

Zeitschrift für angewandte Chemie

38. Jahrgang S. 881—900

Inhaltsverzeichnis Anzeigenteil S. V.

24. September 1925, Nr. 39

Die Entwicklung der organischen Elementaranalyse von Lavoisier bis Pregl¹⁾.

Von Dr. phil. C. WEYGAND, Leipzig.

(Eingeg. 2.6. 1925.)

Als Begründer der organischen Elementaranalyse muß Antoine Laurent Lavoisier angesehen werden, denn wenn er auch nicht der allererste gewesen ist, der eine organische Substanz quantitativ auf ihre Zusammensetzung untersucht hat — schon Alessandro Volta wollte 1776 das Verhältnis Kohlenstoff : Wasserstoff im Methan eudiometrisch bestimmen — so hat er jedenfalls das Verdienst, die Bedeutung der Analyse organischer Verbindungen für die chemische Wissenschaft sofort klar erkannt zu haben. Er hat die erste Methode der Elementaranalyse erfunden, er ist der erste, der die Zusammensetzung organischer Stoffe aus den Produkten der vollständigen Verbrennung : Kohlensäure und Wasser zunächst, zu ermitteln lehrte.

Die Art, wie Lavoisier 1788 verfuhr, ist etwa folgende: ein gemessenes Sauerstoffvolumen wird über Quecksilber abgesperrt, die Substanz in einer Kapsel eingeführt und mit Zunder oder auch mit einem Brengglas entzündet. Die gebildete Kohlensäure wird durch Ätzkali absorbiert und aus der Volumendifferenz errechnet. Das in flüssigem Zustand ausgeschiedene Wasser allerdings muß auf indirektem Wege bestimmt werden: Die eingeführte Substanzmenge ist bekannt, Unverbranntes wird ~~nötigenfalls~~ zurückgewogen; da nun die Summe von verbrauchtem Sauerstoff und verbrannter Substanz gleich ist der Summe von gebildetem Wasser und gebildeter Kohlensäure, so läßt sich aus dieser Gleichung das Wasser, als einzige Unbekannte, berechnen.

Voraussetzung für diese wie für alle folgenden Methoden, welche sich daraus ableiten, war natürlich die genaue Kenntnis der Zusammensetzung von Kohlensäure und Wasser. Da aber weder Lavoisier noch Cavendish (1785) bei dahingehenden Untersuchungen zu annähernd richtigen Werten kamen, führten Lavoisiers Versuche noch nicht ans Ziel. Viel später erst hat man aus seinen Laboratoriumstagebüchern entnommen, daß er auch bereits Blei- und Quecksilberoxyd sowie Braunstein bei schwer verbrennlichen Substanzen verwendet hat. Seine Arbeiten auf diesem Gebiet haben nicht unmittelbar Schule gemacht, sie haben indessen schon zu einer grundlegenden neuen Definition geführt: organisch im chemischen Sinne war nicht mehr das aus der Pflanze oder aus dem Tier stammende Material, sondern alles, was Kohlenstoff enthielt.

1803—1807 haben dann J. Dalton und nach ihm Th. Sauvage und L. J. Thénard versucht, flüchtige organische Stoffe durch Verpuffen mit Sauerstoff zu analysieren, ohne damit vollen Erfolg zu haben.

Noch bevor diesem Vorspiel der erste Akt der eigentlichen Entwicklung folgte, erhob sich die Stimme des Mannes, der wie kein anderer die Chemie des 19. Jahrhunderts beeinflußt hat, J. J. Berzelius. Es ging um eine Frage von allererster Bedeutung, darum, ob das

Gesetz der konstanten und multiplen Proportionen auch für die organisierte Materie gültig sein würde: 1810 spricht er sich noch abwartend aus, 1818 ist ihm bereits klar, daß das Gesetz die Erscheinungsformen der Materie wirklich umfassend beherrscht. Die dazwischen liegenden Jahre sind vielleicht die wichtigsten für die Entwicklung der organischen Elementaranalyse.

Seit 1810 hatten J. L. Gay-Lussac und L. J. Thénard die erste wirklich fruchtbare Analysenmethode entwickelt. Ihre Apparatur hat eine gewisse Ähnlichkeit mit derjenigen, die V. Meyer viel später für die Molekulargewichtsbestimmung aus der Dampfdichte benutzt hat. Das senkrecht stehende Verbrennungsrohr trägt einen Hahn besonderer Konstruktion, der die Einführung der Substanz erlaubt, ohne daß Luft eindringt oder Gase entweichen. Ein seitlich angesetztes Rohr mündet über Quecksilber in einem bekannten Sauerstoffvolumen. Zu Beginn der Analyse mußte zunächst der luftgefüllte Raum mit dem Gemisch der Verbrennungsgase gefüllt werden. Die zu analysierende Substanz wurde mit Kaliumchlorat möglichst homogen vermengt, aus dem Gemisch wurden Pastillen geformt und nun in die vorher erhitze Röhre einige davon eingeschüttet. Erst wenn auf solche Weise die Luft aus dem Apparat verdrängt war, begann die eigentliche Analyse, indem jetzt gewogene Mengen des Kaliumchlorat-Substanzgemisches eingeführt und von da zu die entbundenen Gase aufgefangen wurden. Bei stickstofffreien Substanzen lieferte das Verfahren den Gehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff nach demselben Prinzip, das von Lavoisier benutzt wurde, indem aus der eingewogenen Chloratmenge der entbundene Sauerstoff errechnet werden konnte; bei Gegenwart von Stickstoff mußte dieser eudiometrisch aus dem Restgas bestimmt werden. Die Fehlerquellen der Methode sind noch sehr erheblich, um so bewundernswerter ist es, daß Gay-Lussac und Thénard den wirklichen Werten bereits merklich nahe kamen und bereits feststellen konnten, daß Zucker, Stärke und Cellulose, neben Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff im selben Verhältnis enthalten wie das Wasser. Ihre Methode war im wesentlichen noch eine gasanalytische, Voraussetzung die Kenntnis der Menge des angewandten Sauerstoffs.

Als Berzelius 1814 sich der organischen Elementaranalyse annahm, um die Frage nach der Gültigkeit des Proportionsgesetzes zu beantworten, vervollkommnete er die Methode mit einem Schlag ganz erheblich dadurch, daß er das gebildete Wasser — statt es indirekt zu errechnen — auf direktem Wege, durch Absorption mit Calciumchlorid, zu ermitteln lehrte. Damit ist zum ersten Male der Weg beschritten, auf dem wir noch heute verfahren: Fortführung der Verbrennungsprodukte mit einem indifferenten Gasstrom — Luft oder Sauerstoff — und Absorption durch ein geeignetes Material; Berzelius tat den zweiten Schritt noch nicht, indem er die Methode, das (nunmehr getrocknete) Sauerstoff-Kohlensäure-Gemisch zunächst über Quecksilber aufzufangen, noch beibehielt.

Das von ihm zuerst eingeführte, horizontale Verbrennungsrohr erlaubt die Heizung mit Holzkohle; er vermischt das Kaliumchlorat mit Kochsalz, um die Verbrennung zu mäßigen; da er das Wasser direkt bestimmt, kann er mit überschüssigem Sauerstoff die Verbrennungsprodukte in die Absorptionsapparate überspülen.

¹⁾ Aus der grundlegenden Abhandlung von M. Denstedt: Die Entwicklung der organischen Elementaranalyse" (F. Enke, Stuttgart 1899), in der indessen naturgemäß die letzten 25 Jahre fehlen, konnte Verf. eine Reihe wichtiger Hinweise entnehmen.

Berzelius betont ausdrücklich, was uns selbstverständlich erscheint, die Notwendigkeit der Reinheit der Analysensubstanzen: sie zu erreichen, sei oft schwieriger gewesen und habe oft mehr Mühe gemacht, als alles andere zusammen genommen, und man wundert sich daher nicht, daß er ein volles Jahr auf die Reindarstellung und Analyse von 14 organischen Substanzen verwendete. Im Zusammenhang damit mag erwähnt werden, daß 1813 M. E. Clievreul als erster den Schmelz- und Siedepunkt als vornehmstes Kriterium für den Reinheitsgrad eines chemischen Individiums erkannt hat. In der ersten Auflage des Berzeliuschen Lehrbuchs findet sich weder eine Angabe über den Schmelzpunkt der Benzoesäure noch über den Siedepunkt der Essigsäure, und auch 1831 verfügten Wöhler und Liebig noch nicht über ein Thermometer, das ihnen erlaubt hätte, den Siedepunkt des Bittermandelöls zu bestimmen.

Etwa zur gleichen Zeit, 1811—1815, führt Gay-Lussac seine grundlegende Untersuchung über die Blausäure aus, wobei er den Stickstoff aus dem Verhältnis Kohlensäure : Stickstoff in den Verbrennungsgasen bestimmte, Kupferoxyd als Oxydationsmittel und metallisches Kupfer zur Reduktion der Stickoxyde verwendete. Diese „relative“ Methode der Stickstoffbestimmung setzt die Kenntnis des Kohlenstoffgehalts voraus, ist also von ihm abhängig.

Anfang der dreißiger Jahre erfuhr die Entwicklung der Elementaranalyse fast gleichzeitig durch Liebig und Dumas die vorläufig letzte Vervollkommenung. Erst durch Justus von Liebig's berühmten Kaliapparat, dessen Erfindung in das Jahr 1831 fällt, wurde die Bestimmung des Kohlenstoffs und des Wasserstoffs zu einer leichten und sicheren Operation, die in wenigen Stunden ausgeführt werden konnte. Berzelius, dessen Verhältnis zu Liebig damals noch ganz ungetrübt war, schreibt einmal: „wir benutzen täglich Liebig's Apparat. Er ist ein herrliches Instrument.“ Der Kaliapparat ist indessen nicht die einzige Veränderung der Liebig'schen Methode gegenüber den älteren. Die schon von Berzelius angegebene Holzkohlenheizung vervollkommennte er durch die Konstruktion eines einfachen Kohleofens; von ihm stammt das „Bajonettröhr“, dessen Schnabel nach beendeter Verbrennung abgebrochen wurde, so daß man vom Kaliapparat her einen Luftstrom, zur vollständigen Überführung der Verbrennungsprodukte in die Absorptionsgefäße, durch das ganze System saugen konnte. Liebig verbrennt durchweg mit Kupferoxyd.

1833 veröffentlichte J. B. Dumas die noch heute unter seinem Namen verwendete, genial einfache, direkte Methode der Stickstoffbestimmung, an der im Prinzip seitdem nichts geändert worden ist, in der zweiten verbesserten Form.

So stand die organische Elementaranalyse als fertiges Gebäude der chemischen Welt zur Verfügung, und wir wollen rückblickend zunächst betrachten, was sie damals schon zu leisten vermochte. Ihre Bedeutung drückt Berzelius folgendermaßen aus: „Der Endzweck der Analysen ist es, zu bestimmen, welches die Anzahl der Atome in den organischen Stoffen ist“. Er stellt als erster, auf Grund seiner eigenen Analysen, chemische Formeln von organischen Substanzen auf, indem er zugleich seine Zeichensprache in die organische Chemie einführt. Die folgende Tabelle zeigt zugleich den Fortschritt der Berzelius-Methode gegenüber der älteren von Gay-Lussac und Thénard, sowie die zum Teil überraschend genauen Werte von Wöhler und Liebig.

	Berzelius gef.	ber.	Gay-Lussac u. Th. gef.	Moderne Theorie
Citronensäure C ($C_4H_6O_4$)	41,69	41,399	33,811	41,37
H	3,84	3,646	6,33	3,48
Weinsäure C ($C_2H_3O_2$)	36,190	36,108	36,888	36,35
H	3,807	3,976	3,912	3,06
Essigsäure C ($C_2H_4O_2$)	47,147	47,000	50,222	47,03
H	6,350	6,208	5,629	5,94
Rohrzucker C ($C_{24}H_{44}O_{21}$)	42,984	—	42,47	42,08
H	6,891	—	6,90	6,49

Auf Grund dieser und anderer Analysenresultate²⁾ leitete Berzelius die 14, zum größten Teil wichtigen oder nahezu wichtigen Formeln ab; statt der Säuren selbst schreibt er, im Sinn der zeitgenössischen Vorstellungen, die Säureanhydride:

	Berzelius- Formel	Moderne Formel	Abweichung
Citronensäure	$C_4H_6O_4$	$C_4H_6O_6$	O
Weinsäure	$C_2H_3O_2$	$C_2H_3O_2$	1 H zu viel
Oxalsäure	$C_{12}H_{10}O_4$	C_6O_3	$\frac{1}{2}$ H zu viel
Bernsteinsäure	$C_4H_4O_3$	$C_4H_4O_3$	O
Essigsäure	$C_2H_4O_2$	$C_2H_4O_2$	O
Ameisensäure	$C_2H_2O_3$	$C_2H_2O_3$	O
Benzoesäure	$C_{15}H_{12}O_3$	$C_{14}H_{10}O_3$	CH_2 zu viel
Pyrogallol	$C_6H_6O_3$	$C_6H_6O_3$	O
Schleimsäure	$C_6H_{10}O_8$	$C_6H_{10}O_8$	O
Rohrzucker	$C_{24}H_{44}O_{21}$	$C_{24}H_{44}O_{22}$	$\frac{1}{2}$ O zu wenig
Milchzucker	CH_2O	$C_{12}H_{22}O_{11} \cdot H_2O$ = $12CH_2O$	O
Tannin	$C_{18}H_{18}O_{12}$	$C_{14}H_{10}O_9$	C:H = 1:1 statt 7:5
Gummi arabicum	$C_{13}H_{24}O_{12}$	$C_6H_{10}O_8$ ³⁾	C:H = 39:72 statt 39:65
Kartoffelstärke	$C_{21}H_{39}O_{18}$	$C_6H_{10}O_6$	C:H = 63:117 statt 63:105

Aus der Arbeit über das Radikal der Benzoesäure von Wöhler und Liebig⁴⁾ mag die Analyse des Bittermandelöls und des Benzoylchlorids angeführt werden:

Bittermandelöl C	gef. 79,438, 79,603, ber. 79,56
H	5,756, 5,734, „ 5,56
Benzoylchlorid C	„ 60,83 „ 60,02
H	3,74 „ 3,51
Cl	24,42 „ 24,92

Die angewandten Substanzmengen sind von vornherein klein — 1813 analysiert Berzelius schon 0,335 g sublimierte Benzoesäure —, es ist bemerkenswert, daß daran ein Jahrhundert lang im wesentlichen nichts geändert worden ist. Vielleicht hat man eine gewisse unkritische Art der Rechnung — drei Dezimalen, von denen mindestens zwei ohne jede Bedeutung sind — gelegentlich zu scharf kritisiert. Wir dürfen kaum annehmen, daß Männer wie Berzelius und Liebig sich so grundsätzlich über die Fehlerquellen ihrer Methoden getäuscht haben und müssen die überflüssigen Dezimalstellen als einen Zopf hinnehmen, wie ihn wohl immer der Urenkel an seinen Urvätern finden wird.

In den 30er Jahren erfährt die Methode noch einige glückliche Verbesserungen. 1838 gibt Berzelius an, daß er bei schwefel- und halogenhaltigen Substanzen Bleichromat an Stelle von Kupferoxyd verwendet; schon 1827 hatte Prout nach einem Vorschlag von Saussure mit Zufuhr von gasförmigem Sauerstoff gearbeitet, 1838 schlagen Brunner und Heß das an beiden Seiten offene Ver-

²⁾ Ausführliche Zusammenstellung und nähere Diskussion der Berzelius-Formeln: H. G. Söderbaum, Berzelius' Werden und Wachsen. Leipzig, Joh. Ambrosius Barth 1899. (Kahlbaums Monographien, III. Heft.)

³⁾ Als Anhydrid der Arabinsäure $(C_6H_{10}O_5)_2 \cdot H_2O$.

⁴⁾ Ostwalds Klassiker Nr. 22, S. 8. u. 15.

brennungsrohr sowie das Porzellanschiffchen zur Einführung der Substanz vor.

Aber wir müssen jetzt einen Blick auf eine Frage werfen, die für die Beurteilung der obigen Angaben von der größten Wichtigkeit ist: die Frage nach dem Atomgewicht des Kohlenstoffs. In den 30er Jahren galt als der beste Wert derjenige, den Berzelius und Pierre L. Dulong 1819 gemeinschaftlich aus der Dampfdichte von Kohlensäure und Sauerstoff bestimmt hatten; er ist, in unserer Einheit ausgedrückt, 12,30 — d. h. um 2,5% zu hoch.

Und nun erst verstehen wir, warum die damaligen Analysen so überraschend gut stimmten, es beruht dies auf einem der merkwürdigsten Fälle von Fehlerkompensation, den die Geschichte der Naturwissenschaften kennt.

Wir finden heute den Kohlenstoffgehalt einer organischen Substanz in den meisten Fällen um einige Zehntelpunkte zu niedrig — Wöhler und Liebig finden ihn nach ihrer Rechnung, bei etwa 70% (Benzoesäure) ebenfalls zu niedrig, bei etwa 80% (Benzaldehyd) aber bereits gelegentlich zu hoch. In Wahrheit sind ihre Kohlenstoffwerte sämtlich ganz erheblich zu niedrig: bei ihrem Verfahren mußte unbedingt ein falscher Kohlensäurewert erhalten werden, da die mit Chlorcalcium getrocknete Luft der Kalilauge ständig Wasser entzieht, denn die ältesten Kaliapparate entbehrten noch unseres mit Chlorcalcium beschickten Sicherheitsröhrcchens. Dieser Fehler wurde vor allem bei Beendigung der Analyse beim Durchsaugen des Luftstromes wirksam.

Ein Beispiel mag diesen merkwürdigen Umstand klarer beleuchten.

Wöhler und Liebig⁵⁾ fanden 1832 aus:

0,523 g Benzoesäure	1,308 g CO ₂	= 69,155% C
0,522 g "	1,302 g CO ₂	= 68,970% C
0,305 g "	0,702 g CO ₂	= 68,902% C

die damals benutzten Atomgewichte, in modernen Einheiten, waren: O = 16,03, H = 1, C = 12,25. Für Wöhler und Liebig enthielt die Kohlensäure danach 27,65% Kohlenstoff, das Molekulargewicht der Benzoesäure ist danach 123,3, und es folgt:

C gef. (im Mittel) 69,00 ber. 69,25%.

Rechnen wir nun die obigen Benzoesäureanalysen mit unseren heutigen Atomgewichten nach, so ändert sich das Bild ganz überraschend:

C gef. (im Mittel) 68,07 ber. 68,87%,

man sieht, Wöhler und Liebig hatten durchschnittlich über das Radikal der Benzoesäure anbrechen sah, er würde durch das fehlerhafte Atomgewicht auf weniger als ein Drittel vermindert! Der neue Tag der „vegetabilischen Chemie“, den Berzelius prophetisch mit der Arbeit über das Radikal der Benzoesäure anbrechen sah, er würde wohl nicht so bald erschienen sein, wenn Wöhler und Liebig das richtige Atomgewicht des Kohlenstoffs verwendet hätten, denn niemals hätten sie dann zu ihren einfachen und richtigen Atomzahlen kommen können.

Den Anstoß zur Revision des Kohlenstoffatomgewichts gab Ende der 30er Jahre die Elementaranalyse des Naphthalins. Man sieht leicht ein, daß das zu hohe Kohlenstoffatomgewicht, welches bei 80% C (wie im Benzaldehyd) den Analysenfehler bereits um ein Weniges überkompensierte, bei fast 94% C (wie im Naphthalin) zu hohe C-Werte liefern mußte. In der Tat wurden für die Summe von Kohlenstoff und Wasserstoff beim Naphthalin 101—101,5, statt 100% gefunden.

Die Lösung des Problems fanden 1840 Dumas und Stas, als sie Graphit und Diamant verbrannten, sie kamen zu dem heute noch gültigen Atomgewicht des Koh-

lenstoffs, in unserer Einheit ausgedrückt, 12,0. Der Widerstand, den die neue Zahl zu überwinden hatte, bevor sie allgemeine Anerkennung fand, und wovon der Briefwechsel zwischen Berzelius, Liebig und Wöhler interessante Einzelheiten berichtet, bezeichnet die hohe Bedeutung, die der Frage von den zeitgenössischen Chemikern beigelegt wurde. Man mag daher mit dem Jahre 1840, in dem Dumas den Indigo und Pelouze das Borneol richtig analysierten, die erste Epoche der Entwicklung abschließen lassen.

Der nun folgende Abschnitt ist eine Zeit langsamem Ausreifens eine Zeit der Ernte, deren Schilderung zu weit führen würde, es muß hier genügen, die wichtigsten Daten kurz anzuführen.

Die Zahl der Verbindungen von bekannter Zusammensetzung war bald so weit angewachsen, daß 1843 Gerhardt den Begriff der homologen Reihe aufstellen konnte, womit eines der wichtigsten Ordnungsprinzipien der organischen Chemie gewonnen war. Aus demselben Jahre stammt der Stickstoffnachweis von Lassaigne, was beiläufig bemerkt sein möge, wenn wir uns auch hier in der Hauptsache nur mit der quantitativen Analyse befassen. 1852 wird das Leuchtgas (von Sonnenschein u. a.) als Heizmittel eingeführt.

Die Dumas'sche Stickstoffbestimmungsmethode, so wenig im Prinzip an ihr geändert worden ist, war in der Form der Ausführung noch längst nicht so bequem wie heute. Die Chemiker haben daher immer wieder nach Methoden gesucht, den Stickstoffgehalt organischer Substanzen auf anderem Wege zu bestimmen, und zwar in Form von Ammoniak. Aus einem Vorschlag Wöhlers entstand das Verfahren der Erhitzung mit Natronkalk, wobei das entbundene Ammoniak entweder als Platin-salmiak (Ammonium-Platin-Chlorid) oder maßanalytisch ermittelt wurde. Diese Methode hat, wenn sie auch auf wichtige Stoffklassen, wie Nitroverbindungen und Salpetersäure-Ester nicht anwendbar war, vielseitige Verwendung gefunden, meistens in der von W. Will und Varentrapp angegebenen Art der Ausführung.

Im Jahre 1883 wurde sie durch die noch heute allgemein gebräuchliche Methode von J. Kjeldahl abgelöst, die jedem Chemiker allzu vertraut ist, als daß sie hier ausführlich geschildert werden müßte; ihr Prinzip ist bekanntlich die Überführung des Stickstoffs in Ammoniak durch Erhitzen mit konz. Schwefelsäure und katalytisch wirkenden Zusätzen, von denen metallisches Quecksilber der meist verwendete ist.

Die klassische Dumas-Methode hatte 1886 durch die Konstruktion des noch heute üblichen Azotometers von H. Schiff ihre endgültige Form erreicht.

Wir haben bis jetzt nur von der Bestimmung der Elemente Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff gesprochen. Sauerstoff wurde und wird noch heute meist auf indirektem Wege gefunden, wenn es auch an Versuchen nicht gefehlt hat, auch für dieses Element direkte Analysenmethoden auszuarbeiten (Ladenburg, Baumhauer). In den Anfängen der organischen Chemie spielten ja diese Elemente bei weitem die Hauptrolle, und die „anorganischen“ Bestandteile, Halogene, Schwefel, Phosphor kamen zunächst kaum in Betracht. In dem Maße jedoch, wie die Kenntnis der Kohlenstoffverbindungen umfassender wurde, wuchs das Bedürfnis nach einer allgemein anwendbaren Methode zu ihrer Bestimmung. Eine ganze Reihe von Spezialmethoden, jeweils nur für ein beschränktes Gebiet anwendbar, hatte sich zwar allmählich entwickelt, aber erst in den Jahren 1861—1870 arbeitete G. L. Carius seine noch heute übliche Methode aus, deren Anwendungsbereich fast unbegrenzt ist. Sie beruht

⁵⁾ Ostwalds Klassiker Nr. 22, S. 9.

bekanntlich auf der vollständigen Oxydation der Substanz mit Salpetersäure im geschlossenen Rohr und der nachträglichen Bestimmung der anorganischen Bestandteile in der gewöhnlichen gewichtsanalytischen Form. Erst in neuerer Zeit, seit 1903, ist ihr in der vorzüglichen Natrium-superoxydmethode von Pringsheim, die auf einen 1895 von Edinger gemachten Vorschlag zurückgeht, ein scharfer Konkurrent erwachsen. Die Technik hat für ihren speziellen Bedarf jeweils Spezialmethoden entwickelt, auf deren Schilderung hier verzichtet worden ist, doch mag bei dieser Gelegenheit die von Schimmel & Co. benutzte Methode zur Bestimmung geringer Chlormengen im synthetischen Benzaldehyd erwähnt werden, wobei das Analysenmaterial in einer besonders konstruierten Lampe verbrannt wird.

Eine Sonderstellung nehmen Versuche von Kopfer und M. Denstedt ein, welche die Verbrennung der Substanz unter Zuhilfenahme von Katalysatoren: Platinasbest oder Platinquarz, bewirken. So außerordentlich interessant diese Arbeiten sind, so haben sie sich, wenigstens in der wissenschaftlichen Praxis doch nicht so weit eingebürgert, daß ihre ausführliche Schilderung hier gerechtfertigt wäre. Immerhin muß man hervorheben, daß Denstedts Analysenmethode Elemente enthält, die später in der bald zu besprechenden Mikromethode von Pregl ihre Fortbildung erfahren haben. Z. B. verwandte Denstedt zur Unschädlichmachung der Stickoxyde bereits Bleidioxyd statt metallischem Kupfer, bei ihm findet sich bereits der für die Mikroanalyse überaus wichtige Blasenzähler, und wenigstens für die Halogen- und Schwefelbestimmung hat Platin als Kontaktsubstanz bei Pregl neuerlich Anwendung gefunden. Wir erwähnen erfolgreiche Versuche, die Oxydation der organischen Substanz auf nassem Wege zu erreichen, wobei Chromsäure als Oxydationsmittel diente (Brunner). Bereits 1899 hat schließlich M. Berthelot darauf hingewiesen, daß auch mit der kalorimetrischen Bombe Elementaranalysen von derselben Genauigkeit wie nach den besten anderen Methoden ausführbar sind. Namentlich in der von W. Hempel ausgearbeiteten Form findet das Verfahren für Explosivstoffe Anwendung.

Im wesentlichen haben wir den Stand der Dinge erreicht, den im Jahre 1910 F. Pregl vorfand, als er daran ging, die organische Mikroelementaranalyse zu entwickeln, die heute, nach 15 Jahren, in hoher Vollkommenheit dasteht, und die dabei begriffen ist, ihren Siegeszug durch die chemische Welt zu vollenden. Über den Anlaß zur Begründung seiner Methodik äußert sich Pregl selbst folgendermaßen: „Im Sommer des Jahres 1910 bin ich im Verlauf einer langwierigen Untersuchung zu einem Abbauprodukt gekommen, das damals nur in außerordentlich geringer Menge zu erhalten war. Damit wurde ich vor die Entscheidung gestellt, diese Untersuchung entweder mit ungewöhnlich großen Mengen von Ausgangsmaterial weiter zu verfolgen, oder die quantitative Analyse organischer Substanzen so zu verfeinern, daß auch mit bisher unerhört geringen Mengen korrekte Analysenzahlen, die die sichere Ableitung von Formeln gestatten, zu erhalten sind.“

Die Entwicklung der Preglschen Methoden in den Jahren 1910–1922 im einzelnen zu verfolgen, würde hier zu weit führen, außerdem hat der Schöpfer der Mikroanalyse in seinem Lehrbuch sich darüber ausführlicher geäußert, wobei er auch das (anorganische) „Centigrammverfahren“ von Emich als eine Art Vorstufe seiner eigenen Methodik erwähnt. Wir wollen uns lediglich die Grundzüge und die ganz ungewöhnlichen Schwierigkeiten vor Augen führen, welche zu überwinden waren.

Die Bestimmung des Stickstoffs in einer beliebigen organischen Substanz kann heute mit Mengen von 1 bis 4 mg in 60–70 Minuten, die Wägung eingeschlossen, mit mindestens derselben, eher größerer Genauigkeit ausgeführt werden, wie bei der Makrobestimmung nach Dumas. Obwohl die Preglsche Stickstoffbestimmung sich im Prinzip kaum von der Dumas-Methode unterscheidet, so kann sie doch den Anspruch erheben, in viel höherem Maße exakt zu sein. Die alte Methode beruhte auf einer Reihe von glücklichen Fehlerkompensationen, die neue arbeitet wesentlich rationeller. Eine erhebliche Verfeinerung liegt in der genauen Definition der Verbrennungsgeschwindigkeit, gemessen durch die Anzahl der pro Sekunde entbundenen oder entweichenden Gasblasen. Ferner geschieht die Reduktion der Stickoxyde zwar ebenfalls durch reduziertes Kupfer, nicht aber durch eine endständige, sondern durch eine mittelständige Reduktionsschicht. Nach Pregl vermag nämlich glühendes Kupfer unter Umständen (remde Beimengungen) Kohlensäure zu Kohlenoxyd zu reduzieren, wodurch die Stickstoffwerte erheblich zu hoch ausfallen können. Dadurch, daß der reduzierten Kupferschicht wieder Kupferoxyd folgt, wird namentlich, wenn ein geeignetes Temperaturgefälle aufrecht erhalten bleibt, dieser Fehler ausgeschaltet, eine Beobachtung, die früher bereits von E. Ludwig und G. Goldschmidt gemacht worden war. Die Messung des Stickstoffvolumens über 50 %iger Kalilauge bedingt eine empirische, jedoch von W. Brunner exakt begründete Korrektur von 2 % des gemessenen Raumes, entsprechend der raumbeschränkenden Wirkung der Kalilauge und ihrer Dampftension.

Auch die Kjeldahl-Methode hat Pregl für Mengen von 3–5 mg in fast wörtlicher Anlehnung an die Makrobestimmung einrichten können.

Die Kohlenstoff-Wasserstoff-Bestimmung ist im wesentlichen der Liebigschen Methode nachgebildet. Wieder ist sie charakterisiert durch exakte Regelung der Sauerstoffzufuhr und dadurch der Verbrennungsgeschwindigkeit. Ein Druckregler sorgt dafür, daß der Sauerstoffstrom niemals eine bestimmte Maximalgeschwindigkeit übersteigen kann, und daß bei zeitlich lebhafterer Verbrennung der Substanz die Gaszufuhr automatisch nachläßt. Die Rohrfüllung ist eine „Universalfüllung“, indem die Analyse halogen- und schwefelhaltiger Substanzen aller Art möglich ist. Die Unschädlichmachung der Stickoxyde erfolgt durch Bleidioxyd, das wegen seiner Eigenschaft bei verschiedenen Temperaturen verschiedene Mengen Wasser zurückzuhalten, in der „Hohlgrenate“ im Cymolbad, auf 170–180 ° erhitzt wird. Die Absorptionsapparate für Wasser (Calciumchlorid) und Kohlensäure (Natronkalk) müssen, da sie offen gewogen werden, mit einer sinnreichen Anordnung von capillaren Verengungen und Erweiterungen versehen werden, um sie für die Dauer der Abkühlung und Wägung gewichtskonstant zu halten. Da die insgesamt acht capillaren Verengungen dem Gasstrom einen unerwünschten Widerstand leisten, wird mit Hilfe der gelinden und regulierbaren Saugwirkung einer Mariotte'schen Flasche an der Austrittsstelle des Gasstromes aus dem Schnabel des Verbrennungsrohres Atmosphärendruck hergestellt: ein Überdruck an dieser wegen der notwendigen erhöhten Temperatur, gefährdetsten Stelle des Systems würde unweigerlich zum Entweichen von merklichen Wasser- und Kohlensäuremengen führen.

Die Halogen- und Schwefelbestimmung ist einerseits der Carius-Methode nachgebildet, andererseits der Kopfer-Denstedtschen Platin-Kontakt-Analyse; darin liegt ein erheblicher Fortschritt über die Makromethode hinaus, indem das umständliche Arbeiten mit

dem Bombenrohr wegfällt. Eine sehr praktische Neuerung ist die automatische Saugfiltrervorrichtung, die auf dem Wechsel von Wasser und Alkohol als Waschflüssigkeit und der damit wechselnden Oberflächenspannung beruht. Leider ist das Prinzip nur für die verhältnismäßig leichten Halogensilber-Niederschläge, nicht aber für Bariumsulfat anwendbar. Zum Aufsammeln der Niederschläge haben sich neuerdings die Filtermassen aus Glasfritte von Schott & Gen. und die Porzellanfilter der Berliner Manufaktur vorzüglich bewährt⁶⁾.

Preegl und seine Nachfolger haben ferner fast sämtliche organisch-analytischen Spezialmethoden, z. B. die Molekulargewichtsbestimmung nach Beckmann, die Bestimmung der Carboxylgruppen, des Methoxyls nach Ziesel, des Hydroxyls nach Zerewittinoff⁶⁾, der Aminogruppen nach van Slyke, des Methyls am Stickstoff derart ungearbeitet, daß sie mit Mengen von einigen Milligrammen einwandfrei durchführbar sind. Schließlich hat Preegl auch den Weg zur Ausarbeitung mikro-elektrolytischer Analysenmethoden gewiesen.

Um das Geleistete voll zu würdigen, muß man sich von den grundsätzlichen Schwierigkeiten Rechenschaft geben, die der Begründer der organischen Mikroanalyse zu überwinden hatte.

Voraussetzung war zunächst eine Wage von solcher Empfindlichkeit, daß das Gewicht der unerhört kleinen Substanzmengen genau definiert werden konnte, wobei aber die Wage eine im Verhältnis zu den Substanzmengen ungewöhnlich große Belastungsgrenze haben mußte, denn das Gewicht der Absorptionsapparate beträgt immerhin etwa den 10. Teil desjenigen, der bei der Makroanalyse üblichen Gefäße. Das Problem ist durch Dr. ing. h. c. W. Kuhlmann in vollendet Weise gelöst worden. Die Kuhlmann-Wage erlaubt es, jeden beliebigen Gegenstand von mäßigen Dimensionen bis zum Gewicht von 20 g mit einer Genauigkeit von 0,001 mg (= 10⁻⁷) in kürzester Zeit abzuwägen; der Wägfehler ist also, bei Anwendung von 3—4 mg eher kleiner als bei der Wägung von 0,2 bis 0,3 g auf der üblichen Analysenwage. In den letzten Jahren haben mehrere Firmen Mikrowagenkonstruktionen in den Handel gebracht, von deren Leistungsfähigkeit Verf. sich aus eigener Erfahrung noch nicht überzeugen konnte. Wirklichen Sinn konnte diese Empfindlichkeit natürlich nur haben, wenn es gelang, das Gewicht der zu wägenden Gegenstände entsprechend genau zu definieren, und das war nun allerdings keine ganz leichte Aufgabe. Immer wieder zeigt sich dem Betrachter hier dieselbe Schwierigkeit, welche umgekehrt der Übertragung gewöhnlicher Laboratoriumsmethoden ins Große hindernd oft im Wege gestanden hat: das mit dem Wechsel der Dimensionen sich ändernde Verhältnis von Oberfläche und Volum, als Kampf mit der Oberfläche könnte man wohl die dahingehenden Bemühungen des Mikrochemikers bezeichnen.

Die Oberfläche eines Makro-Chlorcalciumrohres (etwa 100 qcm) verhält sich zu der eines Mikroröhrchens (etwa 32 qcm) wie 3:1; aber die darin zu wägenden Substanzmengen (0,2 g und 4 mg) verhalten sich wie 50:1. Dementsprechend ist die unvermeidliche Feuchtigkeitshaut auf dem Mikroröhrchen, im Verhältnis zur festzustellenden Gewichtsänderung, etwa 16 mal so schwer, wie bei der Makroanalyse; was das heißt, vermag jeder Chemiker ohne weiteres zu beurteilen. Ganz ähnlich steht es im besonderen bei allen Kautschukverbindungen, hier liegen die Verhältnisse eher noch ungünstiger. Aber nicht nur die Oberfläche, auch der Inhalt der Verbrennungsrohre

und der Absorptionsapparate des Mikroanalytikers verringert sich gegenüber den Makroapparaten bei weitem nicht im selben Verhältnis wie die Substanzmengen. Z. B. ist der Inhalt eines Makroverbrennungsrohrs etwa 180 ccm, der eines Mikroröhrchens etwa 20 ccm, das Verhältnis also 9:1. Bei den Absorptionsapparaten machen sich deshalb Temperatur- und Barometerschwankungen wegen des wechselnden Auftriebs oder der wechselnden Dampfspannung in einer Weise bemerkbar, die wir von der Makroanalyse her nicht kennen. Es muß genügen, zu betonen, daß es trotzdem gelungen ist, alle diese neuen Fehlerquellen vollständig zu beherrschen.

Vor kurzem haben F. Holtz und W. Kuhlmann⁷⁾ eine Ultrawage beschrieben, die eine gegenüber der Mikrowage noch zehnfach größere Empfindlichkeit besitzt, sie soll die Ausführung gewisser Methoden mit einigen Zehntel Milligrammen Substanz erlauben.

Wir fragen uns — welche Bedeutung wird die neue Möglichkeit für die organische Chemie im allgemeinen gewinnen? Hat nicht der Chemiker doch meistens die üblichen 0,2 g für die Analyse zur Verfügung? Vermag die Mikroanalyse mehr zu leisten, als Gas und Sauerstoff zu sparen?

Ich glaube, man muß diese Frage unbedingt bejahen. Die organische Chemie früherer Zeiten war wesentlich die Chemie der Hauptprodukte einer Reaktion, die Untersuchung der Nebenprodukte mußte oft genug unterbleiben, weil eben ihre Menge für die bisher bekannten Methoden zu gering war. Die Mikroanalyse scheint berufen, hier entscheidend einzutreten und vielleicht unsere Kenntnisse vom Ablauf organischer Reaktionen in grundsätzlicher Weise zu erweitern. Unschätzbar ist sie schon heute für den physiologischen Chemiker, der in den Stand gesetzt ist, eine nicht absehbare Fülle von Untersuchungen auszuführen, die eben aus dem Zwang heraus vorher unterbleiben mußten, der F. Preegl zu seiner genialen Methode geführt hat: dem Mangel an Material. Ohne Zweifel, die organische Mikroanalyse ist nicht leicht zu erlernen und fordert vom Chemiker eine neue Steigerung seiner Fähigkeiten. Einzelne Forscher haben daher versucht, die Preeglschen Originalmethoden zu vereinfachen, um sie auch dem weniger Begabten zugänglich zu machen — ob das gelungen ist, darüber sind die Akten nicht geschlossen.

Jedenfalls aber dürfen wir rückblickend sagen, daß mit dem Jahre 1910 eine neue große Epoche in der Entwicklung der organischen Elementaranalyse begonnen hat.

[A. 88.]

Die neutralisierende Wirkung der aktivierten Bleicherden bei gesäuerten Schmierölen.

Von Dr. O. ECKART, München.

(Eing. 2/6. 1925)

Die Raffination der Mineralöle, zum Zwecke der Herstellung von Schmierölen, besteht bekanntlich in der Behandlung der Destillate mit konz. Schwefelsäure und

⁷⁾ B. 58, 266. — Anm. während des Drucks: Das an dieser Stelle beschriebene Modell ist nur in einem Exemplar vorhanden. W. H. F. Kuhlmann baut heute eine „Ultrawage“ neuerer Konstruktion, über deren Eignung für die Mikroanalyse Verf. sich später äußern wird. Eine vorläufige Prüfung geschah durch Überführung von $\text{BaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ in BaSO_4 mit Hilfe der Preeglschen Mikromuffel; z. B. gaben 0,3825 mg $\text{BaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$: 0,3665 mg BaSO_4 . Ba gef. 56.38 ber. 56.24 % (ausgeführt von cand. chem. H. Forkel im Laboratorium f. angew. Chemie u. Pharmazie d. Universität Leipzig).