

8. Karl Bürger: Über eine Vereinfachung der Kohlenstoff- und Wasserstoff-Bestimmungsmethode nach Pregl.

[Aus d. Organ.-chem. Institut d. Techn. Hochschule München.]
(Eingegangen am 8. Dezember 1938.)

Die klassische Preglsche Mikro-Kohlenwasserstoff-Bestimmungsmethode ist dank der in unermüdlicher Arbeit vieler Analytiker gesammelten Erfahrungen heute eine der genauesten und zuverlässigsten Methoden der quantitativen organischen Elementaranalyse und damit zum unentbehrlichen Hilfsmittel des organisch arbeitenden Chemikers geworden. Sie stellt für den geübten Mikroanalytiker eine Methode von großer Einfachheit dar, wenngleich sie auch die ganze Sorgfalt und Genauigkeit analytischer Arbeit erfordert. Die kleinste Unachtsamkeit z. B. beim Glycerinieren der Gummidverbindungen oder eine Veränderung der Blasengeschwindigkeit oder eine Überlastung der Absorptionsmittel u. a. können grobe Fehler im Analysenergebnis nach sich ziehen. Sie auszuschalten und ihre Quellen aufzudecken und zu beseitigen, ist der Gegenstand unzähliger mühevoller aber auch erfolgreicher Versuche gewesen und ist es heute noch. Auch in bezug auf Wirtschaftlichkeit und Zeitsparnis ist mancher erfolgreiche Versuch unternommen worden, und die Dauer einer Analyse ist heute mit rund einer Stunde festgelegt. Die im folgenden beschriebene Vereinfachung der Preglschen CH-Bestimmungsmethode soll gerade in bezug auf Zeitsparnis ein Beitrag sein, gelingt es doch damit, die Analysetraining beinahe auf die Hälfte des bisherigen Zeitaufwandes herabzudrücken. Überdies erhält die Apparatur durch den Wegfall der Druckregler und der Mariotteschen Flasche eine wünschenswerte Vereinfachung. Es sei aber an dieser Stelle vermerkt, daß gerade die ursprüngliche Preglsche Anordnung insbesondere für Lehrzwecke ein ganz ausgezeichnetes Hilfsmittel darstellt, und daß sich nur der geschulte Analytiker technischer Vereinfachungen bedienen soll.

Die Vereinfachung der Preglschen CH-Bestimmungsmethode gründet sich auf die bei der Ausarbeitung der direkten Bestimmung des Sauerstoffs¹⁾ gemachten Erfahrungen über die Verwendbarkeit des geschlossenen Absorptionsröhrchens nach Flaschenträger²⁾, die für die Sauerstoffbestimmung sowohl an den beweglichen Stöpseln wie zur Verbindung mit dem Hydrierrohr mit Normalschliffen versehen wurden. Die Verwendung des trocknen, nicht gefetteten Normalschliffes an Stelle von Kautschukverbindungen hat sich in der Praxis der Sauerstoffbestimmung in zahlreichen Analysen von Körpern unbekannter Konstitution ausgezeichnet bewährt. Die erhaltenen Werte lagen durchwegs innerhalb der Fehlergrenze von 0.3% bei einer Einwaage von 3—5 mg.

Es lag daher nahe, das verschließbare Absorptionsröhrchen auf seine Verwendbarkeit bei der Kohlenwasserstoffbestimmung zu prüfen. Zahlreiche Versuche haben ergeben, daß sich zwei ebenfalls durch einen nicht gefetteten Normalschliff verbundene Absorptionsröhrchen sehr wohl verwenden lassen, und die Ergebnisse waren durchaus zufriedenstellend. Es konnte sogar eine größere Genauigkeit insbesondere der Kohlenstoffwerte

¹⁾ B. 71, 429 [1938].

²⁾ Pregl-Roth, 36—37; Flaschenträger, Ztschr. angew. Chem. 39, 717 [1926].

erzielt werden als mit dem offenen Preglschen Absorptionsröhren. Nach einigen Versuchen bewegten sich die gefundenen Kohlenstoffwerte fast ausnahmslos innerhalb von 0.2% unter der Theorie. Zu hohe Werte wurden fast nie erhalten. Dies möge eine Bestätigung für die Dichtheit der nicht gefetteten Normalschliffe sein, die auch keinen Schwankungen, weder durch Druck- noch durch Temperaturunterschiede, unterliegt, sobald man nur dafür sorgt, daß die Schliffe fest ineinander gedreht sind und daß das Wasser aus dem Verbrennungsrohr in Dampfform durch den ersten Schliff hindurchströmt. Kondensiert sich das Wasser bereits im Konus des Normalschliffes, so besteht die Gefahr, daß es zum Teil in die Beißführungsfläche zwischen Konus und Tubus kriecht und sich so der Absorption durch das Magnesiumperchlorat entzieht. Um dies endgültig zu vermeiden, hat man für eine gleichmäßige Erwärmung des Schliffes sowohl von innen wie von außen zu sorgen. Dies erreicht man dadurch, daß man vor dem Füllen des Verbrennungsrohres einen dünnen Silberdraht, der, um ein Herausfallen aus dem Verbrennungsrohr zu verhindern, an dem einen Ende zu einer kleinen Spirale gedreht wird, durch den Schliffkonus steckt. Die große Wärmeleitfähigkeit des Drahts gewährleistet eine konstante innere Erwärmung des Schliffes auf über 100°. Die Länge des Silberdrahtes ist bedingt durch die Länge des Schliffes. Er soll mindestens 1 cm über den Schliffkonus herausragen. Die äußere Erwärmung erfolgt durch den bereits bei der Preglschen Anordnung gebräuchlichen, von der Glasgranate aus beheizten Kupferbügel. Dieser wird für die Erwärmung des Schliffstubes in etwas breiterer Form verwendet, so daß er den ganzen Tubus bedeckt. Der auf diese Art erwärmte Schliff verbürgt eine hinreichende Dichtheit, und es wurden in keinem einzigen Falle zu niedrige Werte außerhalb der Fehlergrenze von 0.3 % erhalten, wohl aber bei dessen Nichterwärmung. Die Verbindungsschliffe zwischen dem Magnesiumperchlorat-Röhrchen und dem Natronasbest-Röhrchen werden nicht erwärmt, sie müssen nur fest ineinandergedreht werden. Um ein Eindringen von Kohlendioxyd und Wasser durch Diffusion in das Natronasbeströhrchen zu vermeiden, schließt man an dessen letzten Schliff ein weiteres kleines Natronasbest-Röhrchen an.

Die Verwendung des Normalschliffes an Stelle der bisher üblichen Gumimiverbindungen hat einige Änderungen der gesamten Apparatur zur Folge. Wie eingangs erwähnt, fallen in erster Linie die beiden Preglschen Druckregler weg. Eine Druckkonstanz ist in diesem System nicht mehr in derartigem Maße nötig, man hat nur auf eine konstante Blasengeschwindigkeit während der Verbrennung selbst zu achten, wofür das Reduzieradelventil an der Sauerstoffbombe genügt. Die Stromgeschwindigkeit ist wie früher 4 ccm je Minute. Ist man mit der Verbrennung der Substanz fertig, so erhöht man zweckmäßig die Blasengeschwindigkeit im System auf das Doppelte, während man das Rohr ein zweites Mal durchheizt. Des weiteren erübrigts sich in Zukunft die Verwendung von Luft, um den zur Verbrennung nötigen Sauerstoff aus dem Absorptionsröhren auszutreiben. Der Luftpumpe oder die Bombe fällt also weg. Man benötigt nur noch Sauerstoff, denn die verschließbaren Röhrchen behalten trotz Sauerstoff-Füllung eine ausgezeichnete Konstanz. Der Sauerstoff wird einer Bombe mittels Reduzieradelvents entnommen und gelangt durch einen gedämpften und paraffinierten Druckgummischlauch und über konz.

Schwefelsäure und Natronasbest getrocknet in das Verbrennungsrohr. Als Gefäß für die Aufnahme der Schwefelsäure und des Natronasbest eignet sich der bisher von Pregl angegebene Blasenzähler mit U-Rohr. Der Blasenzähler wird anstatt mit Kalilauge mit konz. Schwefelsäure gefüllt und das U-Rohr mit Natronasbest. Der Verschluß des U-Rohres erfolgt ebenfalls wie bei Pregl mittels eines mit Glaskitt präparierten Schliffstopfens. Das U-Rohr trägt an dem dem Verbrennungsrohr zugekehrten Ende den Konus eines 3/10-Normalschliffes, der die Verbindung mit dem seitlichen Ansatzrörchen des Verbrennungsrohres bildet, das an dieser Stelle den Tubus desselben Schliffes trägt; auch diese Schliffe werden mit Glaskitt fixiert.

Schließlich ist auch die Verwendung der Mariotteschen Flasche nicht mehr nötig, denn man bedarf ihrer weder zum Druckausgleich noch zur Messung der durch die Apparatur gestromten Mengen Sauerstoff und Luft. Auf diese Weise erreicht man, abgesehen von der Zeitersparnis, eine Vereinfachung der gesamten Apparatur, die sich in der Handhabung der Methode selbst günstig auswirkt. Im folgenden sei die Ausführung der Bestimmung und die Vorbereitung der Apparatur kurz beschrieben.

Der Aufbau der Apparatur.

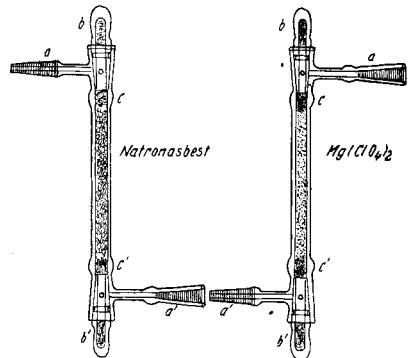
Der Aufbau der Apparatur ist ziemlich einfach. Das Verbrennungsrohr unterscheidet sich von den bisher üblichen nur dadurch, daß es am Schnabelende den Konus eines 3/10-Normalschliffes und am seitlichen Ansatzrohr den Tubus eines solchen besitzt. Länge und Füllung sind gleich wie bisher. An das Verbrennungsrohr wird dann das U-Rohr mit Blasenzähler angeschlossen und mit Glaskitt fixiert. Vom Blasenzähler weg führt der gedämpfte und paraffinierte Druckgummischlauch direkt zum Nadelventil der Bombe. Sodann stellt man die Blasengeschwindigkeit so ein, daß in der Sekunde 2 Blasen den Zähler passieren, und glüht das Rohr 8 Stdn. aus. Nach dem Ausglühen schließt man die beiden frisch gefüllten Absorptionsrörchen an das Verbrennungsrohr an und läßt 1 Stde. Sauerstoff durch sie strömen. Man bestimmt dann das Gewicht der Röhrchen auf 0.001 mg genau und kontrolliert ihre Konstanz, nachdem man noch einmal $\frac{1}{4}$ Stde. Sauerstoff durchgeleitet hat, durch abermaliges Wägen. Sind die Röhrchen konstant, was fast ausschließlich bereits nach dem 1-stg. Durchleiten von Sauerstoff erreicht wird, so kann unverzüglich zur Verbrennung der Testsubstanz geschritten werden.

Das Füllen und Anschließen der Absorptionsrörchen.

Die beiden Absorptionsrörchen werden in verd. Salpetersäure ausgekocht, sauber gewaschen und getrocknet. Sodann wird der innere Hohlraum der beweglichen Stopfen mit einem lockeren Wattebausch ausgefüllt und die Schliffe mit reinem entwässerten Wollfett gefettet, derart, daß man mit einem Mikrospatel auf eine Stelle des Schliffes zwischen der Hahnrolle und der seitlichen Bohrung eine kleine Menge Fett aufträgt und es dann mit dem Daumen und Zeigefinger über den Schliff so verteilt, daß es weder in die Hahnrolle selbst noch in die seitliche Bohrung eindringt. Den Schliff unterhalb der seitlichen Bohrung zu fetten, vermeide man tunlichst. Nach dem Fetten der beiden Hähne verschließt man das Röhrchen auf einer Seite und dreht den beweglichen Stopfen mehrmals

im Tubus, bis er glasklar sitzt. Dasselbe wiederholt man später mit dem zweiten Stopfen. Durch das noch offne Ende des Röhrchens schiebt man nun mit dem Silberspatel einen kleinen lockeren Wattebausch gegen den Hahn am anderen Ende und füllt die Absorptionsmittel (für Wasser Magnesiumperchlorat $Mg(ClO_4)_2$ sicc.

und für Kohlendioxyd Natronasbest) bis auf $\frac{1}{2}$ cm gegen den Schliff des nicht verschlossenen Teiles des Röhrchens an. Durch mehrmaliges Aufstoßen des Röhrchens auf eine feste Unterlage während des Füllens erhält man so eine gleichmäßige feste Füllung. Anschließend führt man wieder einen kleinen lockeren Wattebausch ein und verschließt nun auch, nachdem man den Schliff von etwa anhaftenden Absorptionsmittelteilchen gereinigt hat, auch auf dieser Seite. Die so gefüllten Röhrchen werden nun mit einem mit Benzol getränkten Rehlederlappen sauber gereinigt und mit zwei weiteren sauberen trocknen Rehlederläppchen nachpoliert. Von nun ab dürfen die Röhrchen nicht



a,a'... $\frac{3}{10}$ Normalschliff
b,b'... bewegl. Normalschliffstopfen mit Rille
c,c'... Wattebausch

Abbildung 1.
 CO_2 und H_2O -Absorptionsröhren.

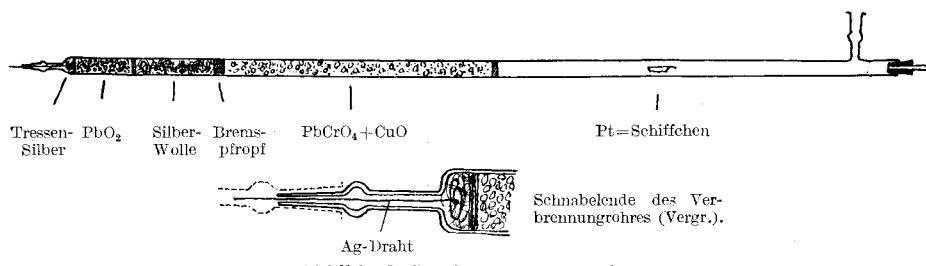


Abbildung 2. Verbrennungsrohr.

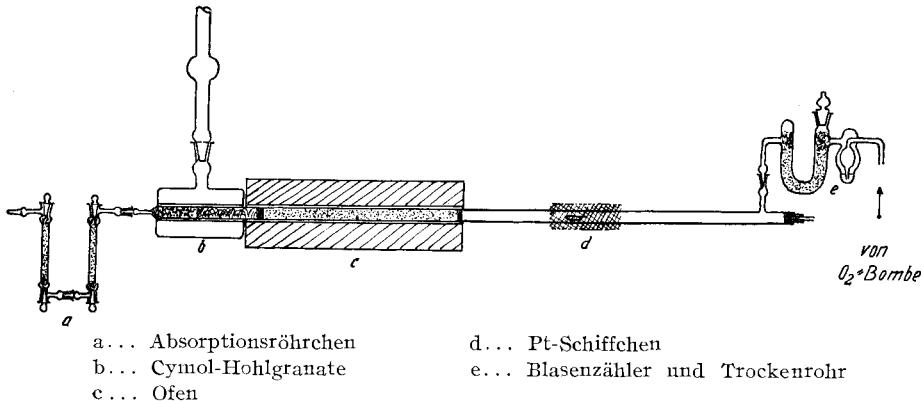


Abbildung 3. Gesamtapparatur.

mehr mit der bloßen Hand berührt werden, sondern nur noch mit Rehleiderhandschuhen oder Läppchen. Sodann werden beide Röhrchen an das Verbrennungsrohr angeschlossen. Das Anschließen ist für den Anfang nicht gerade leicht, und es bedarf einiger Übung, bis man es in der Hand hat, die Schliffe fest ineinander zu drehen, ohne daß diese brechen. Man beachte für das Ineinanderdrehen der Schliffe folgendes: Zuerst werden die beiden Absorptionsröhren aneinander geschlossen derart, daß man immer das Röhrchen, das den Schliffkonus trägt, also das Natronasbest-Röhrchen, unter leichtem Drücken in den Tübus dreht, bis die beiden Röhrchen zueinander parallel sind. (Drehrichtung von unten nach oben.) Nun öffnet man die beiden unteren Stopfen und schließt die Röhrchen an das Verbrennungsrohr so an, daß man mit der einen Hand das Verbrennungsrohr fest hält und mit der anderen die beiden Schliffe, diesmal Drehrichtung von oben nach unten, ineinander dreht. Hat man sich überzeugt, daß alle Schliffverbindungen fest sitzen, so öffnet man das durch einen Gummistopfen verschlossene Ende des Verbrennungsrohres und führt die Substanzeinwaage ein. Man verschließt das Rohr wieder und öffnet nun die beiden oberen Hähne der Absorptionsröhren durch vorsichtiges Drehen. Zuerst wird immer der Hahn des Magnesiumperchlorat-Röhrchens und dann der des Natronasbest-Röhrchens so geöffnet, daß man mit der einen Hand das jeweilige Röhrchen unten festhält, während man den Stopfen dreht. Diese Methodik ist auf alle Fälle stets einzuhalten.

Ausführung der Analyse.

Nach diesen Vorbereitungen schreitet man unverzüglich zur Analyse. Das Verbrennen der Substanz erfolgt genau wie bisher in einer Zeitdauer von 10 Minuten. Man bemerkt alsbald, daß sich das gebildete Wasser in dem Zwischenraum zwischen der seitlichen Bohrung des beweglichen Stopfens und dem Silberdraht kondensiert. Kann man eine weitere Zunahme an Wasser mit der Lupe nicht mehr feststellen, so ist der erste Teil der Verbrennung beendet. Man erhöht nun die Stromgeschwindigkeit auf das Doppelte und heizt den rückwärtigen Teil des Verbrennungsrohres noch einmal durch, was 5 Minuten in Anspruch nimmt. In dieser Zeit muß alles kondensierte Wasser bereits in das Innere des Magnesiumperchlorat-Röhrchens hineingetrieben sein. Ist dies nicht von selbst geschehen, was meistens bei größerer Einwaage oder höherem Wasserstoffgehalt der Substanz der Fall ist, so hilft man mit einem zweiten heißen Kupferbügel nach. Nach der Verbrennungsdauer von 15 Minuten werden die Röhrchen abgenommen. Hier halte man sich ebenfalls genau an die nachstehend beschriebene Art und Weise. Zuerst wird die Stromgeschwindigkeit wieder normalisiert, sodann wird der obere Hahn des Magnesiumperchlorat-Röhrchens um 180° gedreht, wieder so, daß man das Röhrchen mit der einen Hand am unteren Ende festhält, während der Stopfen gedreht wird. Dann verschließt man ebenso das Natronasbest-Röhrchen auf der oberen Seite. Nun werden die beiden Röhrchen, die noch miteinander verbunden sind, durch leichtes Drehen nach oben vom Verbrennungsrohr abgenommen und dann die beiden unteren Stopfen um 180° gedreht und die beiden Röhrchen auseinander genommen. Man trägt nun die beiden Röhrchen, ohne sie zu wischen, neben die Waage, läßt sie dort 10 Min. liegen, gibt dann zuerst das Magnesiumperchlorat-Röhrchen

mittels einer mit zwei sauberen Gummimanschetten versehenen Pinzette auf die Waage und stellt die Gewichtszunahme endgültig nach 5 Min. fest. Ebenso verfährt man dann mit dem Natronasbest-Röhrchen. Die Wägezeit erfordert also insgesamt 20 Min., die Dauer der gesamten Analyse also nur noch 35 Min. Während die Röhrchen neben der Waage liegen, macht man bereits die Einwaage für die nächste Verbrennung.

Die beiden Absorptionsröhrchen können auch mehr belastet werden als die bisher üblichen offnen Röhrchen. So ist die Magnesiumperchlorat-Füllung weitaus hinreichend für die Absorption von 250 mg Wasser, während die Natronasbest-Füllung mit 400 mg Kohlendioxyd belastet werden kann.

Die in vielen Versuchen erhaltenen Werte waren durchwegs zufriedenstellend, nicht nur mit der normalen Einwaage von 3—5 mg, sondern auch mit Einwaagen von 0.5—1 mg. Für die Analyse von Substanzen unbekannter Konstitution ist von einer derart kleinen Einwaage jedoch abzuraten, denn die Werte werden nur bei äußerster Reinheit der Substanz richtig erhalten. Die Versuche mit derart geringen Substanzmengen wurden nur des Interesses wegen unternommen. Auf eine Angabe der Testanalysenwerte sei an dieser Stelle verzichtet, da sich diese vereinfachte Methode in unserem Laboratorium allgemeiner Anwendung erfreut. Die Apparatur und die Röhrchen zeigen die beigefügten Abbildungen.

9. Felix Seidel und Adolf Brösamle: Chemische und textilchemische Studien an neuen Textilhilfsmitteln und Farbstoffen (III. Mitteil.).

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 25. November 1938.)

F. Seidel und O. Engelfried¹⁾ haben eine Reihe farbiger und farbloser neuer Textilhilfsmittel beschrieben und gezeigt, in welchen Mengen sie auf tierische, pflanzliche und künstliche Fasern aufziehen. Im wesentlichen handelte es sich um aromatische Amine — ähnlich den Grundkörpern organischer Farbstoffe —, die in Gegenwart von Pyridin mit langkettigen Acyl- und Alkylhalogeniden behandelt wurden. Inzwischen haben uns weitere Untersuchungen²⁾ an unseren Verbindungen erkennen lassen, daß nicht immer ihre Aminogruppen alkyliert sind, sondern daß sie vielfach Molekülverbindungen mit eingelagertem *n*-Octadecyl-pyridiniumbromid, C₅H₅N(Br)(C₁₈H₃₇) (I), sind. Dieses wirkt als hydrophile Gruppe und macht die Komplexe in Wasser gut löslich.

Andererseits läßt sich das ionogen gebundene Brom von (I) sehr leicht gegen andere Säurereste austauschen. Wir erhielten daraus durch Einwirkung von Salpeter- bzw. Pikrinsäure das *n*-Octadecyl-pyridinium-nitrat bzw. -pikrat. Neuerdings stellten wir jetzt auf die gleiche Weise das *n*-Octadecyl-pyridinium-naphthionat (II) her. Die Darstellung gelingt ohne Schwierigkeiten durch Erhitzen von I mit Natriumnaphthionat³⁾ in wäßriger Lösung; aus Benzol umkristallisiert, besitzt es den Schmp. 140—142°. Wir vermuteten, daß es mit einer der beiden Verbindungen

¹⁾ B. 69, 2567 [1936].

²⁾ B. 70, 2497 [1937].

³⁾ Die freie Naphthionsäure und ihr Silbersalz sind dazu ungeeignet.