

Quantitative organische Mikroelementaranalyse*

Von H. WAGNER

Mikroanalytisches Laboratorium der J. R. Geigy AG, Basel

Entwicklung der organischen Mikroanalyse

Als PREGL in den Jahren 1911 bis 1916 den Grundstein zur organischen Mikroanalyse legte, eilte er der Entwicklung der organischen Chemie voraus, indem er damit überhaupt erst die Möglichkeit schuf, viele Arbeiten – so z. B. die Erforschung der Naturstoffe – in Angriff zu nehmen. Zwischen der ersten Idee, Analysen mit Einwaagen von einigen Milligrammen auszuführen, und der endgültigen betriebssicheren Methode war ein sehr langer und mühevoller Weg, da es sich als unmöglich erwies, bereits bestehende Methoden einfach in einen kleineren Maßstab zu übertragen. Aus einer Aufgabe, die nebenbei ausgeführt werden sollte, wurde ein Lebenswerk. Es mußten einerseits die ganzen Bedingungen, apparativen Dimensionen und Hilfsmittel in zahlreichen Serienuntersuchungen studiert und andererseits neue Methoden geschaffen werden. 1916 erschien die erste Auflage von PREGLS Buch über organische Mikroanalyse, das noch heute in zeitgemäß abgeänderter Form bereits in siebenter Auflage¹ das Standardwerk darstellt. In den folgenden Jahren bis zu seinem Tode im Jahre 1930 kamen manche neue Bestimmungen dazu und wurden bereits bestehende verbessert.

PREGL schuf mit seinem Werk – das im Jahre 1923 mit dem Nobelpreis höchste Anerkennung fand – nicht nur die organische Mikroanalyse, sondern er befruchtete einerseits die *makroanalytischen Methoden*, die viele seiner Erfahrungen übernahmen, und machte es andererseits möglich, die später aus seinen Methoden und mit seinen Erfahrungsgrundlagen arbeitenden sogenannten *Halbmikromethoden* durch eine Vergrößerung um etwa eine Zehnerpotenz leicht zu entwickeln.

Zu Beginn der dreißiger Jahre hatte die organische Mikroanalyse nach ihrer ersten Erprobung und nach Heranbildung der ersten Generation von Mikroanalytikern – die fast durchwegs bei PREGL lernten – bereits zahlreiche Freunde gewonnen und hatte Eingang in manchen Hochschul- und Forschungsinstituten gefunden. Es war die Aufgabe der Chemikergeneration nach PREGL, die mikroanalytischen Methoden den Erfordernissen der Industrie anzupassen und zu beweisen, daß

auch in Fällen, da genügend Substanzmenge zur Verfügung steht, ihre Anwendung sinnvoll ist, da Zeit, Apparate, Reagenzien, Raum und Personal eingespart werden und doch dieselben Genauigkeiten zu erreichen sind wie mit Makromethoden.

Mit der Intensivierung der Forschung in der Industrie wurden auch hier mikroanalytische Laboratorien eingerichtet und aufgebaut. Es war nicht mehr – wie ursprünglich – Sache des Chemikers, Routineanalysen selbst auszuführen, sondern er hatte Mitarbeiter anzulernen, die nach seinen Erfahrungen und Ideen die Apparaturen bedienen. Er mußte die Methoden rationell, einfach und sicher gestalten, so daß sie von Hilfskräften nach einer relativ kurzen Anlernzeit ausgeführt werden konnten.

Mikrowaagen

Die Tendenz, rationeller und sicherer mit Hilfskräften arbeiten zu können, spiegelt sich auch im Waagenbau wieder. Die erste Type – eine gleicharmige Hebelwaage – wurde von PREGL in Zusammenarbeit mit KUHLMANN aus der Probierwaage für Edelmetalle der Firma Bunge entwickelt. Diese Schwingungswaage wurde im Laufe der Zeit durch einige zweckmäßige Ergänzungen, wie Gewichtsaufgabe von außen und leichtere Ablesung, verbessert, aber es muß vorweggenommen werden, daß die nach diesem Prinzip gebauten Mikrowaagen bis zum heutigen Tag keine Erhöhung der Genauigkeit und Empfindlichkeit erfuhren.

Ende der dreißiger Jahre wurde durch Einführung der gedämpften (aperiodischen) Waagen insofern ein Fortschritt erreicht, als die Ablesung auf der ruhenden Skala einfacher ist und vom Wägenden nicht so viel Konzentration erfordert, außerdem wurde die Wägezeit bedeutend verringert.

Als nach dem Kriege die Firma Mettler ihre nach einem anderen – hier wohl als bekannt vorauszusetzenden – Prinzip arbeitende einschalige Mikrowaage herausbrachte, die derzeit die rascheste Waage darstellt, war das sicherlich der Anstoß dazu, daß in neuerer Zeit von Sartorius und Oertling und später auch von anderen Firmen, z. B. Bunge, als Neuerung eine reiterlose Mikrowaage auf den Markt gebracht wurde.

Da man heute durch die Entwicklung neuer Endbestimmungsmethoden in der Lage wäre, manche Analysen mit noch kleineren Einwaagen als einigen Milli-

* Vortrag anlässlich der Winterversammlung des Schweizerischen Chemiker-Verbandes am 31. Januar 1959 in Freiburg.

¹ PREGL-ROTH, *Quantitative organische Mikroanalyse*, Wien 1958.

grammen auszuführen, ist auch in der Elementaranalyse der Wunsch nach Waagen vorhanden, die eine Ablesbarkeit, Genauigkeit und Reproduzierbarkeit aufweisen, die eine Zehnerpotenz unter den heute gebräuchlichen (von etwa 2 Mikrogramm) liegt. Die Belastbarkeit könnte nicht wie bisher bei 30 g sondern auch eine Zehnerpotenz tiefer liegen.

Diesen Wunschtraum konnten die Waagenkonstrukteure bisher nicht in zufriedenstellender Weise erfüllen. Immerhin sind erste Schritte in dieser Richtung vorhanden. Auf Basis der bekannten Quarzfadenwaagen für Ultramikroanalysen sind solche² sogar für die gravi-

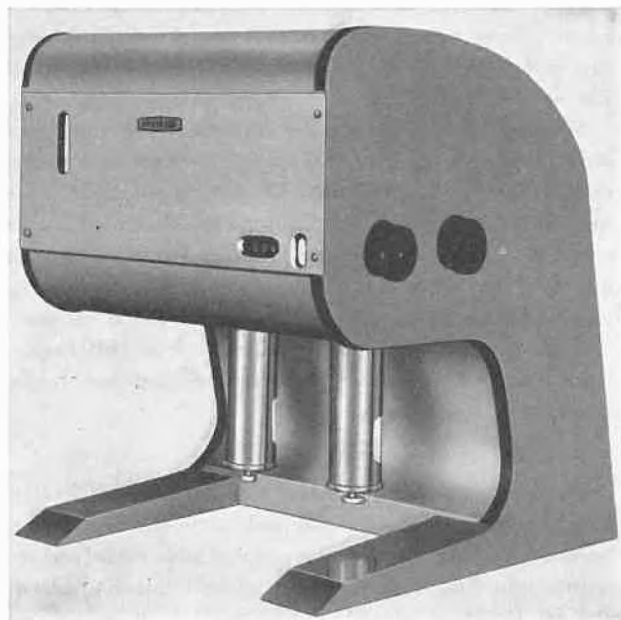


Abb. 1. Prototyp der Quarzfaden-Ultramikrowaage der Firma Oertling Ltd.

metrische Kohlenstoff-Wasserstoff-Bestimmung³ versucht worden. Anlässlich des Mikrochemischen Symposiums 1958 zeigte die Firma Oertling den Prototyp einer Quarzfadenwaage, der annähernd die gewünschten Werte erreichen soll. Die Wägung ist sehr rasch und einfach ausführbar, es kann auf 0,1 Mikrogramm abgelesen werden und die Belastung beträgt 0,5 g.

Als Beispiel der gegenwärtigen Tendenz im Waagenbau mit dem Ziel weitestgehender Automatisierung sei – obwohl nicht direkt hierher gehörend – erwähnt, daß vor kurzem von der Firma Ainsworth der Prototyp einer Analysenwaage mit elektronischer Verstärkereinheit und angeschlossener achtstelliger schreibender Rechenmaschine entwickelt wurde.

Verbrennungsapparaturen

PREGL hat die Verbrennungsanalysen von Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Halogen und Schwefel mit

² J.A.KUCK, P.L.ALTIERI und A.K.TOWNE, *Mikrochim. Acta* 1953, 254.

³ J.A.KUCK, P.L.ALTIERI und A.K.TOWNE, *Mikrochim. Acta* 1954, 1.

Gasheizung im wesentlichen ohne besondere Temperaturkontrolle ausgeführt. Mit einem Reihenbrenner wurde der Teil des Verbrennungsrohres beheizt, in dem der Kontakt lag, und von Hand wurde durch Vorrücken eines kleinen Brenners die Substanz vergast und in die heiße Zone vorgetrieben. Im Laufe der Zeit wurden erst gas- später elektrisch beheizte sogenannte Verbrennungsautomaten großteils in Eigenkonstruktion hergestellt, die das Vorrücken des kleinen Brenners selbsttätig und mit verschiedenen einstellbaren Geschwindigkeiten ausführen. Heute sind zahlreiche solcher Automaten, bei denen auf konstante und definierte Temperaturen besonders Wert gelegt wird, im Handel. Neueste Typen erlauben mit Hilfe einer Konstruktion nach dem Baukastenprinzip auf die individuellen Wünsche (in den verschiedenen Laboratorien werden heute die einzelnen Analysemethoden in zahlreichen Modifikationen angewendet) des Benützers einzugehen und bei Abänderung einer Methode die Apparatur entsprechend umzugestalten.

Die Bestimmung der Elemente

Ausgehend von den grundlegenden Arbeiten PREGLS wird im folgenden am Beispiel der wichtigsten Elemente der organischen Chemie über den Fortschritt und die Entwicklungstendenzen der Routinemethoden der Mikrochemie in der organischen Elementaranalyse berichtet. Bewußt wird die Größenordnung der klassischen Mikrochemie – das Arbeiten mit Milligrammeinwaagen – behandelt, da diese heute am meisten für die routinemäßige Ausführung angewandt wird. Die sogenannten Ultramikromethoden – mit Einwaagen von einigen zehntel Milligramm und weniger – gewinnen zwar immer mehr an Bedeutung, werden jedoch in der Elementaranalyse noch selten und meist nur für Spezialzwecke angewandt.

Halogen- und Schwefelbestimmung

Nach PREGL wurde die organische Substanz entweder in Anlehnung an das Verfahren von CARIUS im Einschmelzrohr (Mikrobombenrohr) mit konzentrierter Salpetersäure bei 250 bis 300 °C aufgeschlossen oder in einem kombinierten Verbrennungs- und Absorptionsrohr im Sauerstoffstrom mit Platin als Katalysator verbrannt. Die dabei gebildeten Halogen- und Sulfationen wurden als Silberhalogenide bzw. Bariumsulfat gefällt und gravimetrisch bestimmt. Es hat in der Folgezeit nicht an Versuchen gefehlt, einerseits die Zerstörung der organischen Substanz, andererseits die Endbestimmung abzuändern, um zu Methoden zu gelangen, die nicht so viel manuelles Geschick erfordern und rascher und sicherer auszuführen sind. Heute werden der CARIUS-Aufschluß sowie die gravimetrische Bestimmung kaum mehr ausgeführt.

Man brachte vielfach *Reduktionsverfahren* in Anwendung, wobei die Verbrennung im Wasserstoff^{4,5} wenig

⁴ H. TER MEULEN, *Recu. Trav. Chim. Pays-Bas* 47 (1928) 698.

⁵ A. LACOURT, *Mikrochem.* 23 (1938) 308.

Bedeutung erlangte, während der Aufschluß mit Kalium, Natrium^{6, 7, 8, 9} und Magnesium¹⁰ in einem Glasröhrchen – wie beim VOHL'schen Nachweisverfahren – zahlreiche Freunde fand.

In anderen Laboratorien wurde der *oxydierende Aufschluß* in einer Metallbombe mit Natriumperoxyd¹¹ bevorzugt, weil er in einigen Sekunden beendet ist, doch war die anschließende Endbestimmung wegen der hohen Salzkonzentration der Lösung nicht recht befriedigend¹².

In neuerer Zeit setzen sich die *trockenen Verbrennungen im Sauerstoff* wieder mehr durch, da sie äußerst einfach und sicher sind und zahlreiche Endbestimmungsmethoden für Halogen und eine zufriedenstellende direkte Titration für Sulfat gefunden werden konnten. Verschiedene Modifikationen^{13, 14, 15} der PREGL'schen Verbrennung bei erhöhter Temperatur sind als Schnellmethoden (eine Verbrennung ist in 10 bis 15 Minuten beendet) in Verwendung. Ein verblüffend einfaches Mikroverfahren hat SCHÖNIGER¹⁶ aus einer Makromethode¹⁷ entwickelt, das sich besonders für feste Substanzen eignet, bei denen auf Feststellung eines anorganischen Rückstandes verzichtet werden kann.

Die Substanz wird in ein kleines Stückchen Filterpapier eingewogen und eingewickelt. Dieses wird an einem Platinnetz befestigt, das in den Stopfen eines Erlenmeyerkolbens eingeschmolzen ist. Der Kolben wird mit einigen Millilitern verdünntem Wasserstoffsperoxyd beschickt und mit Sauerstoff gefüllt. Nach Anzünden des Filterpapiers wird die Substanz im geschlossenen Kolben verbrannt und nach Absorption der Verbrennungsprodukte der Gehalt an Halogen bzw. Schwefel maßanalytisch bestimmt.

Für die *maßanalytische Bestimmung des Chlorids und Bromids* stehen heute argentometrische^{6, 15}, jodometrische^{9, 12}, merkurimetrische^{18, 19}, potentiometrische²⁰ und amperometrische²¹ Methoden zur Verfügung.

Jod wird seit langem in äußerst zufriedenstellender Weise nach LEIPERT²² bestimmt.

Das bei der Verbrennung im Sauerstoff entstehende Jod wird in verdünnter Natronlauge absorbiert und mit Brom zu Jodat oxydiert. Das überschüssige Brom wird mit Ameisensäure zer-

setzt²³ und das Jodat nach Zusatz von Kaliumjodid in saurer Lösung zu Jod reduziert und mit *n*/50 Natriumthiosulfatlösung titriert.

Die bei der Verbrennung schwefelhaltiger organischer Substanzen entstehende *Schwefelsäure* konnte lange nicht in befriedigender Weise direkt titriert werden, weshalb zahlreiche indirekte Methoden Anwendung fanden^{24, 25, 26, 27}. In neuerer Zeit ist eine Methode veröffentlicht worden, bei der die Schwefelsäure mit Bariumperchloratlösung und Thorin* als Indikator in Isopropanollösung direkt titriert wird²⁸.

Sauerstoffbestimmung

SCHÜTZE²⁹ entwickelte 1939 ein brauchbares Halbmikroverfahren zur direkten Sauerstoffbestimmung, das von ZIMMERMANN³⁰ in den Mikromaßstab übertragen wurde und von UNTERZAUCHER³¹ zu einer Präzisionsmethode mit jodometrischer Endbestimmung ausgearbeitet wurde (Abb. 2).

Die Substanz wird im Stickstoffstrom vercrackt und über einen auf 1120°C erhitzten Kohlekontakt geleitet. Dabei wird der gesamte Sauerstoff der Substanz in Kohlenoxyd umgesetzt. Dieses wird anschließend über Anhydrojodsäure zu Kohlendioxyd oxydiert, wobei eine äquivalente Menge Jod entsteht, die dann nach dem LEIPERT'schen²² Verfahren bestimmt wird.

In neuerer Zeit^{32, 33} wurde vorgeschlagen, anstelle von reiner Kohle 50% platinierter Kohle als Kontakt zu verwenden, wodurch man die Temperatur auf 900°C herabsetzen kann. Außerdem wird das Verbrennungsrohr mit einer kurzen Schicht von auf 900°C erhitztem Kupfer beschickt, um Störungen durch schwefelhaltige Substanzen auszuschalten.

Stickstoffbestimmung

Für die Stickstoffbestimmung sind im wesentlichen zwei Wege eingeschlagen worden, die trockene Verbrennung nach DUMAS-PREGL und der nasse Aufschluß nach KJELDAHL.

Die Mikro-KJELDAHL-Methode findet meist für Reihenuntersuchungen in physiologischem und biologischem Material Anwendung. Es gibt wohl wenige andere Bestimmungen, bei denen so viel widersprechende Meinungen und Resultate veröffentlicht wurden. Der Grund

* Dinatriumsalz der 2(2-hydroxy-3,6-disulfo-1-naphthylazo)-phenylarsonsäure.

²³ F. VIEBÖCK und C. BRECHER, *Ber. dtsh. chem. Ges.* 63 (1930) 3207.

²⁴ A. WERNER, *Angew. Chem.* 52 (1939) 139.

²⁵ W. PADOWETZ, *Mikrochem.* 36/37 (1951) 648.

²⁶ R. BELCHER und A. M. G. MACDONALD, *Mikrochim. Acta* 1956, 1187.

²⁷ F. ZINNECKE, *Z. anal. Chem.* 132 (1951) 175.

²⁸ H. WAGNER, *Mikrochim. Acta* 1957, 19.

²⁹ M. SCHÜTZE, *Z. anal. Chem.* 118 (1939) 241.

³⁰ W. ZIMMERMANN, *Z. anal. Chem.* 118 (1939) 258.

³¹ J. UNTERZAUCHER, *Ber. dtsh. chem. Ges.* 73 (1940) 391; *Mikrochem.* 36/37 (1951) 706; *Analyst* 77 (1952) 584; *Bull. Soc. Chim. France* 1953 C, 71.

³² I. J. OITA und H. S. CONWAY, *Anal. Chem.* 26 (1954) 600.

³³ F. H. OLIVER, *Analyst* 80 (1955) 593.

⁶ K. BÜRGER, *Angew. Chem.* 54 (1941) 479.

⁷ W. ZIMMERMANN, *Mikrochem.* 31 (1944) 15, 33 (1948) 122, 35 (1950) 80, 40 (1952) 162.

⁸ A. DIRSCHERL, *Mikrochim. Acta* 1957, 421.

⁹ G. KAINZ, *Mikrochem.* 35 (1950) 466, 38 (1951) 124, 39 (1952) 1, 75.

¹⁰ W. SCHÖNIGER, *Mikrochim. Acta* 1954, 74.

¹¹ B. WURZSCHMITT, *Chem.-Ztg.* 74 (1950) 356; *Mikrochem.* 36/37 (1951) 769.

¹² G. KAINZ und A. RESCH, *Mikrochem.* 39 (1952) 292.

¹³ W. GROTE und H. KREKELER, *Angew. Chem.* 46 (1933) 106.

¹⁴ A. SCHÖBERL, *Angew. Chem.* 50 (1937) 334.

¹⁵ H. WAGNER und F. BÜHLER, *Mikrochem.* 36/37 (1951) 641.

¹⁶ W. SCHÖNIGER, *Mikrochim. Acta* 1955, 123, 1956, 869.

¹⁷ O. MIKL und J. PECH, *Chem. Listy* 46 (1952) 382, 47 (1953) 904.

¹⁸ W. KIRSTEN, *Mikrochem.* 34 (1949) 149.

¹⁹ F. E. CLARKE, *Anal. Chem.* 22 (1950) 553.

²⁰ J. A. NORTROP, *J. Gen. Physiol.* 31 (1948) 213. J. A. KUCK, M. DAUGHERTY und D. K. BATDORF, *Mikrochim. Acta* 1954, 297.

²¹ H. A. LAITINEN, W. P. JANNINGS und T. D. PARKS, *Ind. Eng. Chem. (Anal. Ed.)* 18 (1946) 355.

²² TH. LEIPERT, *Mikrochem., Pregl-Festschrift*, 1929, S. 266.

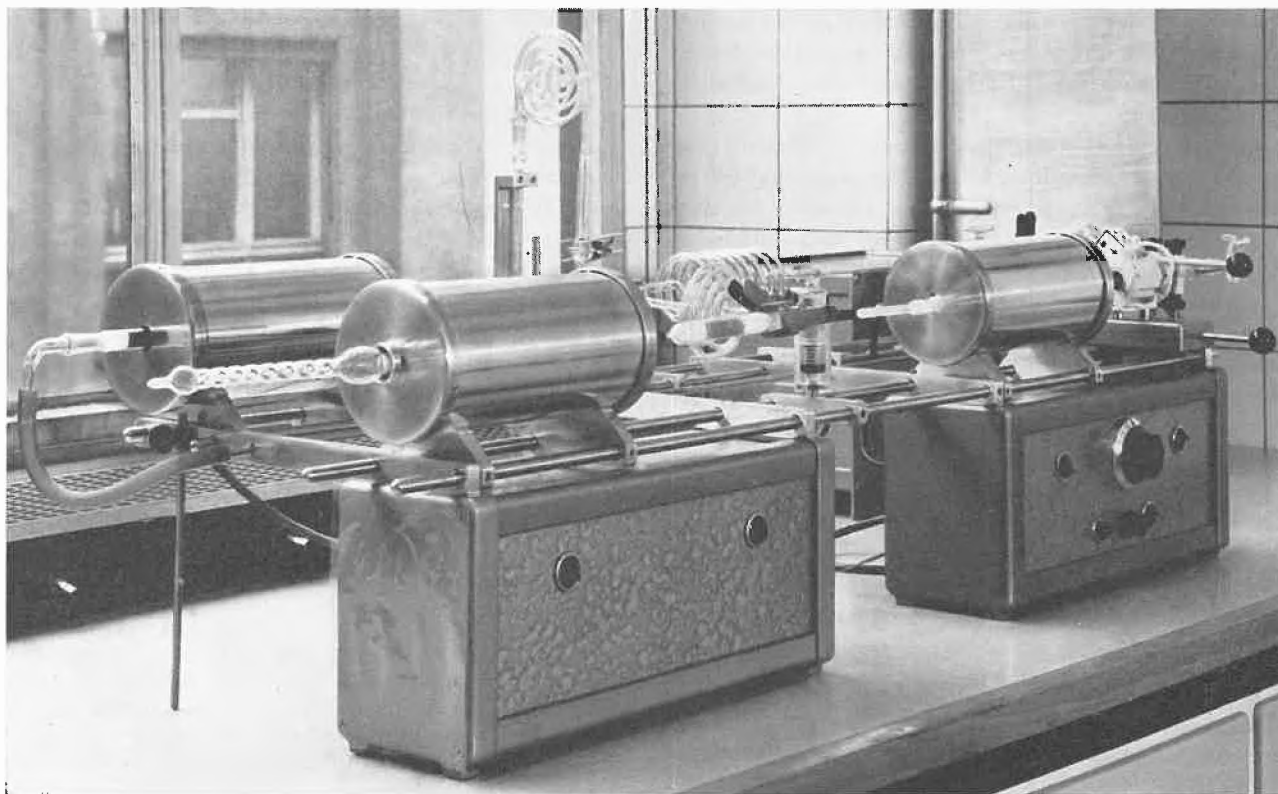


Abb. 2. Sauerstoffbestimmung nach UNTERZAUCHER, Verbrennungsautomat von Dr. HÖSLI
(aus dem mikroanalytischen Laboratorium der J. R. Geigy AG)

ist darin zu suchen, daß nur jene Verbindungen zuverlässige Werte ergeben, bei denen der Stickstoff in einer zur Ammoniakbildung geeigneten Bindung vorliegt bzw. in eine solche übergeführt werden kann³⁴.

Die Substanz wird mit Schwefelsäure unter Zusatz von Katalysatoren verascht und der Stickstoff in Ammoniumsulfat übergeführt^{35,36}. Durch Alkalisieren wird das Ammoniak freigesetzt, mit Wasserdampf in vorgelegte Säure übergetrieben und der Säureüberschuß mit Lauge zurücktitriert. Neben der Titration wurden – besonders für geringe Mengen – auch Verfahren zur kolorimetrischen Bestimmung³⁷ aufgegriffen.

Nach PREG-L-DUMAS wird die Substanz, mit Kupferoxyd vermischt, in einem Verbrennungsrohr unter völligem Luft- bzw. Stickstoffausschluß im Kohlendioxidstrom verbrannt und der Stickstoff in einer Gasbürette (Azotometer) über 50prozentiger Kalilauge aufgefangen und gemessen.

Bei der Verbrennung der Substanz entstehen neben Stickstoff, Stickoxyden, Kohlendioxyd, Kohlenoxyd und Wasser noch größere Mengen gasförmiger Krackprodukte, weshalb das Verbrennungsrohr zur Oxydation dieser störenden Verbindungen mit Kupferoxyd beschickt ist und die Verbrennung mit sehr langsamer Strömungsgeschwindigkeit vor sich zu gehen hat. Me-

tallisches Kupfer, ein weiterer Bestandteil der Rohrfüllung, sorgt für die Reduktion der Stickoxyde und Entfernung des Sauerstoffs.

Diese Methode wurde ohne wesentliche Änderungen viele Jahre hindurch beibehalten, bis 1943 von ZIMMERMANN³⁸ eine Schnellmethode vorgeschlagen wurde, die statt bisher etwa 90 Minuten nur 25 bis 30 Minuten benötigte. Da er die Verbrennungsgase zweimal über die Rohrfüllung leitete, konnte mit größeren Strömungsgeschwindigkeiten gearbeitet werden.

In der Folge fand man Substanzen – unter andern Purine und Pyrimidine –, die zu tiefe Stickstoffwerte ergaben, und zwar deshalb, weil die Oxydationskraft des mit der Substanz vermischten Kupferoxydes zu gering war und man Abscheidung von «stickstoffhaltiger Kohle» nachweisen konnte. Einerseits erhöhte man die Temperaturen, andererseits wurden oxydierende Substanzen der Einwaage zugemischt oder man verzichtete auf ein Vermischen mit Kupferoxyd überhaupt und überschichtete die in ein Schiffchen eingewogene Substanz mit Oxydationsmitteln³⁹. Bei anderen organischen Substanzen hingegen wurden manchmal zu hohe Stickstoffwerte gefunden. Massenspektrographisch⁴⁰ konnte nachgewiesen werden, daß bei der Verbrennung in manchen

³⁴ G. KAINZ, *Österr. Chem.-Ztg.* 57 (1956) 242.

³⁵ F. PILCH, *Mh. Chem.* 32 (1921) 21.

³⁶ A. FRIEDRICH, *Z. physiol. Chem.* 216 (1933) 68.

³⁷ H. ROTH, in *Methoden der organischen Chemie* (Houben-Weyl), 4. Auflage, Band 11, S. 195, Stuttgart 1953.

³⁸ W. ZIMMERMANN, *Mikrochem.* 31 (1944) 42.

³⁹ H. GYSEL, *Helv. Chim. Acta* 22 (1939) 1088, 35 (1952) 802.

⁴⁰ J. C. VAN METER, C. W. BAILEY und E. C. BRODIE, *Anal. Chem.* 23 (1951) 1638.

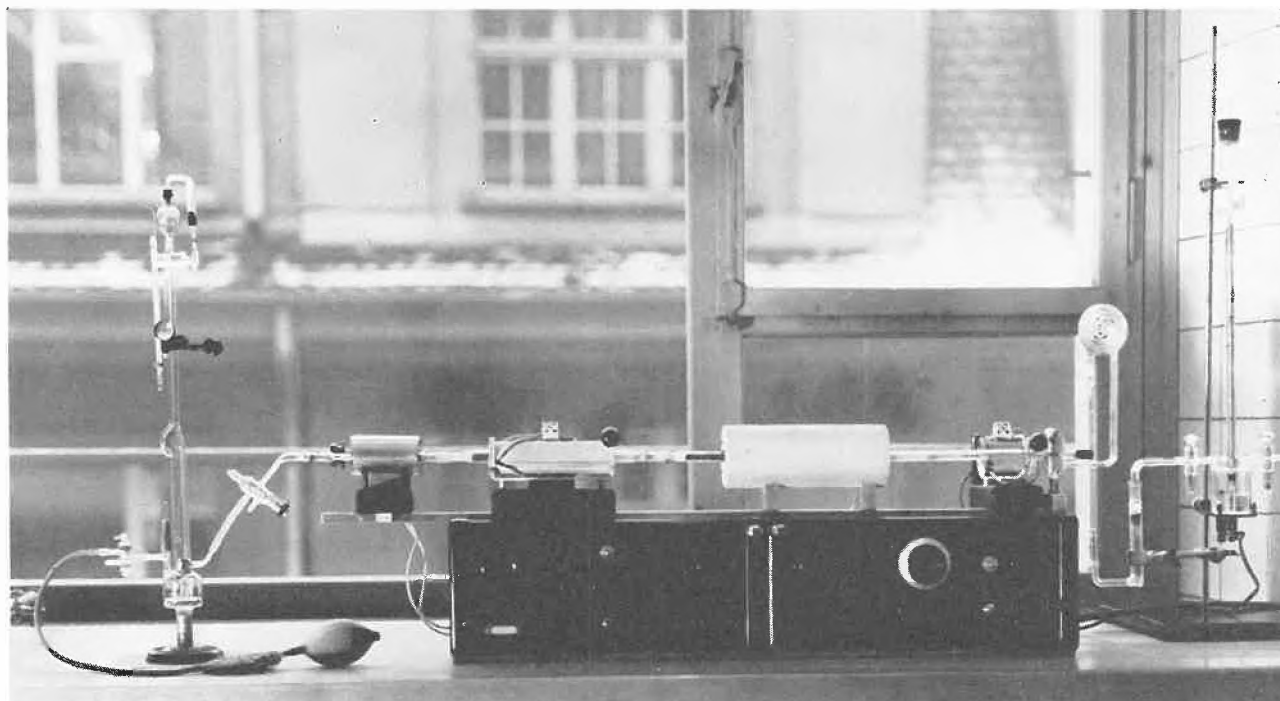


Abb. 3. Modifizierte Stickstoffbestimmung nach UNTERZAUCHER, Apparatur von Dr. HÜSLI
(aus dem mikroanalytischen Laboratorium der J.R.Geigy AG)

Fällen beträchtliche Mengen Methan entstehen, das noch bei 700 °C sehr beständig ist.

In eleganter Weise scheinen all diese Probleme durch einen Vorschlag von UNTERZAUCHER⁴¹ gelöst zu sein. Es wird auf jeden Zusatz eines festen Oxydationsmittels zur Substanzeinwaage verzichtet, in ein Schiffchen eingewogen und dann in einem Kohlendioxidstrom, dem Sauerstoff zugemischt wird, verbrannt. Am Ende des Verbrennungsrohres befindet sich eine ziemlich lange auf 500 °C erhitzte Schicht metallischen Kupfers, die den überschüssigen Sauerstoff quantitativ aus dem Gasstrom entfernt und die Stickoxyde reduziert. Der Stickstoff wird wie bisher in einem Azotometer über Lauge aufgefangen. Verschiedene Modifikationen dieser einfachen und raschen Methode (15 bis 20 Minuten werden für eine Bestimmung benötigt) wurden später veröffentlicht^{42, 43, 44, 45}.

Kohlenstoff-Wasserstoff-Bestimmung

Über diese Methode, der wichtigsten in der organischen Analyse, sind seit den grundlegenden Arbeiten PREGLS eine Unzahl von Publikationen erschienen, die sich anfänglich mit Aufklärung von Fehlermöglichkeiten, später mit einer Vereinfachung und weitgehenden Automatisierung sowie Erleichterung zur Anlernung von

Hilfspersonal und um Aufsuchen neuer Möglichkeiten bemühten.

Prinzipiell sind zwei Wege eingeschlagen worden, die organische Substanz zu zerstören. Erstens der klassische der trockenen Verbrennung und zweitens der nasse Aufschluß⁴⁶.

Die Bestimmung des Kohlenstoffs auf nassem Wege wird mehr für physiologisches Material und explosive Stoffe angewendet, da man einerseits nicht gerne auf die gleichzeitige Bestimmung des Wasserstoffes verzichtet und andererseits immer wieder bei verschiedenen Substanzgruppen auf Schwierigkeiten einer quantitativen Erfassung stößt. Da sie seltener angewendet wird, soll hier nicht näher darauf eingegangen werden.

Die Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff auf trockenem Wege nach PREGL erfolgt nach dem alten LIEBIGSchen Prinzip. Die in ein Schiffchen eingewogene Substanz wird durch Erhitzen im Sauerstoffstrom, der frei von Kohlendioxid und Feuchtigkeit sein muß, in einem horizontal liegenden Verbrennungsrohr vergast und die Dämpfe über einen erhitzten Kontakt geleitet, an dem die Verbrennung zu Kohlendioxid und Wasser stattfindet. Die aus dem Verbrennungsrohr austretenden Gase werden durch Absorptionsröhrchen geleitet und diese vor und nach der Analyse gewogen.

a) Verbrennung der Substanz

Schon PREGL hat im Laufe seiner Studien beobachtet, daß nicht alle Substanzen gleich leicht quantitativ zu

⁴¹ J. UNTERZAUCHER, *Chem.-Ing.-Techn.* 22 (1950) 128, *Mikrochem.* 36/37 (1951) 706.

⁴² A. DIRSCHERL, W. PADOWETZ und H. WAGNER, *Mikrochem.* 38 (1951) 271.

⁴³ W. MANSER und A. EGLI, *Helv. Chim. Acta* 37 (1954) 1048.

⁴⁴ W. KIRSTEN, *Anal. Chem.* 29 (1957) 1084.

⁴⁵ G. INGRAM, *Mikrochim. Acta* 1953, 131.

⁴⁶ D. D. VAN SLYKE, J. FOLCH und J. PLATZIN, *J. Biol. Chem.* 136 (1940) 509.

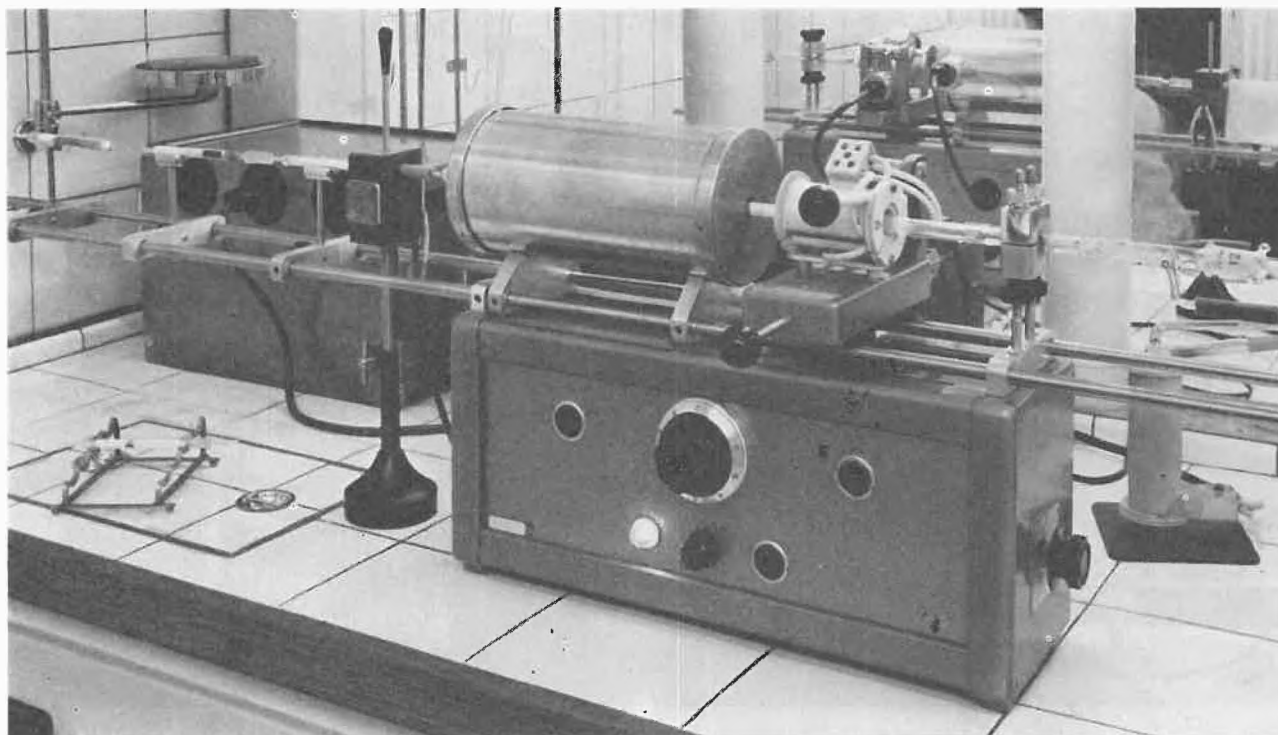


Abb. 4. Apparatur zur Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff (aus dem mikroanalytischen Laboratorium der J. R. Geigy AG)

oxydieren sind. Er hat daher einige definierte Maßnahmen (festgelegte und langsame Strömungsgeschwindigkeit, Reguliersystem, um Änderungen der Strömungsgeschwindigkeit während der Verbrennung zu vermeiden, individuelle Verbrennung jeder Substanz von Hand usw.) vorgeschlagen, die für die Güte seiner Ergebnisse verantwortlich waren. Spätere Änderungen an diesem System sollten vor allem eine quantitative Verbrennung unter schnelleren und einfacheren Bedingungen erreichen. Bei der sogenannten «Verbrennung im leeren Rohr»⁴⁷ wird bei gleichzeitiger Temperaturerhöhung die Strömungsgeschwindigkeit des Sauerstoffstromes auf das mehr als 10fache der PREGL'schen Methode gesteigert und ohne Kontakt verbrannt. In jüngster Zeit wurden bei anderen Schnellmethoden hingegen wieder neue Kontaktmaterialien^{48, 49} (Zersetzungsprodukt von Silberpermanganat, Kobaltoxyd Co_3O_4 und andere) vorgeschlagen, die sogar ein Herabsetzen der Verbrennungstemperatur bis 500°C erlauben. So ist man heute in der Lage, die Verbrennung in 10 bis 15 Minuten ohne Schwierigkeiten auszuführen.

b) Abtrennung störender Verbrennungsprodukte

Ein Großteil der Elemente, die noch neben Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff in organischen Substanzen vorhanden sind, ergibt störende Verbindungen,

⁴⁷ G. INGRAM, *Mikrochim. Acta* 36/37 (1951) 690.

⁴⁸ J. KÖRBL, *Mikrochim. Acta* 1956, 1705. J. HORÁČEK und J. KÖRBL, *Chem. & Ind.* 1958, 101.

⁴⁹ M. VEČEŘA, D. ŠNOBL und L. SYNEK, *Mikrochim. Acta* 1958, 9. M. VEČEŘA und L. SYNEK, *Coll. Czech. Chem. Comm.* 23 (1958) 331, 1202.

die aus dem Gasstrom entfernt werden müssen. Für Schwefel und Halogen verwendet man auch heute noch metallisches Silber. Ein Problem für sich stellen die Stickoxyde dar. PREGL verwendete zu ihrer Bindung Bleidioxyd, das jedoch den Nachteil hat, Wasser und unter Umständen auch Kohlendioxyd zurückzuhalten und das außerdem von unterschiedlicher Qualität sein kann⁵⁰. Neben Kupfer^{51, 52, 57}, das den Nachteil baldiger Erschöpfung hat, sind zahlreiche Absorptions- und Reaktionsmittel versucht worden. Von diesen hat in jüngerer Zeit das Mangandioxyd⁵³ am meisten Verbreitung gefunden. Immer mehr muß mit dem Auftreten von Substanzen, die noch andere störende Elemente enthalten, gerechnet werden (z. B. Phosphor, Fluor, Silicium u. a.). In neuerer Zeit beschäftigen sich verschiedene Arbeiten^{54, 55, 56} mit diesen Problemen.

c) Bestimmung von Kohlendioxyd und Wasser

Während sich im Laufe der letzten 15 Jahre praktisch bei allen routinemäßig ausgeführten Analysen volumetrische Endbestimmungsmethoden durchgesetzt haben und obwohl gerade bei der Kohlenstoff-Wasserstoff-

⁵⁰ F. R. CROPPER, *Mikrochim. Acta* 1954, 25.

⁵¹ J. LINDNER, *Ber. deutsch. chem. Ges.* 55 (1922) 2025; *Z. anal. Chem.* 66 (1925) 305

⁵² G. KAINZ, *Mikrochim. Acta* 39 (1952) 166.

⁵³ R. BELCHER und G. INGRAM, *Anal. Chim. Acta* 4 (1950) 401.

⁵⁴ R. BELCHER, J. E. FILDES und A. J. NUTTEN, *Anal. Chim. Acta* 13 (1955) 431.

⁵⁵ C. A. RUSH, S. S. CRUIKSHANK und E. J. H. RHODES, *Mikrochim. Acta* 1956, 858.

⁵⁶ R. N. MCCOY und E. L. BASTIN, *Anal. Chem.* 28 (1956) 1776.

⁵⁷ J. UNTERZAUCHER, *Mikrochim. Acta* 1957, 448.

Bestimmung die ersten Vorschläge in das Jahr 1922⁵¹ zurückreichen, wird doch heute noch fast durchwegs gravimetrisch gearbeitet. Dies hat zwei Nachteile: Erstens kann die Genauigkeit kaum mehr erhöht werden, und zweitens ist die Geschwindigkeit nicht mehr wesentlich zu steigern. Immerhin sind bereits zahlreiche und gerade in jüngster Zeit einige bemerkenswerte Vorschläge, die auf eine Änderung und Verkürzung der Endbestimmung hinzielen, gemacht worden.

Einmal sei der Vorschlag von UNTERZAUCHER⁵⁷ genannt, der Kohlenstoff und Wasserstoff auf jodometrischem Wege in einer kombinierten Mikro-Kohlenstoff-Wasserstoff-Sauerstoff-Apparatur bestimmt, wobei es wegen des günstigen Umrechnungsfaktors sogar möglich ist, die Einwaage zu verkleinern.

Die Substanz wird im Luftstrom über Kupferoxyd verbrannt, mit metallischem Kupfer der überschüssige Sauerstoff entfernt und die Stickoxyde zerlegt. Das Wasser wird ausgefroren und das Kohlendioxyd durch eine angeschlossene Sauerstoffapparatur geschickt – also am Kohlekontakt zu Kohlenoxyd reduziert. Dieses wird über Anhydrojodsäure geleitet, wobei Oxydation zu Kohlendioxyd stattfindet und die äquivalente Menge Jod in Freiheit gesetzt wird, die dann jodometrisch bestimmt wird. Unmittelbar darauf wird das ausgefrorene Wasser durch Erhitzen der Kühlfalle ebenfalls über den Kohlekontakt geleitet, wobei wieder Kohlenoxyd entsteht, das auch wie vorher jodometrisch bestimmt wird.

Weiterhin werden manometrische Verfahren^{58, 59} vorgeschlagen, die allerdings vorwiegend für ¹⁴C-Verbindungen Anwendung finden. Im Anschluß an eine PREGLsche Verbrennung sind anstelle der Absorptionsgefäße Kühlfallen vorhanden, in denen das Wasser bei -80°C und das Kohlendioxyd bei -190°C ausgefroren werden. Nach Anschluß an ein Manometer wird evakuiert und fraktioniert aufgetaut und der Druck gemessen.

In neuerer Zeit verdienen Vorschläge aus der Eisenindustrie zur schnellen Bestimmung des Kohlenstoffes mit Hilfe physikalisch-chemischer Methoden Aufmerksamkeit. So die coulometrische Kohlenstoffbestimmung mit elektrolytisch-potentiometrischer Endpunktsanzeige von OELSEN und Mitarbeitern⁶⁰.

Die Kohlensäure wird unter Bildung von Bariumcarbonat gebunden und die hierbei eintretende Konzentrationsänderung der Lösung potentiometrisch beobachtet. Die durch die Absorption verbrauchte Menge Barytlauge wird elektrolytisch erneuert, bis das Ausgangspotential wieder erreicht wird. Die hierfür benötigte Strommenge wird in Coulomb gemessen und daraus die absorbierte Menge Kohlendioxyd bzw. der Kohlenstoffgehalt der Probe errechnet.

Ein weiteres Verfahren wurde von MALISSA⁶¹ mitgeteilt. Die Bestimmung des Kohlenstoffes beruht auf der kontinuierlichen Messung der Leitfähigkeitsänderung, die eine verdünnte Natronlauge beim Durchleiten koh-

lendioxydhaltiger Gase erfährt, wobei der Vorgang laufend registriert wird.

Schlußbetrachtungen

So wurden die PREGLschen Methoden im Laufe der letzten vier Jahrzehnte in mehrfacher Hinsicht abgeändert. Erstens wurden sie so gestaltet, daß sie unter entsprechender Anleitung und Beaufsichtigung von Hilfspersonal ausgeführt werden können und weniger Zeit beanspruchen. Früher benötigte man eine Stunde und mehr für eine Analyse. Durch Einführung sogenannter «Schnellmethoden» – die besonders während der letzten zehn Jahre aufkamen – konnte die Analysendauer auf ein Drittel dieser Zeit und noch weniger reduziert werden. Zweitens mußten die Methoden den neu aufgefundenen Substanzen angepaßt werden, die schwieriger zu analysieren waren oder verschiedene störende Elemente enthielten, und drittens – worauf hier nicht näher eingegangen wurde – sind einige erfolgreiche Versuche unternommen worden⁶², die Größenordnung der Einwaage um eine Zehnerpotenz herabzusetzen.

Die Entwicklung zeigt immer wieder die Unentbehrlichkeit der Mikromethoden in der analytischen Chemie, mehr noch, sie bekommen immer wieder neue Impulse und werden immer wichtiger. Gerade heute befinden wir uns in einem Stadium erhöhter Aktivität, da versucht wird, physikalisch-chemische Methoden zu verwenden um die menschlichen Fehler mehr auszuschalten und die Analysendauer noch mehr zu verkürzen. Damit scheint allerdings leider ein wesentlicher Vorteil der bisherigen Mikromethodik aufgegeben zu werden. Es war das Bestreben mit minimalsten Hilfsmitteln, die man sich mit einigen glasbläserischen Kenntnissen und basterischem Können teilweise selbst schaffen konnte, ein Maximum an Leistung hervorzubringen. Dieser Grundsatz wird immer mehr verlassen, und man scheut sich heute nicht, Apparaturen mit großem mechanischem und elektronischem Aufwand einzusetzen.

Es ist in vielen Laboratorien ein tägliches Problem, eine immer größere Anzahl verschiedenster Bestimmungen in kürzester Zeit auszuführen und mit weniger Hilfskräften auszukommen. Automatisierung kommt diesen Wünschen entgegen. Zweifellos sind die Routinemethoden der organischen Elementaranalyse prädestiniert, vollautomatisch ausgestaltet zu werden.

In der Septemerausgabe 1957 von *Chemical Engineering* war der Satz zu lesen:

«Es ist nicht schwer, den Zeitpunkt vorauszusehen, da das vollkommen automatisch arbeitende Kontroll-Labor (einwägen, analysieren und registrieren der Werte) allgemein üblich sein wird...»

Allerdings wird bis zur Erfüllung dieses sehr optimistischen Zukunftsbildes noch mancher Handgriff getan werden müssen, und noch viele Gedanken werden zu seiner Verwirklichung beitragen müssen.

⁵⁸ J. J. NAUGHTON und M. M. FRODYMA, *Anal. Chem.* 22 (1950) 711.

⁵⁹ W. SCHÖNICER, *Mikrochim. Acta* 1957, 545.

⁶⁰ W. OELSEN, G. GRAUE und H. HAASE, *Angew. Chem.* 63 (1951) 557, 64 (1952) 24.

⁶¹ H. MALISSA, *Mikrochim. Acta* 1957, 553.

⁶² W. J. KIRSTEN, *Microchem. J.* 2 (1958) 179.