

Sonderabdruck aus Heft 3—4, 1957, der

MIKROCHIMICA ACTASchriftleitung: *M. K. Zacherl*, Wien

Springer-Verlag in Wien

Alle Rechte vorbehalten

Aus dem Mikroanalytischen Laboratorium der pharmazeutischen Abteilung
der Sandoz A. G., Basel, Schweiz**Über eine Methode zur gleichzeitigen mikroanalytischen
Bestimmung des C-, H- und N-Gehaltes organischer
Verbindungen mit einer Einwaage***

Von

W. Schöniger

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 6. März 1957)

Vor kurzem¹ wurde in einer vorläufigen Mitteilung eine Methode beschrieben, die es gestattet, den C-, H- und N-Gehalt organischer Verbindungen mit nur einer Einwaage auf mikroanalytischem Wege zu bestimmen. Die Arbeitsweise dieses Verfahrens beruht auf folgendem Prinzip: Die organische Substanz wird in einem geschlossenen, evakuierten System so verbrannt, daß ausschließlich Kohlendioxyd, Wasser und Stickstoff entstehen. Die beiden ersteren werden fraktioniert ausgefrozen, der verbleibende Restdruck wird gemessen und entspricht dem Stickstoffgehalt der Substanz. Nach Abpumpen des Stickstoffes wird zunächst der Kohlendioxyd-Druck und anschließend der Wasserdampf-Druck gemessen und aus diesen Werten der C- bzw. H-Gehalt der Substanz bestimmt.

Im folgenden soll nun eine ausführliche Beschreibung der Apparatur sowie der Arbeitsweise gegeben werden.

Apparatur

Der Aufbau der Apparatur ist aus den Abb. 1 und 2 zu entnehmen. Das Verbrennungsrohr ist aus Quarz hergestellt, alle anderen Teile aus Pyrexglas. Alle Hähne müssen hochvakuumdicht eingeschliffen sein. Ferner werden Dewar-Gefäße (siehe Abb. 1) für die Kühlmittel benötigt. Zum Evakuieren des Apparates wird eine leistungsfähige Vakuumpumpe (z. B. Leybold D 2) gebraucht.

* Herrn Univ.-Prof. Dr. *H. Lieb*, meinem verehrten Lehrer, zum 70. Geburtstag gewidmet.

Der als Füllgas verwendete Stickstoff wird der Apparatur über einen Reinigungstrakt zugeführt. Dieser besteht aus einem Vorverbrennungsrohr und einem Trockenröhrchen und ist über einen Kugelschliff mit dem seitlichen Ansatz des Verbrennungsrohres verbunden. Dieses wird mit frisch reduziertem, drahtförmigem Kupfer gefüllt und auf 400 bis 500° C erhitzt. Das Trockenröhrchen wird je zur Hälfte mit Natronasbest und Magnesiumperchlorat gefüllt.

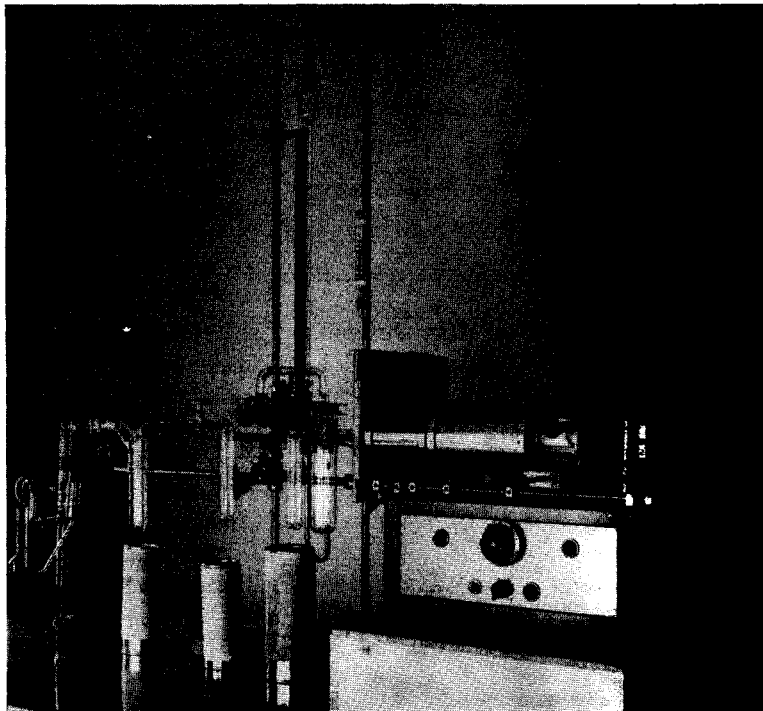


Abb. 1

Das Verbrennungsrohr (Abb. 2.4) wird, nachdem es in der üblichen Weise mit Chrom-Schwefelsäure gereinigt wurde, mit 40%iger Flußsäure gefüllt eine Stunde lang stehen gelassen. Anschließend wird mit destilliertem Wasser gespült und getrocknet. Die Rohrfüllung setzt sich wie folgt zusammen (Maße in Millimetern, von der Einschnürung beim konischen Schliff aus gemessen): 0 bis 60 Silberdrahtnetz, 60 bis 90 Kupferoxyd, drahtf., 90 bis 250 Nickel, hergestellt nach *Kainz* und *Schöller*², 250 bis 330 Kupferoxyd, drahtf. Die Abgrenzung der einzelnen Schichten erfolgt mit Quarzwolle.

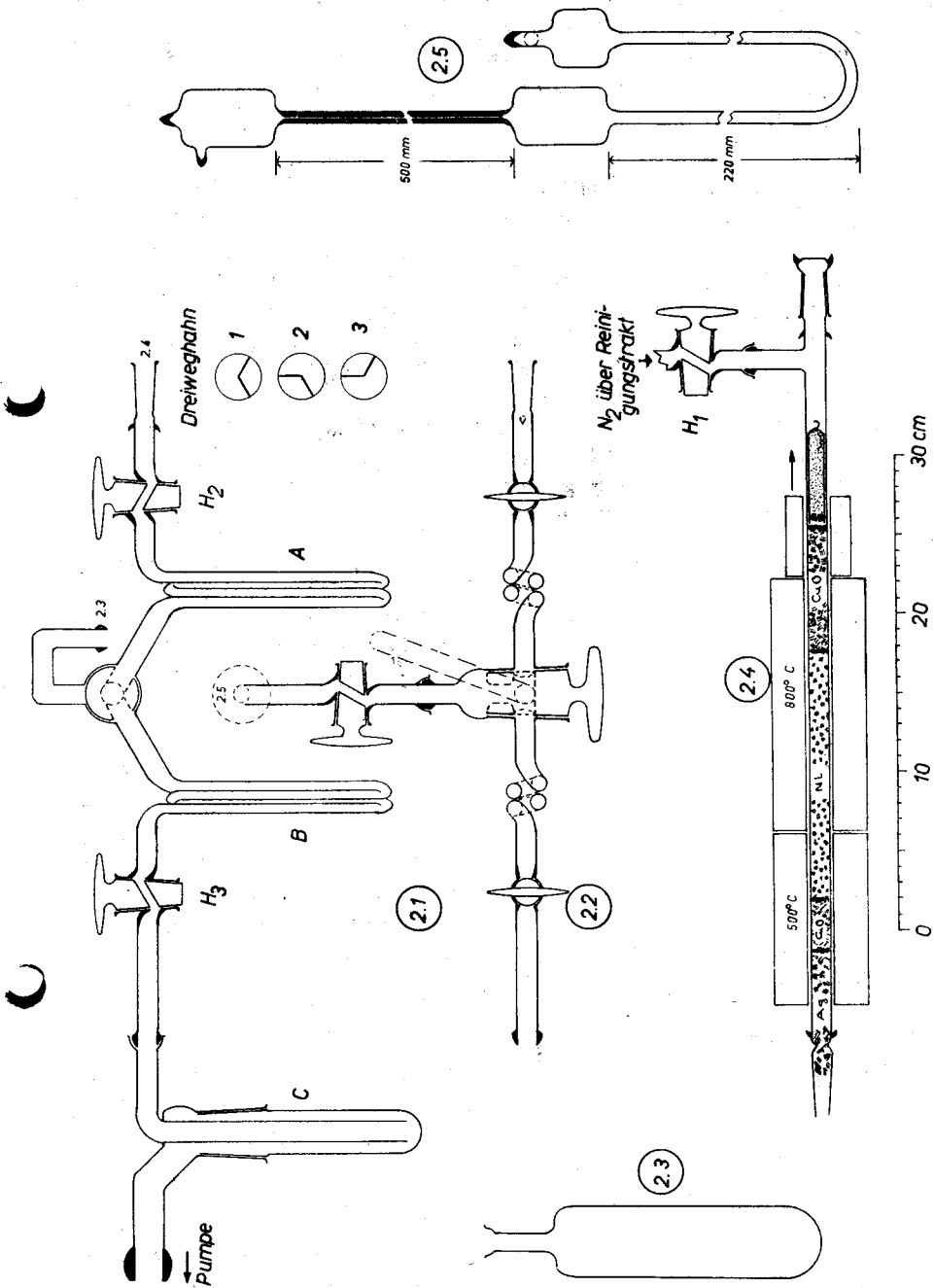


Abb. 2

Die Ausfrierfallen für Wasser und Kohlendioxyd (Abb. 2.1, A und B) sind übereinander konischen Schliff mit dem Verbrennungsrohr und über Kugelschliffe mit der Sicherheitsausfrierfalle und dem Manometer verbunden.

Die Sicherheitsausfrierfalle (Abb. 2.1, C) soll einerseits das Rückdiffundieren von Öldämpfen aus der Vakuumpumpe verhindern, andererseits das im Laufe einer Analysenserie entstandene Wasser bzw. Kohlendioxyd auffangen. Sie wird stets mit flüssiger Luft gekühlt.

Der Dreiweghahn zwischen den beiden Ausfrierfallen dient zum wahlweisen Verbinden der Ausfrierfallen mit dem Manometer unter gleichzeitiger Einschaltung eines konstanten Zusatzvolumens. Beim Messen des Stickstoffdruckes (Dreiweghahn in Stellung 1) ist das Zusatzvolumen nicht mit dem Manometer verbunden.

Das Manometer (Abb. 2.5) wird, wie von *Anderson* und Mitarbeitern³ angegeben, selbst hergestellt (Zweiflüssigkeitsmanometer, gefüllt mit Quecksilber und Dibutoxytetraäthylenglykol).

Es wird in ein geeignetes Stativ fest eingespannt und an diesem parallel zur Meßkapillare ein Maßstab mit Millimeterteilung befestigt, der mit einem Schieber mit Noniusteilung versehen ist (Abb. 3). Die Ablesung der Steighöhe muß parallaxenfrei erfolgen. Zur Ablesung kann selbstverständlich auch ein Kathetometer verwendet werden.

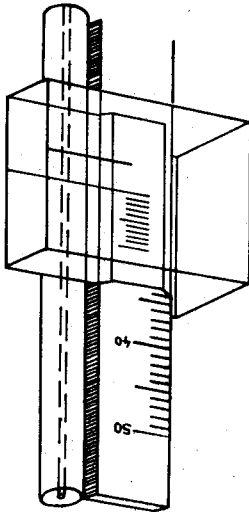


Abb. 3

Die Sicherheitsausfrierfalle ist über ein weitleumiges Glasrohr mit der Vakuumpumpe verbunden. Zweckmäßigerweise ist an diesem Rohr ein Kontrollmanometer und ein Belüftungshahn (Abb. 1, links außen) angebracht.

Für die Heizung des Verbrennungsrohres werden zwei feste Öfen (110 mm und 160 mm lang) und ein beweglicher Brenner benötigt. Dieser soll sich vom festen Ofen weg in Richtung Rohröffnung mit einer Geschwindigkeit von zirka 10 mm/Minute bewegen. Die Ofentemperaturen betragen: kleiner fester Ofen 500°C, großer fester Ofen 800°C, beweglicher Brenner 850 bis 900°C. Die stationären Öfen werden so über das Verbrennungsrohr geschoben, daß sich der kürzere auf der Seite der Ausfrierfallen befindet (Abstand zwischen der Einschnürung des Verbrennungsrohres und dem Ofenanfang: 25 mm). Der längere Ofen schließt dicht an den kürzeren an, das drahtförmige Kupferoxyd reicht dann zirka 35 mm aus dem Ofen heraus.

Methodik

Die Apparatur wird nach Abb. 1 zusammengesetzt, sämtliche Schliffe mit Silikonfett gefettet und auf Dichtigkeit geprüft. Ist die Apparatur

vakuumdicht, so ändert sich der Manometerstand bei konstanter Raumtemperatur mehrere Stunden lang nicht. Man nimmt nun wieder das Verbrennungsrohr aus den Öfen heraus und füllt es wie oben beschrieben. Nach Einsetzen des gefüllten Rohres wird zunächst die gesamte Apparatur so mit Stickstoff gespült, daß der Hahn H_1 voll geöffnet wird und bei laufender Vakuumpumpe durch Betätigen des Feineinstellhahnes H_2 im Manometer ein Druck von 30 bis 40 mm angezeigt wird. Sobald alle Luft entfernt ist, wird zunächst der Ofen des Vorverbrennungsrohres eingeschaltet und etwas später das Verbrennungsrohr ausgeheizt. Das Ausheizen erfolgt am besten über Nacht, man schließt den Hahn H_1 , öffnet den Hahn H_2 langsam (der Manometerstand soll nicht wesentlich über 40 mm steigen) völlig und läßt die Vakuumpumpe über Nacht laufen.

Die Kontrolle der vollständigen Entgasung der Rohrfüllung erfolgt so, daß auch Hahn H_3 geschlossen wird. Während einer Stunde soll sich der Manometerstand nicht verändern.

Das zur Verbrennung verwendete gepulverte Kupferoxyd wird aus drahtförmigem selbst hergestellt und im Sauerstoffstrom ausgeglüht. Es wird unter Kohlendioxyd- und Feuchtigkeitsausschluß aufbewahrt.

Von jeder frischen Charge gepulverten Kupferoxyds muß zunächst ein Blindwert bestimmt werden. Zu diesem Zweck wird der Hahn H_2 geschlossen und der Hahn H_1 geöffnet, um das Verbrennungsrohr mit Stickstoff zu füllen. Der Hahn H_3 ist geöffnet, der Dreiweghahn steht in Stellung 1. Die festen Öfen sind eingeschaltet, der bewegliche Brenner befindet sich nicht über dem Verbrennungsrohr. Nun wird eine Quarzkapsel (siehe Abb. 2.4) mit gepulvertem Kupferoxyd gefüllt und oben mit etwas ausgeglühtem Asbest verschlossen. Man entfernt die Schliffkappe vom Verbrennungsrohr und schiebt die Kapsel so in das Rohr ein, daß die offene Seite die Rohrfüllung gerade berührt. Der Raum hinter der Quarzkapsel wird durch einen Quarzstab, der bis zur Rohröffnung reicht, verkleinert. Die Schliffkappe wird jetzt aufgesetzt, der Hahn H_1 geschlossen und der Feineinstellhahn H_2 langsam geöffnet (Manometerstand nicht wesentlich höher als 40 mm). Sobald die Apparatur vollständig evakuiert ist (Kontrollmanometer: Vakuum besser als 10^{-2} mm Hg), werden die Ausfrierfallen gekühlt (*A* mit Trockeneis/Aceton, *B* mit flüssiger Luft) und der Hahn H_3 geschlossen. Man liest jetzt den Nullwert des Manometers ab. Nun wird der bewegliche Brenner über das Verbrennungsrohr geschoben und nach 3 Minuten der Vorschub eingeschaltet. Nach Erreichen der Endstellung wird er dort 5 Minuten stehen gelassen, dann das Rohr nochmals durchgeheizt und der bewegliche Brenner nach abermaligem Erreichen der Endposition in die Ausgangsstellung geschoben und dort über dem Rohr gelassen, bis seit Beginn der Bestimmung insgesamt 30 Minuten vergangen sind. Jetzt liest man den Stickstoffdruck

ab (höchstens 0,2 mm Blindwert). Nun wird durch Öffnen des Hahnes H_3 die Verbindung mit der Vakuumpumpe hergestellt und, sobald das Manometer wieder den Nullwert anzeigt, der Feineinstellhahn H_2 und anschließend der Hahn H_3 geschlossen. Der Dreiweghahn wird in Stellung 2 gebracht, das Dewargefäß mit flüssiger Luft entfernt und die Ausfrierfalle in ein Gefäß mit Wasser von Raumtemperatur eingetaucht. Sowie sich der Manometerstand nicht mehr ändert, wird abgelesen, die Differenz zum Nullwert entspricht dem Kohlendioxyd-Blindwert (höchstens 3 mm). Nun wird wieder der Hahn H_3 geöffnet und so lange gepumpt, bis das Manometer wieder den Nullwert anzeigt. Man bringt sodann den Dreiweghahn in Stellung 3, entfernt das mit Trockeneis/Aceton gefüllte Dewargefäß, erwärmt wie vorher durch Eintauchen in Wasser von Zimmertemperatur und liest wiederum den Manometerstand ab. Die Differenz zum Nullwert entspricht dem Wasser-Blindwert (höchstens 4 mm). Durch Wiederholung des Versuches überzeugt man sich von der Konstanz des Blindwertes.

Nun wird die Apparatur durch Ausführung von ungefähr 10 bis 12 Analysen von Azobenzol empirisch geeicht. 3 bis 5 mg Substanz werden in ausgeglühte Quarzschiffchen eingewogen. Man füllt in die Quarzkapsel zunächst zirka 20 bis 30 mm fein gepulvertes Kupferoxyd ein, läßt dann das Schiffchen mit der Substanz vorsichtig in die Kapsel hineingleiten und füllt mit gepulvertem Kupferoxyd auf. Nachdem die Füllung mit etwas ausgeglühtem Asbest fixiert ist, wird die Kapsel, wie oben beschrieben, in das Rohr eingeführt. Während des Evakuierens ist es empfehlenswert, die Stelle des Verbrennungsrohres, an welcher sich die Kapsel befindet, mit Trockeneis zu kühlen. Die weitere Ausführung der Bestimmung erfolgt genau so, wie vorher bei der Bestimmung des Blindwertes beschrieben wurde.

Die Manometersteighöhen werden in Millimeter pro 1 mg C (H, N) umgerechnet. Der Mittelwert aus 10 Testbestimmungen wird dann zur Berechnung der Analysen verwendet. Bei der im hiesigen Laboratorium verwendeten Apparatur betragen diese Werte:

$$\begin{aligned} 1 \text{ mg C} &= 75,6 \text{ mm } (= F_C) \\ 1 \text{ mg H} &= 440,6 \text{ mm } (= F_H) \\ 1 \text{ mg N} &= 77,7 \text{ mm } (= F_N) \end{aligned}$$

Berechnung der Prozentwerte C, H, N:

$$\% \text{ C (H, N)} = \frac{\text{mm } p\text{CO}_2 (\text{H}_2\text{O, N}_2) \cdot 100}{F_{\text{C (H, N)}} \cdot \text{mg Subst.}}$$

Die gleichzeitige Bestimmung des C-, H- und N-Gehaltes gestattet es ferner, das Atomzahlverhältnis C:H:N der Substanz zu ermitteln, ohne daß die zur Analyse verwendete Menge Substanz gewichtsmäßig

bekannt ist. Zu diesem Zweck wird die Analyse wie oben beschrieben ausgeführt. Die Berechnung erfolgt nach folgendem Beispiel:

	C	H	N	
Ablesung in mm Steighöhe ..	258,5	104,9	51,1	(1)
(1) : $F_{(C, H, N)}$	3,419 mg	0,2381 mg	0,6577 mg	(2)
(2) : At.-Gew.	0,2847	0,2362	0,0469 ₅	(3)
(3) : kleinsten Wert von (3) ..	6,06	5,03	1	

$$C : H : N = 6,06 : 5,03 : 1 \text{ (bzw. } \times 2, 3, \dots \text{)}$$

Es kann selbstverständlich auch auf ganzzahlige C-Werte bezogen werden, indem die unter (3) erhaltenen Werte durch den C-Quotienten dividiert werden. Man sucht dann diejenigen Vielfachen der so erhaltenen Verhältniszahlen, die möglichst nahe an ganzen Zahlen liegen.

Zusammenfassung

Es wird eine Methode beschrieben, um auf manometrischem Wege mit nur einer Einwaage den C-, H- und N-Gehalt organischer Verbindungen bestimmen zu können. Zu diesem Zweck wird die mit Kupferoxyd vermischte Substanz in einem geschlossenen, auf mindestens 10^{-2} mm Hg evakuierten System verbrannt, das entstandene Kohlendioxyd und Wasser fraktioniert ausgefroren und zunächst der Stickstoffdruck bestimmt. Nach Abpumpen des Stickstoffes wird der Kohlendioxyddruck und zuletzt der Wasserdampfdruck ermittelt und aus den so erhaltenen Werten auf Grund einer empirischen Eichung der Apparatur die Prozentwerte bzw. das Atomzahlverhältnis von C, H und N errechnet.

Summary

A method is described for determining by a manometric process the content of carbon, hydrogen, and nitrogen in organic compounds. Only one sample is needed. The sample, mixed with copper oxide, is burned in a closed system, evacuated to at least 10^{-2} mm Hg, the resulting carbon dioxide and water are fractionally frozen out and the nitrogen pressure is then determined. After the nitrogen is pumped off, the pressure of the carbon dioxide is measured, and then the pressure of the water vapor. These data suffice to give the respective percentages or the atomic ratios of C, H, and N, on the basis of an empirical calibration of the apparatus.

Résumé

Description d'une méthode manométrique permettant de déterminer la teneur en carbone, hydrogène et azote de combinaisons organiques sur une seule prise d'essai. A cette fin, la substance mélangée à de l'oxyde de cuivre

est brûlée dans un système clos dans lequel on a fait un vide correspondant à une pression maximum de 10^{-2} mm de mercure. L'anhydride carbonique et l'eau formés sont tout d'abord éliminés par congélation fractionnée ce qui permet de déterminer l'azote. Après extraction de l'azote à la pompe à vide, on mesure la pression de l'anhydride carbonique puis celle de l'eau. L'étalonnage empirique de l'appareil permet de calculer à partir des valeurs ainsi déterminées soit les teneurs élémentaires, soit les rapports atomiques du carbone, de l'hydrogène et de l'azote.

Literatur

- ¹ *W. Schöniger*, *Helv. Chim. Acta* **39**, 650 (1956).
- ² *G. Kainz* und *F. Schöller*, *Z. analyt. Chem.* **148**, 6 (1955).
- ³ *R. C. Anderson*, *Y. Delabarre* und *A. A. Bothmer-By*, *Analyt. Chemistry* **24**, 1298 (1952).