparatur saugt. Allmählich nimmt die Säureentwicklung aus dem Phosphin immer mehr ab und bleibt schließlich bei einem Verbrauch von etwa 0,05 ccm bis höchstens 0,1 ccm n/10-Lauge-Stunde stehen. Ist die Apparatur praktisch wasserfrei, das heißt, bleibt der Leerversuch bei zirka 0,05 ccm n/10-Lauge/Stunde konstant, so werden etwa 10 g des gegebenenfalls im Vakuum über Phosphorperoxyd getrockneten Eisenpulvers auf einem zirka 15 cm langen Porzellanschiffchen in das Bergkristallrohr eingebracht. Man erhitzt das Eisen während einer Stunde im Luftstrom, welcher mit gleicher Geschwindigkeit wie beim Leerversuch eingestellt ist, unter Verschieben des elektrischen Ofens auf zirka  $700^{\circ}$ <sup>14)</sup>; dabei entweicht der Wasserstoff aus dem Eisen und verbrennt am Kupferoxyd zu Wasser. Die von diesem aus dem Phosphin freigemachte und in dem Waschfläschchen E absorbierte Salzsäure wird durch Titration mit n/10-Lauge (Mikrobürette, 2 ccm in  $\frac{1}{100}$  ccm geteilt) ermittelt.

Zur Kohlenoxydbestimmung im Eisen sind in der Literatur<sup>15)</sup> zahlreiche Methoden angegeben. Ohne hier näher auf die einzelnen Verfahren einzugehen, sei kurz mitgeteilt, daß die sogenannten thermischen Methoden, also die Entgasung des Eisens unter Erhitzen im Hochvakuum (die sogenannte Heißextraktion), meistens viel zu hohe Kohlenoxydwerte liefern, weil die im Eisen enthaltenen Sauerstoffverbindungen mit dem Kohlenstoff des Eisens teilweise unter Kohlenoxydbildung reagieren. Bei der sogenannten Kaltextraktion, welche auf der Umsetzung des Eisens durch Brom, Quecksilberchloridlösung oder Kupferammonchloridlösung und nachfolgender Bestimmung des freigemachten Kohlenoxyds beruht, findet man im Vergleich zu den thermischen Verfahren kleinere, dem wirklichen Kohlenoxydgehalt entsprechende Werte; die Bildung von Reaktionsgasen ist hier ausgeschlossen. Die von uns zurzeit benutzte Methode zur Bestimmung der Kohlenoxydspuren im Carbonyleisen ist eine Verfeinerung des zuerst von GOUTAL<sup>16)</sup> angegebenen, ohne Vakuum arbeitenden Verfahrens.

<sup>14)</sup> ROONEY u. BARR, Iron Coal Trades Rev., **119**, 41; C. Bl., **II**, 1437 (1929).

<sup>15)</sup> Vergl. dazu die Anm. <sup>12)</sup>.

<sup>16)</sup> Ref. Stahl-Eisen, 1079 (1909).

VITA u. MAURER, Stahl-Eisen, 445 (1922).

Man löst eine kleine Menge des Eisenpulvers in einer schwach sauren Kupferammonchloridlösung im Stickstoffstrom und ermittelt das freigewordene Kohlenoxyd nach entsprechender Reinigung durch Oxydation an Jodpentoxyd. Die Apparatur ist in folgender Weise angeordnet (siehe Abb. 6):

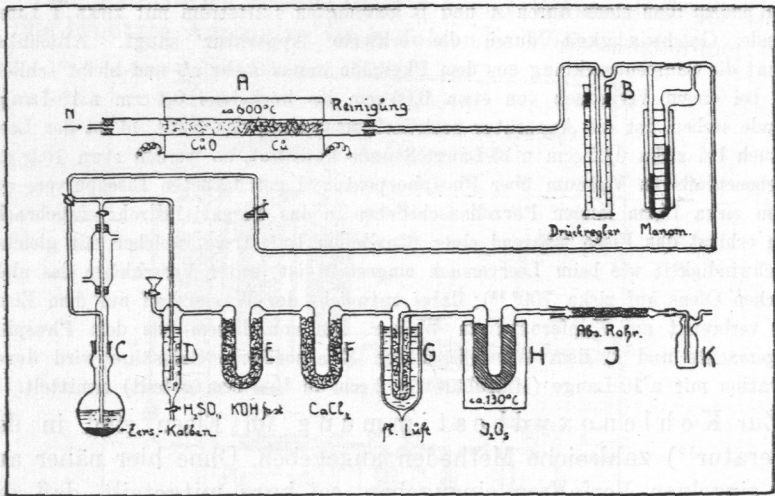


Abb. 6.

Der Stickstoff, aus einer Bombe entnommen, wird im Ofen A an Kupferoxyd-Kupfer bei zirka 700° gereinigt; nach Passieren von Druckregler und Meßvorrichtung B tritt er über einen Dreiweghahn in das Zersetzungsgefäß C ein. D, E und F sind mit konzentrierter Schwefelsäure, festem Ätzkali und Chlorkalzium beschickte Absorptionsgefäße; die Schwefelsäure soll den aus dem Zersetzungsgefäß mitgerissenen Wasserdampf und bei der Zersetzung des Eisens eventuell entstehende Kohlenwasserstoffe teilweise herausnehmen. Die Endreinigung des Gasstromes erfolgt in dem Absorptionsgefäß G (Silberwollefüllung; mit flüssiger Luft gekühlt). Das Jodpentoxydgefäß H ist mit granuliertem Jodpentoxyd gefüllt und wird in einem Aluminiumblock auf etwa 130° erhitzt. Das freigemachte Jod wird in einem dem PREGL'schen Perlenrohr nachgebildeten Absorptionsrohr<sup>17)</sup> J durch Jodkalilösung absorbiert; ein Blasenzähler K bildet den Abschluß der Apparatur. Gummiverbindungen sind möglichst vermieden und durch Schcliffe ersetzt.

Man trocknet zuerst das Jodpentoxyd durch mehrstündiges Erhitzen auf zirka

<sup>17)</sup> TAUSZ u. JUNGSMANN, *Mitteil. des Chem.-Techn. Inst. d. Techn. Hochschule Karlsruhe*, Heft I, 1923 (Verlag Knapp, Halle).

Ref. G. KLEIN u. R. STREBINGER, *Fortschritte der Mikrochemie*, S. 350, 1928, Leipzig-Wien.

195°; dabei wird gereinigter Stickstoff durch die Apparatur geleitet. Dann wird das Perlenrohr mit frisch bereiteter, 10%iger Jodkalilösung beschickt und die Temperatur des Jodpentoxyds auf zirka 120 bis 130° eingestellt. Der Stickstoffstrom geht jetzt durch den Zersetzungskolben C, in dem sich 180 ccm einer zirka 30%igen wässrigen Lösung von Kupferammonchlorid (Merk), mit 1,8 ccm konzentrierter Salzsäure angesäuert, befinden; seine Strömungsgeschwindigkeit beträgt etwa 2 Liter/Stunde. Bei diesen Leerversuchen soll aus dem Jodpentoxyd in 1½ Stunden kein Jod oder höchstens Mengen, welche etwa 0,02 ccm n/100-Thiosulfatlösung entsprechen, freigemacht werden. Sind die Leerversuche befriedigend, dann wird der Zersetzungskolben durch Drehen des Dreiweghahns ausgeschaltet und abgenommen. Man gibt zu der in ihm befindlichen Kupferlösung rasch 10 g des Eisenpulvers und fügt den Kolben sofort unter Umschalten des Dreiweghahns in die Apparatur ein. Unter ziemlicher Selbsterwärmung geht das Eisen in Lösung, während Kupfer ausfällt; die Lösung des Eisens wird durch öfteres Umschütteln beschleunigt. Nach 45 Minuten wird der Zersetzungskolben durch Drehen des Dreiweghahns ausgeschaltet und nun das Kohlenoxyd in weiteren 45 Minuten völlig durch die Apparatur getrieben. Man spült das Perlenrohr mit frisch bereiteter, 10%iger Jodkalilösung, dann mit Wasser aus und ermittelt das Jod durch Titration mit frisch bereiteter n/100-Thiosulfatlösung (Mikrobürette 2 ccm, in ¼<sub>100</sub> ccm geteilt) in üblicher Weise. Nach Abzug des Blindversuchs erfolgt die Berechnung; 0,100 ccm n/100-Thiosulfatlösung entsprechen 70 Gamma Kohlenoxyd.

##### 5. Bestimmung kleinster Mengen von Metallcarbonylen in der Luft.

Um in der Luft Spuren flüchtiger Metallcarbonyle, z. B. Eisenpentacarbonyl oder Nickeltetracarbonyl, quantitativ zu ermitteln, kann man von der Eigenschaft dieser Carbonyle, sich mit konzentrierter Salpetersäure rasch und quantitativ in Metallnitrate und Kohlenoxyd zu zersetzen, Gebrauch machen; die entstandenen Spuren von Kohlenoxyd ermittelt man über Jodpentoxyd.

Die Apparatur (siehe Abb. 7), welche ähnlich wie die vorher für die Kohlenoxydbestimmung im Eisen beschriebene zusammengesetzt ist, besteht aus dem Reinigungssofen A, der mit Kupferoxyd-Bleichromat beschickt ist und an den sich ein mit Natronkalk und Chlorkalzium gefüllter Reiniger B anschließt. Durch A und B wird die für die Spülung der Apparatur nötige Frischluft gereinigt. Dann folgt, an einen Dreiweghahn angeschmolzen, ein mit konzentrierter Schwefelsäure beschickter Blasenähler C; D und E sind mit festem Ätznatron bzw. Chlorkalzium gefüllte U-Röhren. F ist ein mit Silberwolle gefülltes, durch flüssige Luft gekühltes Absorptionsgefäß. Der so gereinigte (kohlenoxydhaltige) Luftstrom kommt in G mit dem auf 130° erhitzten Jodpentoxyd in Berührung; das freigemachte Jod wird in dem Perlenrohr H durch 10%ige Jodkalilösung absorbiert; J ist ein mit Jodkalilösung gefüllter Blasenähler. Der Gasometer K ist ein bis zum Ausguß mit Wasser geeichter und entsprechend ausgerüsteter

5-Liter-Stehkolben; er kann durch Drehen des Dreiweghahns vor dem Blasen-  
zähler in die Apparatur ein- oder ausgeschaltet werden.

Man stellt nun, wie oben beschrieben, Blindversuche an, welche beim  
Durchgang von 5 Litern gereinigter Frischluft in  $2\frac{1}{2}$  Stunden eine Jodmenge er-  
geben sollen, die höchstens etwa 0,07 ccm n/100-Thiosulfatlösung entspricht. Dann  
wird der Gasometer evakuiert und an der Stelle der Probenahme durch Öffnen  
eines der Hähne mit etwa 5 Liter der zu untersuchenden Luft gefüllt. In den  
oben am Gasometer befindlichen Tropftrichter gibt man dann 50 ccm konz-

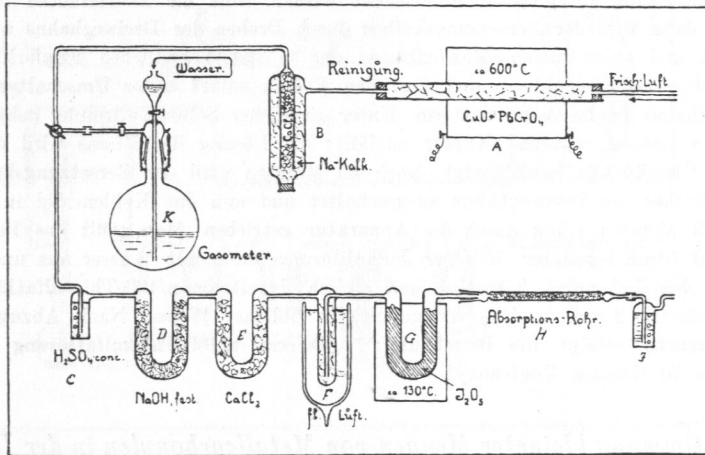


Abb. 7.

trierte Salpetersäure und drückt diese durch Preßluft in den Gasometer ein. Man  
überzeugt sich von dem guten Verschluss der Hähne und bringt nun die im Kolben  
befindliche Luft mit der konzentrierten Salpetersäure durch kräftiges, etwa fünf  
Minuten dauerndes Schütteln in innige Berührung. Der Gasometer wird nun in die  
Apparatur eingefügt; durch Drehen des Dreiweghahns vor dem Blasen-  
zähler C wird der Reinigungs-Ofen ab- und der Gasometer eingeschaltet. Durch den Tropf-  
trichter eintretendes Druckwasser (Niveauflasche) drückt die kohlenoxydhaltige  
Luft in etwa  $2\frac{1}{2}$  Stunden durch die Apparatur. Wenn der Gasometer mit Wasser  
vollgelaufen ist, wird er abgeschaltet und dann die Apparatur nach dem Drehen  
des Dreiweghahns mit 1 Liter Frischluft durchgespült. Das im Perlenrohr abge-  
schiedene Jod wird mit frisch bereiteter n/100-Thiosulfatlösung ermittelt (Mikro-  
bürette 2 ccm; in  $\frac{1}{100}$  ccm geteilt). Nach Abzug des Blindversuches erfolgt die  
Berechnung des Carbonylgehaltes pro Liter Luft (red.); 0,100 ccm der n/100-  
Thiosulfatlösung zeigen 97,5 Gamma Eisenpentacarbonyl oder 106,7 Gamma  
Nickeltetracarbonyl an.

Auf diese Weise können in etwa dreistündigem Arbeitsgange  
Eisen- oder Nickelcarbylmengen von etwa 15 Gamma/Liter Luft  
abbestimmt werden.

### 6. Quantitative Bestimmung geringer Mengen von Kohlenstoffverbindungen organischer Natur in der Luft.

Für manche Zwecke ist es wünschenswert, ein Verfahren zu besitzen, um kleine Mengen von organischen Kohlenstoffverbindungen, wie sie in der Luft enthalten sein können, rasch zu bestimmen. Der Nachteil der bekannten Methoden, die etwa in der Weise arbeiten, daß ungefähr  $\frac{1}{2}$  cbm Luft an geeigneten Kontaktsubstanzen verbrannt und die entstandene Kohlensäure gravimetrisch oder titrimetrisch ermittelt wird, besteht darin, daß für die Bestimmung ein großer Zeitaufwand nötig ist. Gegenüber diesen Verfahren unterscheidet sich die im folgenden beschriebene, mit E. NEUKIRCH im hiesigen Laboratorium ausgearbeitete Methode prinzipiell dadurch, daß an Stelle der gravimetrischen oder titrimetrischen Ermittlung der Kohlensäure die volumetrische gesetzt wird. Die ganz geringen Kohlensäuremengen werden in flüssiger Luft ausgefroren und nach dem Auftauen der Kohlensäure im Hochvakuum durch

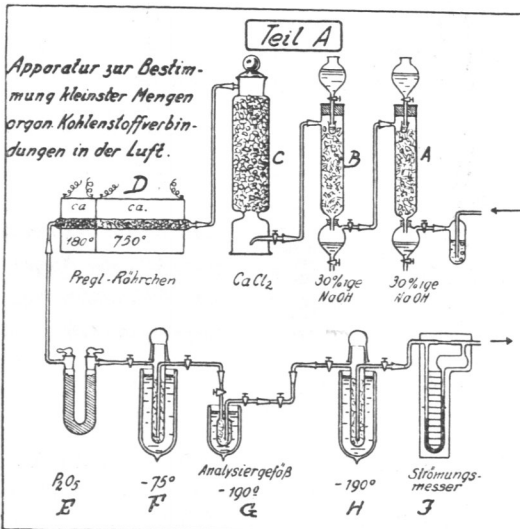


Abb. 8.

Messung des Druckabfalls in einer Apparatur mit bekanntem kleinem Volumen ermittelt. Da noch 4 Gamma Kohlensäure (entsprechend etwa 1 Gamma Kohlenstoff) bestimmbar sind, genügen für

eine Luftanalyse etwa 5 bis 10 Liter Luft, so daß man bei einem Gehalt der Luft an Kohlenstoff selbst unter 1 mg/cbm in etwa 1 Stunde eine Analyse mit allen Messungen usw. erledigen kann.

Die zu untersuchende Luft wird zuerst von Kohlensäure und Wasserdampf befreit; dies geschieht in den Absorptionsvorrichtungen A, B und C, welche mit Natronkalk oder herabrieselnder 30%iger Natronlauge und Chlorkalzium besetzt sind. Die Verbrennung der in der vorgereinigten Luft enthaltenen Kohlenstoffverbindungen zu Kohlensäure (und Wasser) erfolgt in dem Öfchen D bei zirka 650° bezw. 180° an Kupferoxyd-Bleichromat; Silberwolle und Bleisuperoxyd halten in der Luft eventuell enthaltene organische Halogen- und Stickstoffverbindungen zurück. Die Füllung des Verbrennungsröhrchens entspricht der von PREGL angegebene Anordnung für die Mikro-C-H-Bestimmung mit dem Unterschied, daß das Kupferoxyd-Bleichromat-Gemisch auch den sonst leeren Rohrteil ausfüllt und der Bremspfropf wegfällt. In den Absorptionsgefäßen E (Phosphorperoxydfüllung)

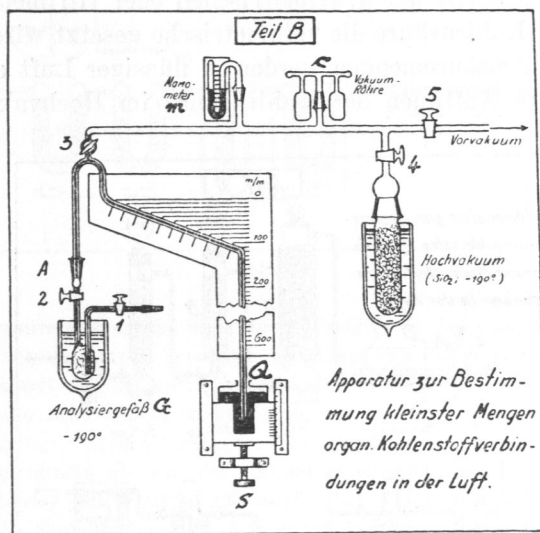


Abb. 9.

und F (Silberwollefüllung; auf zirka  $-75^{\circ}$  durch Aethanol-Kohlensäure gekühlt) wird der Wasserdampf festgehalten; die Kohlensäure friert in dem austarierten (siehe unten) Analysiergefäß G (Silberwollefüllung; auf zirka  $-190^{\circ}$  durch flüssige Luft gekühlt) aus. H ist ein die Apparatur abschließendes Sicherheitsgefäß. Schließlich folgen Gasmesser J und Wasserstrahlpumpe. Gummiverbindungen sind möglichst vermieden und durch Schiffe ersetzt.

Das Meßgerät (vergl. die Abb. 9) ist im wesentlichen ein austariertes Kapillarmanometer, an das mittels Schliff A das ebenfalls austarierte Analysiergefäßchen G angesetzt werden kann. Die oberen 10 cm der Kapillare liegen, um die



Ablesegenauigkeit zu erhöhen, schräg. Über Hahn 5 wird die Apparatur mittels Wasserstrahlpumpe vorevakuiert. Hochvakuum wird durch mit flüssiger Luft gekühlte aktive Kieselsäure erzeugt. Das Manometer m und die durch ein Induktorium betriebene Crookes-Röhre c dienen als Vakuummesser. Die Schraube S gestattet die genaue Einstellung des Quecksilbermeniskus auf die Nullmarke nach dem jeweiligen Barometerstand. Das Volumen des Analysiergefäßchens G war durch Auswiegen mit Wasser von Hahn 1 bis zum unteren Ende des Schliffmantels A z. B. zu 3,705 ccm bestimmt worden. Die Kapillare wurde durch Auswiegen mit Quecksilber tariert. Ihr Volumen beträgt von Schriff A ab bis zur Nullmarke z. B. 1,091 ccm und von der Nullmarke bis zum Ende der Kapillare pro 1 cm Länge 0,0213 ccm.

Man verbrennt etwa 5 bis 10 Liter Luft in etwa 1 Stunde, nimmt das geschlossene Gefäßchen G mit dem Dewar-Kelch aus der Verbrennungsapparatur heraus und fügt es in das Volumenometer ein, das vorher über Hahn 5 vorevakuiert und nach Schließen von Hahn 5 über Hahn 4 hochevakuiert wurde. (Hahn 4 bleibt während der ganzen Messung geöffnet.) Langsames Öffnen von Hahn 3 bewirkt, daß das Quecksilber in der Barometer-Kapillare von Q her hochsteigt. Man stellt dann auf die Nullmarke der Kapillare (unter Beklopfen dieser) ein, öffnet Hahn 2 an dem Gefäßchen G und prüft an der Vakuumröhre c nochmals auf Hochvakuum. Nach Schließen von Hahn 3 entfernt man die flüssige Luft von dem Analysiergefäßchen G; die ausgefrorene Kohlensäure verdampft und bringt den Quecksilbermeniskus zum Sinken. Aus dem gefundenen Volumen der Kohlensäure (siehe unten) und der angewandten Luftmenge berechnet man den Gehalt in Milligramm C/cbm Luft (red.) in folgender Weise:

$$\text{mg C/cbm Luft (red.)} = \frac{12 \cdot V_{\text{CO}_2} \cdot p \cdot (t + 273)}{22,412 \cdot V_{\text{Luft}} \cdot b \cdot (t_1 + 273)}$$

Dabei drücken aus:

$V_{\text{CO}_2}$  = Volumen des Gefäßchens G + Volumen der Kapillare vom Schriff A bis zur Nullmarke + Volumen von 1 ccm Kapillare  $\times$  Länge der freigewordenen Kapillare in Zentimetern (Ablesung) in Kubikzentimetern.

p = Ablesung am Kapillarbarometer in Millimetern.

t = Temperatur der Kohlensäure (Zimmertemperatur).

$V_{\text{Luft}}$  = Volumen der angewandten Luftmenge in cbm. (Ablesung an Gasuhr oder Strömungsmesser).

b = Korrigierter Barometerstand, bei Messung in Gasuhr noch um den jeweiligen Wasserdampfdruck vermindert.

$t_1$  = Temperatur der Luft in der Gasmeßvorrichtung.

### Zusammenfassung.

In der vorliegenden Abhandlung wird an Hand einiger ausgewählter Beispiele gezeigt, wie sich bei chemisch-technischen Unter-

suchungen für die Bestimmung kleinster Mengen chemischer Stoffe (der sogenannten „Spurensuche“ nach EMICH) Mikromethoden erfolgreich benützen lassen; die erwähnten Beispiele behandeln die quantitative Bestimmung kleinster Mengen von Metallen (Kupfer, Nickel, Blei usw.) in verschiedenen chemischen Produkten und die Ermittlung von Spuren von Gasen und Dämpfen (Wasserstoff, Kohlenoxyd, Metallcarbonylen, Kohlenstoffverbindungen organischer Natur) in den verschiedensten Stoffen.