

vorzeitigen Abriegelung des Wettbewerbes und läßt die Entwicklung vorzeitig zur Ruhe kommen. Wer rastet, der rostet! Im übrigen sollte man nicht gerade jetzt, wo die chemische Industrie sich mitten im Wiederaufbau befindet, von einer jahrelang bestens bewährten Gesetzgebung abgehen, deren Änderung völlig unübersehbare Wirkungen zur Folge haben könnte.

Sollte Deutschland aber durch den Beitritt zu irgendwelchen internationalen Abkommen (Europa-Union?) genötigt sein, die Ausnahmebestimmungen des § 1 abzuschaffen, wäre es erforderlich, dafür einen Ausgleich zu schaffen.

Für den Fall der Einführung des absoluten Stoffschutzes hat *Isay*⁸⁾ bereits 1910 vorgeschlagen, in das Patentgesetz folgende Bestimmung aufzunehmen:

„Ist der Gegenstand der Erfindung ein neuer chemischer Stoff, so hat das Patent keine Wirkung gegen später angemeldete Patente, welche ein neues Verfahren zur Herstellung dieses Stoffes betreffen.“

Durch eine solche gesetzliche Maßnahme wäre die unerwünschte Sperrwirkung des absoluten Stoffschutzes beseitigt, im übrigen könnte die Rechtsprechung seinen Mißbrauch verhindern. Eingeg. am 2. Januar 1952 [A 411]

⁸⁾ Diese Ztschr. 23, 1704ff. [1910].

Analytisch-technische Untersuchungen

Neue Schnellmethode zur Halogenbestimmung in organischen Substanzen

Von Dr. R. WICKBOLD

Aus dem Untersuchungslaboratorium der Chemischen Werke Hüls G.m.b.H. Marl, Krs. Recklinghausen

In Anlehnung an die Voigtsche Lampe wurde eine Quarzglasapparatur entwickelt, bei der die vergaste Substanz bzw. ihre Verbrennungsprodukte durch eine Leuchtgasflamme geleitet und die Reaktionsprodukte in einer Vorlage aufgefangen werden. Es gelingt mit ihrer Hilfe, den Halogengehalt halogenreicher organischer Substanzen (z. B. CCl_4) in kurzer Zeit sehr genau zu bestimmen.

Zur Bestimmung der Halogene in organischen Verbindungen ist es notwendig, die organische Bindung des Halogenes zuvor zu zerstören. Nach den gebräuchlichen Methoden geschieht dies durch völlige Oxydation der organischen Substanz. Die Methoden mit der größten Anwendungsbreite (*Carius*, *Parr*, *Baubigny* u. a.) umgehen dabei den direkten Weg der Verbrennung im Luft- oder Sauerstoff-Strom. Sie verwenden flüssige oder feste Oxydationsmittel unter gleichzeitiger Wirkung von höherer Temperatur und z. T. höherem Druck. Die direkte Verbrennung wird von *Pregl* in seiner bekannten Mikromethode¹⁾ und von *Grote* und *Krekeler*²⁾ angewendet.

Die quantitative Oxydation von 4–8 mg Substanz nimmt nach *Pregl* etwa 30 min in Anspruch. Dies und die Notwendigkeit von Platinkontakte zeigt die Schwierigkeiten, die einer direkten Verbrennung entgegenstehen. Nach *Grote* und *Krekeler* wird die Analysensubstanz in einem Quarzrohr im Stickstoff-Strom vergast und nach Zufuhr von Sauerstoff verbrannt, wobei der Reaktionsraum von außen mit einer Gasflamme kräftig geheizt werden muß. Die Wichtigkeit einer guten Beheizung wird von *Krekeler* noch besonders unterstrichen³⁾. Das Verfahren gestattet die Verbrennung in kürzerer Zeit und Beleganalysen zeigen, daß die quantitative Verbrennung von Substanzen mit einem Halogengehalt bis etwa 35% mit Sicherheit gelingt. Verbindungen mit höherem Halogengehalt wurden offenbar nicht untersucht. Im letzten Jahrzehnt hat diese Methode das wichtige Feld der Halogen- und Schwefel-Spurenenbestimmung erobert und sich hier weitgehend durchgesetzt.

Auf der Suche nach einer möglichst allgemein anwendbaren Methode, die insbes. auch die Analyse fester oder flüssiger Substanzen mit hohem Halogengehalt schnell und zuverlässig gestatten sollte, erschien uns die direkte Verbrennung und speziell die Arbeitsweise nach *Grote* und *Krekeler* als besonders geeignet. Unser Ziel war es, Tetrachlorkohlenstoff mit einem theoretischen Chlor-Gehalt von 92,19% noch quantitativ und schnell zu verbrennen. Es zeigte sich, daß dies mit der üblichen Quarzapparatur nach *Grote* und *Krekeler* nicht mehr möglich ist. Negative Abweichungen des Chlor-Gehaltes um mehrere Prozent wurden gefunden. Intensivere äußere Wärmezufuhr —

¹⁾ *Pregl-Roth*: Quant. Mikroanalyse, 6. Aufl. Wien (Springer-Verlag) S. 118.

²⁾ Diese Ztschr. 46, 106 [1933]. ³⁾ Ebenda 50, 337 [1937].

etwa dadurch, daß man den Reaktionsraum breit und flach ausbildet, um der Flamme eine größere Angriffsfläche zu bieten — ergab eine deutliche Verbesserung. Die Werte lagen aber auch dann noch etwa 1% unter der Theorie. Diese Versuche zeigten jedoch zur Genüge, daß einzige und allein neben genügend Sauerstoff eine intensive Wärmezufuhr die schnelle und quantitative Verbrennung hochhalogenierter Substanzen gewährleistet. Wir entschlossen uns, von der äußeren Wärmezufuhr abzugehen und die benötigte Temperatur im Innern des Quarzrohres selbst zu erzeugen. Dieser Gedanke ist bereits von *Voigt*⁴⁾ in einer Apparatur verwirklicht, die als sog. *Voigtsche Lampe* bekannt geworden ist. Danach wird die Analysensubstanz im Wasserstoff-Strom vergast und das Gasgemisch nach Zufuhr von Sauerstoff verbrannt. Das Verfahren vermochte sich nicht durchzusetzen, weil beim Zünden der Knallgasflamme gelegentliche Explosionen der Quarzapparatur nicht zu vermeiden waren. Die Entwicklung führte dann auch von der *Voigtschen Lampe* zur vorerwähnten Apparatur nach *Grote* und *Krekeler*.

An dieser Stelle muß noch kurz auf Nachteile hingewiesen werden, die beiden Methoden anhaften und die ihrer Ausdehnung auf Substanzen mit höherem Halogengehalt im Wege stehen. Man zündet das brennbare Gasgemisch durch Erhitzen der Apparatur von außen. Dabei läßt es sich, insbesondere nach *Grote* und *Krekeler*, nicht vermeiden, daß ein geringer Teil des mit Analysensubstanz beladenen Gases vor Anspringen der Flamme das Rohr unverbrannt passiert. Diese Verluste werden um so größer, je flüchtiger die Substanz ist. Ferner gibt es Substanzen, die sich im Wasserstoff- bzw. Stickstoff-Strom nicht unzersetzt vergasen lassen. So hinterlassen z. B. Polyvinylchlorid, Polyvinylidenchlorid und ihre Mischpolymerisate kohlige Rückstände. Sie müssen anschließend durch Umschalten der Apparatur mit Luft oder Sauerstoff verbrannt werden. Hierbei sind weitere Halogenverluste durch unvollständige Verbrennung möglich. Unter Berücksichtigung dieser Umstände entwickelten wir eine Apparatur (Bild 1), die diese Fehlerquellen vermeidet und uns die Lösung der eingangs gestellten Aufgabe ermöglichte.

Im Innern der aus Quarz gefertigten Apparatur brennt eine Leuchtgasflamme, durch die die vergaste Analysensubstanz bzw. ihre Verbrennungsprodukte hindurchgeleitet

⁴⁾ Ebenda 35, 654 [1922].

werden. Die Flamme wird außerhalb der Apparatur gefahrlos gezündet. Die Substanz wird mit Sauerstoff vergast. Dadurch entzündet sich das Analysengut meist bereits während der Vergasung. Auf alle Fälle wird ein etwaiger Krackrückstand ohne Schwierigkeiten verbrannt. Hierin liegen die besonderen Vorteile gegenüber den Apparaten nach Voigt und Grote-Krekeler.

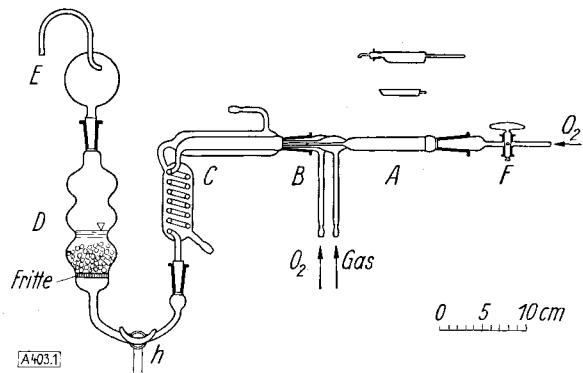


Bild 1
Gesamtbild der Quarzapparatur zur Halogenbestimmung

Das Gerät besteht aus 4 Hauptteilen.

1) Der Vergasungsraum A dient zur Aufnahme der Analysensubstanz und wird mit einem Quarzschiffchen bzw. Wägeschweinchen beschickt. Ein mit Schliff angeschlossenes Hahnstück F dient als Abschluß des Vergasungsraumes und gestattet die Zufuhr von Sauerstoff. Eine Kapillare führt vom Vergasungsraum in den Brenner B.

2) Dem Brenner B wird von unten Leuchtgas und Sauerstoff zugeführt, und zwar derart, daß das substanzführende Kapillarrohr zunächst von dem etwas weiteren Leuchtgasrohr und dieses schließlich von dem noch weiteren Sauerstoff-Rohr umschlossen wird. Die drei ineinander steckenden Rohre enden im Brennerkopf. Er ist als Schliffkern ausgebildet und paßt in die Hülse des Verbrennungsraumes C.

3) Der Verbrennungsraum C stellt ein etwas weiteres Quarzrohr dar, das mit einem Wasserkühlmantel umgeben ist. Er mündet in ein rechtwinklig gebogenes Rohr, an das sich ein angeschmolzener Schlangenkühler anschließt.

4) Die Absorptionsvorlage D ist aus Jenaer Glas geblasen und schließt sich mittels Schliff an den Quarzkühler an. Sie ist so ausgebildet, daß auch bei hohen Gasgeschwindigkeiten keine Flüssigkeit mitgerissen wird. Fritte und Glasperlen sorgen dabei für eine innige Berührung zwischen Gas und Flüssigkeit. Der Reitmeyer-Aufsatz E soll die letzten Flüssigkeitsspritzer zurückhalten.

Die Gase liegen mit nur geringem Druck an der Apparatur. Für Leuchtgas genügt der Leitungsdruck, Sauerstoff wird über ein Reduzierventil aus der Bombe mit etwa 100 mm Wassersäulen-Druck entnommen. In den Leitungen liegen Absperrhähne, die das Verhältnis der Gase zueinander zu regeln gestatten. Das Vakuum einer Wasserstrahlpumpe läßt die Gase durch die Apparatur streichen. Diese Vakuumleitung trägt ebenfalls einen Regelhahn.

Ausführung der Verbrennung

Zunächst wird bei abgenommenem Hahnstück der Brenner aus der Apparatur herausgenommen und nach Öffnen des Gashahns die Leuchtgasflamme entzündet. Nachdem man die Wasserstrahlpumpe an die Vorlage angeschlossen hat, wird die Flamme in den Vergasungsraum eingeführt. Dabei läuft ein kräftiger Wasserstrom durch die mit einander verbundenen Kühler. Die Flamme wird so geregelt, daß sie den Verbrennungsraum nahezu ausfüllt. Nun wird die Substanz im Wägeschweinchen in den Vergasungsraum eingeführt und das Hahnstück aufgesetzt. Ein Teil des Sauerstoffs streicht jetzt über die Substanz. Durch Erhitzen des Rohres mit einem Gasbrenner von außen wird die Vergasung und schließlich auch die Ver-

brennung der Substanz in Gang gesetzt. Es entwickelt sich eine meist ruhende Flamme, deren Reaktionsprodukte durch die Kapillare dem Gasbrenner zugeführt werden. Eine Einwaage von 0,1–0,5 g Substanz läßt sich so in längstens 5 min verbrennen. Die Verbrennung wird durch Schließen des Gashahnes abgebrochen. Darauf wird erst das Hahnstück abgenommen, dann der Brenner aus der Apparatur herausgezogen und das Schiffchen durch Neigen des Rohres herausgleiten gelassen. Nach Abnahme der Verbindung zur Wasserstrahlpumpe wird durch Betätigung des Dreiegehahnes h die Vorlagelösung in einen Titriertkolben abgelassen.

Bevor auf die weitere Verarbeitung des gebildeten Halogenids eingegangen wird, seien noch kurz die Vorgänge bei der Verbrennung in der Leuchtgasflamme erörtert. Chlor-haltige Substanzen setzen sich in der wasserstoffhaltigen Leuchtgasflamme praktisch quantitativ zu Chlorwasserstoff und Kohlendioxyd um. Freies Chlor läßt sich nur in Spuren nachweisen. Selbst die Zuführung von freiem Chlor liefert praktisch nur Chlorwasserstoff. Brom-Verbindungen verhalten sich anders. Hier findet nur noch teilweise Bildung von Bromwasserstoff statt, so daß ein Gemisch von Bromwasserstoff und freiem Brom resultiert. Bei jod-haltigen Substanzen sind die Reaktionsprodukte Jodpentoxyd und freies Jod. Demgemäß war auch die Vorlagelösung auszuwählen. Für die Verbrennung chlor-haltiger Verbindungen erwies sich Natronlauge als gut geeignet. Und zwar werden 10 ml n-Natronlauge angewendet und mit Wasser auf 40–50 ml verdünnt. Das bei der Verbrennung in großen Mengen entstehende Kohlendioxyd setzt das Alkali bis zum Ende des Versuchs vollständig zu Bicarbonat um, so daß ohne weitere Maßnahme die bequeme Titration nach Mohr angeschlossen werden kann. Für brom-haltige Verbindungen werden 10 ml n-Natronlauge ebenfalls auf 40–50 ml verdünnt und außerdem 1–2 ml 30 proz. Wasserstoffperoxyd zugesetzt. Die Titration nach Mohr kann ohne Verkochen des Peroxyd-Überschusses vorgenommen werden. Bei der Verbrennung jod-haltiger Substanzen hat sich als Vorlagelösung Natronlauge und Natriumthiosulfat bewährt. Man gebraucht je Versuch 10 ml einer Lösung, die an NaOH und $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ je 1 n ist, die in der Vorlage ebenfalls auf etwa 40–50 ml verdünnt werden. Wie schon erwähnt, entsteht bei der Verbrennung teilweise Jodpentoxyd. Dieses setzt sich schon im Verbrennungsraum als weißer Belag an den Wandungen ab und muß nach der Verbrennung mit Wasser in die Vorlage gespült werden. Während sich für die Chlor- und Brom-Bestimmung die Titration nach Mohr als besonders geeignet erwies, wurde schon in Hinblick auf den wenig günstigen Faktor für die Jod-Bestimmung ein anderer Weg beschritten. Nach dem Ansäuern mit Salzsäure und Zugabe von Stärkelösung wird zur Vorlagelösung, die noch überschüssiges Thiosulfat enthält, so lange n/10 Bromatlösung zugegeben, bis der erste Tropfen eine Blaufärbung hervorruft. Dann wird mit n/20 Silbernitrat-Lösung titriert, bis ein Umschlag von violett über grün zum reinen Gelb eintritt. Bei der Berechnung ist der Tropfen Bromat-Lösung, der die Blaufärbung der Lösung bewirkte, der also Jodid in freies Jod überführte, in Rechnung zu setzen. Die jodometrische Endpunktsanzeige ermöglicht die Anwendung von n/20 Silbernitrat, so daß der Faktor in tragbaren Grenzen bleibt.

Die Verbrennung von Flüssigkeiten geschieht grundsätzlich in gleicher Weise, wie sie für feste Stoffe beschrieben wurde. Die Substanz wird je nach Flüchtigkeit entweder im offenen Wägeschweinchen oder in dem auf Bild 1 mit wiedergegebenen Wägeschweinchen eingewogen. Dieses

ist so ausgebildet, daß es an einem angeschmolzenen Stiel in den Vergasungsraum eingeführt werden kann. Der Schliffstopfen trägt ein nach unten gebogenes Häkchen, das über einen Nocken im Vergasungsraum gleitet. Durch Zurückziehen des Gerätes löst sich der Schliffstopfen, worauf die Substanz vergast werden kann. Da die Flamme im Apparat bereits brennt und der Vergasungsraum unter geringem Unterdruck steht, sind Substanzverluste auch bei flüchtigen Substanzen hierbei ausgeschlossen. Es hat sich herausgestellt, daß die Vergasung von Flüssigkeiten bzw. das Abbrennen derselben besonders ruhig verläuft, wenn Wägeschiffchen oder Wägeschweinchen eine lockere Füllung von Asbestfasern erhalten.

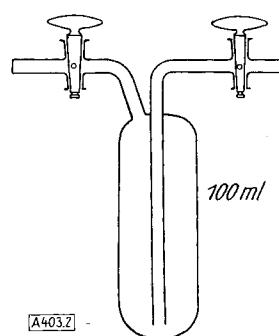


Bild 2. Gasprobengefäß
A403,2

Das Gefäß wird zunächst evakuiert gewogen, dann mit dem Substanzgas gefüllt und wieder gewogen. Man verbindet das Gefäß mit dem Hahnstück F der Apparatur und spült das Gas nach Betätigung der Hähne mit einem schwachen Stickstoff-Strom durch die Leuchtgasflamme. Bei genügender Reinheit der Laboratoriumsluft kann auch Luft zum Nachspülen durch das Probengefäß gesaugt werden.

In der Tabelle 1 sind Analysen chlor-haltiger Verbindungen zusammengestellt. Es wurden feste, flüssige und gasförmige Substanzen verbrannt und die Chlor-Gehalte mit guter Genauigkeit wiedergefunden. Das ursprüngliche Ziel, Tetrachlorkohlenstoff quantitativ zu verbrennen,

Für die Verbrennung halogen-haltiger Gase bedient man sich eines etwa 100 ml fassenden Gasprobengefäßes, das in Bild 2 dargestellt ist.

Das Gefäß wird zunächst evakuiert gewogen, dann mit dem Substanzgas gefüllt und wieder gewogen. Man verbindet das Gefäß mit dem Hahnstück F der Apparatur und spült das Gas nach Betätigung der Hähne mit einem schwachen Stickstoff-Strom durch die Leuchtgasflamme. Bei genügender Reinheit der Laboratoriumsluft kann auch Luft zum Nachspülen durch das Probengefäß gesaugt werden.

wurde erreicht. Mit gleicher Genauigkeit gelingt auch die Verbrennung von Polyvinylchlorid, wobei der Zeitbedarf derartiger Bestimmungen mit etwa 10 min einschließlich Einwaage und Titration besonders zu erwähnen ist.

A. Brom-Bestimmungen

Substanz:	Einwaage g	Verbrauch ml 0,1 n-AgNO ₃	theoret. % Br	gefunden. % Br
a) feste Stoffe:				
Bromthymolblau	0,2484	7,98	25,60	25,70
	0,2824	9,06		25,64
Bromkresolpurpur	0,3507	12,36	29,59	29,58
	0,3591	13,28		29,55
Bromphenolblau	0,3758	22,40	47,71	47,63
	0,3518	20,99		47,68
b) Flüssigkeiten:				
Monobrombenzol	0,2117	13,48	50,90	50,89
	0,3964	25,27		50,95
Äthylenbromid	0,2780	29,60	85,07	85,09
	0,3641	38,70		84,95
Bromoform	0,2624	31,13	94,85	94,81
	0,3540	41,98		94,77

B. Jod-Bestimmung

Substanz	Einwaage g	Verbrauch ml 0,05 n-AgNO ₃	theoret. % J	gefunden. % J
Äthyljodid	0,4208	53,91	81,36	81,30
	0,6541	83,90		81,37

Tabelle 2

Tabelle 2 zeigt eine Zusammenstellung von Analysen brom-haltiger Substanzen und einer Jod-Verbindung. Weitere jod-haltige Verbindungen standen nicht zur Verfügung. Es ergibt sich aber wohl zur Genüge aus den mitgeteilten Daten, daß eine schnelle und sichere Verbrennung aller halogen-haltigen Substanzen mit Ausnahme der Fluor-Verbindungen, die nicht untersucht wurden, mit der beschriebenen Apparatur möglich ist.

Die Lebensdauer der Quarzapparatur konnte durch die Einführung des wassergekühlten Verbrennungsraumes erheblich gesteigert werden. Ohne Kühlung geraten die Wandungen häufig bis fast zur Weißglut. Neben gelegentlichem Durchschmelzen findet dabei ein unaufhaltsamer Angriff der in fast allen Substanzen vorhandenen Alkalispuren auf die glühenden Wandungen statt. Ein solches Rohr hält kaum mehr als 150 Verbrennungen aus. Nach Einführung der Wasserkühlung hat der Angriff durch Alkalispuren ganz aufgehört. Eine derartige Apparatur läßt selbst nach 1000 Verbrennungen noch keine Korrosion erkennen⁵⁾.

Abschließend sei erwähnt, daß bei Anwendung potentiometrischer Titration mit 0,01 n Maßlösung die Methode auch zur Verbrennung von Mikroeinwaagen geeignet ist. Die Apparatur kann auch für Schwefel-Bestimmungen verwendet werden, wenn statt des schwefel-haltigen Leuchtgases ein anderes schwefel-freies Brenngas angewendet wird. Hierbei ist jedoch darauf hinzuweisen, daß bei Anwesenheit von Stickstoff in den Substanzen oder auch im Trägergas in der abgeschrägten Leuchtgasflamme reichlich Stickoxyde gebildet werden. Eine acidimetrische Bestimmung der durch Vorlegen von Wasserstoffperoxyd gebildeten Schwefelsäure ist daher infolge gleichzeitiger Bildung von Salpetersäure unmöglich. Da für Schwefel-Bestimmungen jedoch genügend andere bewährte Methoden zur Verfügung stehen, wurde dieser Weg bisher nicht weiter verfolgt.

eingeg. am 22. Oktober 1951 [A 403]

Substanz:	Einwaage g	Verbrauch ml 0,1 n-AgNO ₃	theoretisch % Cl	gefunden % Cl
a) feste Stoffe:				
p-Toluolsulfochlorid	0,1974	10,38	18,61	18,64
	0,2015	10,60		18,65
Semicarbazidhydrochlorid	0,1323	11,87	31,79	31,81
	0,1402	12,60		31,79
Monochloressigsäure	0,1500	15,90	37,52	37,58
	0,1631	17,32		37,65
m-Phenyldiaminhydrochlorid	0,1390	15,36	39,17	39,18
	0,1230	13,60		39,20
p-Dichlorbenzol	0,1241	16,88	48,24	48,23
	0,1059	14,40		48,21
Trichloressigsäure	0,1349	24,83	65,10	65,25
	0,1390	25,57		65,23
Hexachloräthan	0,1541	39,03	89,85	89,81
	0,1371	34,70		89,74
b) Flüssigkeiten:				
Äthylenchlorid	0,1208	24,35	71,47	71,47
	0,1017	20,50		71,47
Trichloräthylen	0,1782	40,61	80,95	80,80
	0,1832	41,71		80,73
Chloroform	0,0956	23,97	89,10	88,90
	0,0902	22,43		88,76
Tetrachlorkohlenstoff	0,1191	30,98	92,19	92,23
	0,1042	27,09		92,20
c) Gase:				
Vinylchlorid	0,2788	44,50	56,73	56,59
	0,2991	47,90		56,78
Äthylichlorid	0,2972	46,00	54,96	54,88
	0,2543	39,35		54,86

Tabelle 1. Chlorbestimmung durch Verbrennen

⁵⁾ Hersteller: Fa. Siemo-Apparatebau, Herne, Harpener Weg 13.