

Die Katalyse in der organischen Elementaranalyse.

Von

J. LINDNER, Innsbruck.

Mit 6 Abbildungen

Inhaltsverzeichnis.		Seite
I. Einleitung		584
II. Verbrennung im Luft- oder Sauerstoffstrom		586
1. Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung		587
a) Kupferoxyd		590
b) Bleichromat		591
c) Mangandioxyd und manganhaltige Mischungen		592
d) Cerdioxyd		592
e) Andere Metalloxyde		593
f) Platin (und Palladium)		594
g) Versagen von Katalysatoren, Katalysatorkombinationen		596
2. Sauerstoff- und Stickstoffbestimmung		596
3. Bestimmung der Halogene, des Schwefels (und Selens)		599
III. Analyse durch thermischen Abbau und Reduktion		599
1. Bestimmung des Sauerstoffs nach TER MEULEN		601
2. Bestimmung von Stickstoff, Halogen und Schwefel durch Hydrierung		602
3. Bestimmung des Sauerstoffs nach M. SCHÜTZE		602
IV. Nasse Verbrennung		605
V. Die Stickstoffbestimmung nach KJELDAHL		605
1. Grundlagen des Verfahrens		607
2. Entwicklung des Verfahrens und der Katalysatoren		610
3. Allgemeine Gesichtspunkte		612
VI. Bestimmung der Halogene durch katalytische Abspaltung		

I. Einleitung.

Unter Elementaranalyse soll in den folgenden Besprechungen die Bestimmung der elementaren, tatsächlich organisch gebundenen Bestandteile von Kohlenstoffverbindungen verstanden werden, mit Außerachtlassung der Bestimmung von Atomgruppen und von ionogen gebundenen anorganischen Komponenten der Salze organischer Säuren oder Basen. Die Besprechungen sollen sich ferner auf die Methoden der quantitativen Bestimmungen beschränken.

Die Analyse organischer Stoffe gliedert sich in der Mehrzahl der Fälle klar in einen Abbauvorgang und einen folgenden qualitativen Nachweis oder eine quantitative Bestimmung des fraglichen Bestandteiles. Die Erfassung des Bestandteiles ist auf die Methoden der anorganischen chemischen Analyse zurück-

geführt. Die Verwendung von Katalysatoren beschränkt sich praktisch auf die vorbereitenden Umsetzungen, die vielfach bei der qualitativen und quantitativen Untersuchung gleicher Art sind, ihre methodische und apparative Ausgestaltung aber auf dem Gebiete der quantitativen Analyse erfahren haben. Der Katalyse könnte grundsätzlich noch eine andere wichtige Bedeutung zufallen. Man könnte etwa spezifische Wirkungen der Abbauprodukte zum qualitativen Nachweis bestimmter Elemente heranziehen, z. B. den beschleunigenden Einfluß des Jodions auf die Reaktion zwischen Cerisulfat und Arsenigsäure. Möglichkeiten solcher Art wären in größerer Anzahl geboten¹, sie sind aber bisher praktisch kaum zur Anwendung gelangt. Es ist allerdings weiter zu beachten, daß die Entscheidung, ob ein Element als wesentlicher Bestandteil einer Verbindung angehört und in die chemische Formel aufzunehmen ist, endgültig nur durch die quantitative Analyse erbracht werden kann.

Den Umsetzungen, die zum Zwecke der Analyse vorgenommen werden, ist demnach gemeinsam, daß es sich vorwiegend um Abbaureaktionen handelt, meist um Überführung in die einfachsten Verbrennungs- und Zersetzungsprodukte, in einzelnen Fällen lediglich um Abtrennung des zu bestimmenden Elementes aus dem Molekülverbände. Die Rolle streng spezifischer Katalysatorwirkungen und beabsichtigter Reaktionslenkungen tritt daher im Vergleich zu organischen Synthesen zurück. Erfahrungen über die Hervorkehrung bestimmter Reaktionen und Unterdrückung anderer, die selbstverständlich auch in Analysenverfahren von hohem Wert sein könnten, dürften im Vergleich zu den technisch wichtigen synthetischen Methoden bisher nur spärlich gewonnen sein, jedenfalls sind sie nur vereinzelt in die Praxis der Analyse eingedrungen.

Nach der Durchführung der Abbaureaktionen ergibt sich für die Besprechung der Katalysatoren in der Analyse eine Unterteilung in fünf Gruppen, und zwar:

1. Vollständiger Abbau der Substanz durch Verflüchtigung und Verbrennung im Luft- oder Sauerstoffstrom. Als Katalysatoren kommen dabei feste, häufig Sauerstoff abgebende Kontaktkörper zur Verwendung.

2. Abbau der Substanz durch starke Überhitzung und folgende Reduktion mit Wasserstoff oder durch Berührung mit Kohle. Der Krackprozeß wird häufig, der Hydrierungsprozeß zumeist durch Mitwirkung eines festen Kontaktes zum Ablauf gebracht.

3. Oxydierender Abbau in einem flüssigen Medium, hauptsächlich Schwefelsäure, unter Mitwirkung gelöster oder kolloidal verteilter Katalysatoren, sogenannte nasse Verbrennung.

4. Derselbe Vorgang zum besonderen Zwecke der Stickstoffbestimmung, das KJELDAHL-Verfahren.

5. Hydrierende Abspaltung von Halogen aus Substanzen in Lösung unter Wirkung kolloidal verteilter oder auf Trägern niedergeschlagener Katalysatoren.

Es handelt sich im dritten, vierten und fünften Falle um Reaktionen in flüssiger Phase, in den beiden ersten Fällen um Gasreaktionen an Kontaktflächen, die auch je nach Natur der Substanz und Leitung der Reaktion hinter einer unmittelbaren Verbrennung oder Zersetzung ohne Katalysatorwirkung zum Teil oder ganz zurücktreten können. Eine weitere Gliederung ergibt sich natürlich nach der Art der Katalysatoren und der zu bestimmenden Elemente.

Bei den Abbauprozessen weisen die organischen Verbindungen je nach ihrer Zusammensetzung und Konstitution ein außerordentlich verschiedenes Verhalten auf. Bei der Mitwirkung von Katalysatoren können außerdem noch spezifische Wechselbeziehungen zwischen Substanz und Katalysator zur Gel-

¹ Vgl. R. LUCAS, FR. GRASSNER: Mikrochem. 17, 237 (1935).

tung kommen, die vereinzelt nachgewiesen sind und unerkannt wahrscheinlich noch in vielen anderen Fällen vorliegen. Es ist dabei von Bedeutung, daß in bezug auf die Sicherheit der Wirkung die Analyse an die verwendeten Katalysatoren die höchsten Ansprüche stellen muß. Die Berechnung stützt sich auf die Voraussetzung, daß die beabsichtigte Umsetzung nicht nur eingetreten, sondern quantitativ bis zum letzten Rest vor sich gegangen ist, wofür im Verlauf der praktischen Analyse meist keine unmittelbare Kontrolle möglich ist. Die Gewähr für das Zutreffen der Annahme liegt hauptsächlich in der Erprobung des Vorganges an bekannten Substanzen, häufig auch einfach in der praktischen Erfahrung, wobei grundsätzlich die Möglichkeit eines Versagens bei unbekanntem Körpern mit besonderem Verhalten, wie es vielfach (z. B. im KJELDAHL-Verfahren) festgestellt wurde, offen bleiben kann. Möglich bleibt ferner auch ein Aussetzen der Katalysatorwirkung durch sekundäre Einflüsse (Vergiftung). Die Voraussetzungen für die gewichtige Fehlerquelle der letzteren Art sind sehr verschieden je nachdem, ob der Katalysator für zahlreiche Analysen in Verwendung bleibt, wie z. B. im Verbrennungsrohr, oder stets erneuert wird, wie bei der nassen Verbrennung. Das Erfahrungsmäßige an vielen Analysengängen und der Mangel an Zwangsläufigkeit offenbart sich sehr deutlich im erfahrungsmäßig beschränkten Anwendungsbereich mancher Methoden, der bei vorwiegend katalytisch unter mäßiger Erwärmung herbeigeführten Vorgängen häufig in Erscheinung tritt, seltener bei solchen, die wohl unter Mitwirkung eines Katalysators aber bei hoher Temperatur zum Ablauf gebracht werden.

Bezüglich der Durchführung der Analysen, der zugehörigen Einrichtungen und Vorkehrungen muß auf die einschlägigen Lehr- und Handbücher verwiesen werden. Mit der verhältnismäßig jungen Entwicklung der Mikro- und der Halbmikroanalyse hängt es zusammen, daß die meisten Verfahren zuerst in der Makroanalyse versucht und erprobt und später erst für die Mikro- und Halbmikroanalyse umgestaltet wurden.

II. Verbrennung im Luft- oder Sauerstoffstrom.

1. Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung.

Die Überführung der Elementarbestandteile eines organischen Stoffes in analytisch erfaßbare Formen erfolgt am einfachsten und nächstliegenden durch vollständige Verbrennung. Der Weg ist von LAVOISIER beschrritten worden, bevor die zugrunde liegenden Gesetze der konstanten Proportionen klar erkannt und ausgesprochen waren. An der Ausgestaltung des Vorganges zu einem brauchbaren Analysenverfahren haben sich in den nächsten Jahrzehnten die hervorragendsten Forscher beteiligt; die Erkenntnisse, die hierzu gewonnen werden mußten, kommen dem Analytiker heute in keiner Weise zum Bewußtsein. Bezüglich Entwicklung der Elementaranalyse sei auf die Monographie von M. DENNSTEDT¹ verwiesen.

Als Reaktionsbehälter für die Durchführung der Verbrennung hat sich das waagrecht liegende „Verbrennungsrohr“ aus Hartglas (oder Quarz) durchgesetzt, dessen Verwendung heute als gleichsam naturgegeben erscheint. Herbeiführung der Verbrennung mit Hilfe eines sehr energischen Oxydationsmittels, $KClO_3$, erwies sich als ungeeignet, es kam vielmehr auf einen beherrschbaren, ausgeglichenen Verlauf der Reaktion an, wofür sich zum Zwecke der im Vordergrund stehenden Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung vor allem erhitztes Kupferoxyd als brauchbar erwies. Die weitere Entwicklung führte zur

¹ Die Entwicklung der organischen Elementaranalyse. Stuttgart 1899.

Anwendung eines Gasstromes, der das Verbrennungsrohr ständig durchstreicht und teils zur Zufuhr von Sauerstoff, teils zur Ableitung der Verbrennungsprodukte dient.

Für die Durchführung der Verbrennung hat sich auf dem angedeuteten Wege eine Einrichtung ergeben, die bei den meisten Methoden wiederkehrt und in Abb. 1 schematisch dargestellt ist. Sie besteht aus einem oder zwei Gasbehältern *GB* (Gasometer oder Stahlflasche), der Absorptionsvorrichtung *AV* zum Reinigen des Gasstromes, der Verbrennungsröhre *VR* und den Absorptionsapparaten *AA*. Die Absorptionsmittel, in den Apparaten *AA*, teils auch im Verbrennungsrohr *VR* untergebracht, dienen zum Auffangen der Verbrennungsprodukte, entweder um sie der quantitativen Bestimmung zuzuführen, oder um einer Störung bei der Bestimmung anderer Produkte vorzubeugen. Auf eine nähere Besprechung dieser Einrichtungen und Behelfe, besonders auch der Heizvorrichtungen für das Verbrennungsrohr, muß verzichtet werden.

Im Verbrennungsrohr erfolgt die Verflüchtigung der Substanz, teils unter Zersetzung oder unmittelbarer Verbrennung, und die Fortleitung in den Bereich der

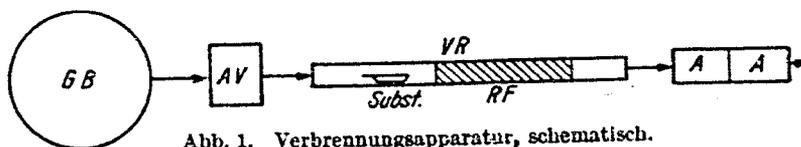


Abb. 1. Verbrennungsapparatur, schematisch.

erhitzten Rohrfüllung *RF*. Für die Betrachtung katalytischer Wirkungen kommen lediglich die Vorgänge in diesem Abschnitt des Verbrennungsrohres in Frage, die zu einer vollständigen Verbrennung der Substanz unter Mitwirkung der vorhandenen Kontakte führen müssen.

Bei der Leitung einer Analyse spielen abgesehen vom chemischen Verhalten der Substanz ihre physikalischen Eigenschaften, besonders die Flüchtigkeit eine wichtige Rolle. Das Bestreben ist, die Analysenvorrichtungen allgemein verwendbar zu gestalten, doch hat sich zur geeigneten Handhabung flüchtiger, hygroskopischer, explosibler Substanzen oder dergleichen eine besondere Technik entwickelt, abgesehen von gasförmigen Substanzen, die zumeist als nicht in das Gebiet der Elementaranalyse fallend betrachtet werden. In ihrem Verhalten bei der Verbrennung mit oder ohne Katalysator würden sie sich an die leichtflüchtigen, aber erst im Verbrennungsrohr verdampfenden Substanzen anreihen.

a) Kupferoxyd.

Das Kupferoxyd, als Rohrfüllung (*RF*) in die Elementaranalyse eingeführt von A. J. GAY-LUSSAC und von J. W. DÖBEREINER, von J. LIEBIG¹ in sein Verfahren übernommen, steht bei der Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs im Vordergrund des Interesses. Die Verbrennungsprodukte Kohlendioxyd und Wasser werden seit LIEBIG fast durchwegs durch Wägung in Absorptionsapparaten bestimmt. Bei Gegenwart bestimmter anderer Elementarbestandteile müssen Vorkehrungen getroffen werden, um Störungen in der Bestimmung zu vermeiden, Beimengung von Bleichromat zum Kupferoxyd zur Bindung entstandener Schwefeloxyde oder Halogene, Unterbringung von verteiltem Silber, ebenfalls zur Bindung von Halogenen oder auch von Oxyden des Schwefels, von blankem Kupfer oder von Bleisuperoxyd zur Zerlegung bzw. Bindung von Stickstoffoxyden. Die folgenden drei Abbildungen geben einige Verbrennungsrohre mit ihren Füllungen wieder, und zwar Abb. 2 das ursprüngliche LIEBIG'sche Verbrennungsrohr, Abb. 3 eine Form der neueren modifizierten Art für Makroanalysen, Abb. 4 das Mikroverbrennungsrohr nach FR. PREGL².

¹ Analyse organischer Körper, 2. Aufl. Braunschweig 1853.

² PREGL-ROTH: Die quantitative organische Mikroanalyse, 4. Aufl., S. 27. Berlin 1935.

Die Art der Anwendung des Kupferoxyds ist im ursprünglichen Verfahren vom heutigen verschieden. LIEBIG füllte in den mittleren Teil seiner Röhre ($\text{CuO} + \text{Substanz}$) die Substanz gemischt mit dem Oxyd ein und verwendete dieses in Pulverform. Die emporgezogene Spitze der Röhre wird erst nach Ablauf der Verbrennung geöffnet.

Im heute üblichen, beiderseits offenen Rohr wird zur Erzielung einer gleichmäßig gasdurchlässigen Schicht oder ein Oxyd in Form kleiner Drahtstückchen verwendet. Ein Vorzug kann der einen oder anderen dieser beiden Formen kaum zugeschrieben werden, von großer Bedeutung ist dagegen die unbedingte Reinheit des Präparates von Kohlenstoff und besonders von alkalischen Beimengungen¹.

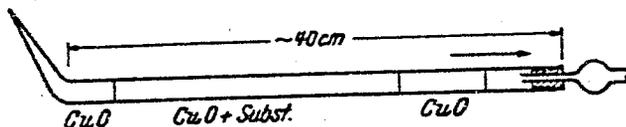


Abb. 2. Ursprüngliches Verbrennungsrohr nach LIEBIG.

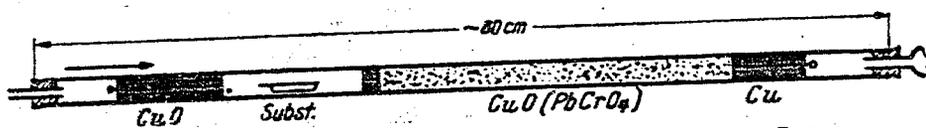


Abb. 3. Verbrennungsrohr, neue Form, für die Makroanalyse nach LIEBIG.

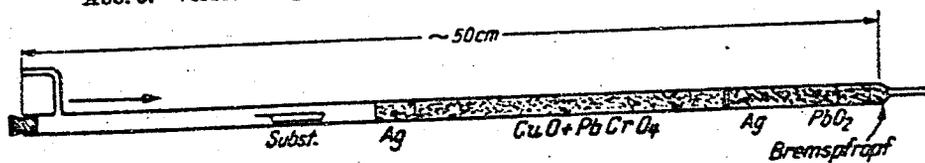


Abb. 4. Verbrennungsrohr für die Mikroanalyse nach PREGL.

Die Versuchstemperatur wird in Anleitungen meist verschwommen mit Erhitzen „bis zum Glühen“, „bis zur Rotglut“ oder dergleichen angegeben, aber auch exaktere Angaben nach Graden sind schwankend. Als zweckmäßig und ausreichend kann etwa die Temperatur von 650 bis 700° gelten².

F. LIPPMANN und F. FLEISSNER³ führten eine Rohrfüllung aus Kupferoxyd-asbest ein, die das Oxyd fein verteilt auf Asbest als Träger enthielt und eine rasche Abgabe und Wiederaufnahme von Sauerstoff vermitteln sollte. Mit Recht wendet M. DENNSTEDT⁴ dagegen ein, daß ja auch körniges Oxyd von der organischen Substanz nicht nur oberflächlich, sondern durchgreifend reduziert wird. Aber auch abgesehen davon hätte es überhaupt keine Berechtigung, innere Partien der Oxydkörner, die der Reaktion langsamer zugänglich sein sollten und als Trägermasse betrachtet werden könnten, durch Asbest zu ersetzen, der in größeren Mengen die Bestimmung des Wasserstoffes nachteilig beeinflusst⁵. Ähnlich dem Vorgang von LIPPMANN und FLEISSNER schlagen C. WEYGAND und H. HENNIG⁶ Bimssteinsplitter als Träger für Kupferoxyd und Bleichromat vor.

¹ Vgl. J. LINDNER: Mikromaßanalytische Bestimmung des Kohlenstoffes und Wasserstoffes mit grundlegender Behandlung der Fehlerquellen in der Elementaranalyse, S. 105. Berlin 1935. — Ferner auch Ber. dtch. chem. Ges. 59, 2806 (1926); 65, 949, 1396 (1930). — M. BOHRUS: Über die Fehlerquellen bei der mikroanalytischen Bestimmung des Kohlen- und Wasserstoffes, S. 47. Berlin 1931.

² Vgl. z. B. C. TIEDCKE: Mikrochem. 28, 64 (1939) S. 68.

³ Mh. Chem. 7, 9 (1888).

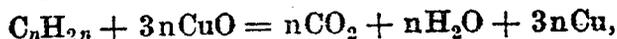
⁴ J. prakt. Chem. (2) 78, 570 (1906).

⁵ Vgl. J. LINDNER, wie Anm. 1, S. 98, 118. Berlin 1935.

⁶ Chem. Fabrik 9, 81 (1936).

Die Rolle von Kupferoxyd fällt natürlich auch den oberflächlich oxydierten Drahtnetzrollen zu, die teils als selbständige Fällungsbestandteile, teils als Behelfe zum Abgrenzen von anderen Füllungen häufig verwendet werden.

Seiner Rolle im Verbrennungsverfahren nach wird das Kupferoxyd, so z. B. von G. WOKER¹ sowie von R. LUCAS und FR. GRASSNER², schlechthin als Katalysator hingestellt, obgleich die klar liegende chemische Reaktionsbeteiligung diese Auffassung nicht ohne weiteres rechtfertigt. Im ursprünglichen LIEBIGSchen Verbrennungsrohr wird die Substanz überhaupt ohne Zufuhr von Sauerstoff durch Erhitzen in Mischung mit Kupferoxyd verbrannt, wobei dieses in normaler Weise, etwa nach



in die Reaktion eingeht, ganz übereinstimmend auch bei späteren Verbrennungen im Bajonettrohr oder auch bei der Stickstoffbestimmung nach DUMAS. Wird im neuen Makro- oder Mikroverfahren die Substanz aus dem Schiffchen im Gasstrom verflüchtigt, so sind bei der Verbrennung am glühenden Kupferoxyd die Voraussetzungen für einen Vorgang im Sinne der Zwischenreaktionstheorie gegeben, indem das im Sinne obiger Gleichung auftretende Kupfer im gleichen Schritte wieder in das Oxyd zurückverwandelt wird ($2Cu + O_2 = 2CuO$), doch nur unter der Bedingung einer stets ausreichenden Sauerstoffzufuhr. In Wahrheit ist es aber nicht notwendig und nicht beabsichtigt, diese Voraussetzung zu erfüllen, und es ist gerade darin eine bedeutsame Überlegenheit des Kupferoxyds, z. B. gegenüber Platin, gelegen. Nachträglich erfolgt jedoch die Rückbildung des Kupferoxyds, und der gesamte Vorgang kann insofern als Modell einer Zwischenreaktionskatalyse betrachtet werden.

Im Falle hinreichender Sauerstoffzufuhr kann mit formeller Berechtigung auch von einer katalytischen Beschleunigung der Verbrennung gesprochen werden, die durch den rascheren Ablauf der obigen ersten Teilreaktion im Vergleich zur unmittelbaren Verbrennung mit freiem Sauerstoff zustande kommt. Über den Ablauf der unmittelbaren Verbrennung ohne Kontaktkörper liegen Versuche von J. MAREK³ vor, nach denen zur Erzielung des quantitativen Reaktionsablaufes jedenfalls beträchtlich höhere Temperaturen erforderlich sind. Ein praktisches Interesse ist diesen Versuchen im übrigen kaum zuzuschreiben.

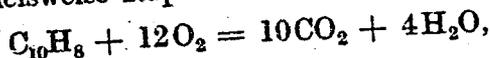
Zur gewöhnlichen Auffassung über Katalyse steht ferner die bedeutende Menge an Kupferoxyd in gewissem Gegensatz, die zur Sicherung der vollständigen Verbrennung aufgewendet wird, im PREGLSchen Verbrennungsrohr rund 20 g. Der erforderliche Sauerstoff z. B. für 4 mg Naphthalin wäre in 60 mg Kupferoxyd vorhanden, und zur katalytischen Sauerstoffübertragung müßten im Grunde noch geringere Mengen genügen. Die erfahrungsmäßige Notwendigkeit der großen Füllmasse, bzw. einer großen Berührungsfläche könnte in einer entsprechend geringen Reaktionsfähigkeit oder auch in einer geringen katalytischen Wirkung gesucht werden, wobei der außerordentlich weitgehenden Unbestimmtheit der eingehaltenen Glühtemperaturen eine große Bedeutung zukommen dürfte. Der merkliche Zeitbedarf für den vollständigen Reaktionsablauf, dem FR. PREGL durch die Anbringung eines „Bremspfropfes“ am stromwärtigen Ende der Füllung Rechnung trägt, kommt auch im Versagen der Analyse bei überstürzter Verflüchtigung der Substanz deutlich zum Ausdruck. Bei der Beurteilung der Katalysatorwirkung mit Rücksicht auf dieses Versagen ist im übrigen zu beachten, daß die nachteilige plötzliche Volumzunahme und das rasche Entweichen des im Rohr eingeschlossenen Gases bei zu raschem Ver-

¹ Die Katalyse Bd. 2, S. 379, 397. Stuttgart 1915.

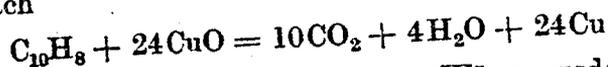
² Mikrochem. 17, 256 (1935).

³ J. prakt. Chem. (2) 84, 713 (1911); Z. analyt. Chem. 107, 58 (1936).

dampfen durch den Verbrennungsprozeß selbst eine bedeutende Steigerung erfährt, indem beispielsweise Naphthalindampf vermengt mit Sauerstoff nach der Gleichung



ohne Sauerstoff nach

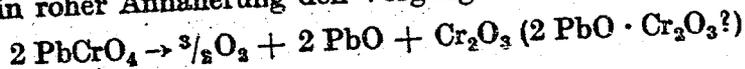


verbrennt. Die Reaktion hat, abgesehen von einer Wärmeausdehnung, im ersten Falle eine Volumzunahme im Verhältnis 13 : 14, im zweiten wie 1 : 14 zur Folge. Letzteres also dann, wenn die Substanz bis zum plötzlichen Verdampfen erhitzt wird und ohne Sauerstoffbeimengung zum Kupferoxyd gelangt.

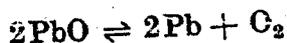
Ob über Störungen solcher und ähnlicher Art hinaus und von der Bildung schwer verbrennbarer Kohle abgesehen einzelne Substanzen einer fehlerfreien Verbrennung überhaupt widerstehen, in dem Sinne daß ein grundsätzliches Versagen der Katalysatorwirkung vorliegt, erscheint trotz der reichen Erfahrungen auf dem Gebiete nicht unumstritten festgestellt. Obgleich in vielen Fällen zusätzliche Sauerstoffüberträger (siehe unten) als notwendig befunden wurden, dürfte doch die Annahme zu vertreten sein, daß sich bei geeigneten Versuchsbedingungen jeder organische Körper mit Kupferoxyd zwangsläufig vollständig verbrennen lassen muß. Es ist dabei von großer Bedeutung und wieder für die Auffassung dieses Oxyds als Katalysator nicht belanglos, daß ein Unwirksamwerden entsprechend einer „Vergiftung“ kaum jemals beobachtet werden konnte.

b) Bleichromat.

Das „chromsaure Bleioxyd“ wurde schon von J. LIEBIG¹ verwendet und sollte vor Kupferoxyd den Vorteil energischerer Oxydation zeigen, darauf beruhend, daß es durch Schmelzen in der Hitze mit der Substanz besser in Berührung komme und außerdem Sauerstoff abspalte. In seiner Wirkung ist es sonst dem Kupferoxyd ähnlich, wie dieses ebenfalls nur zur Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff verwendbar, bestimmte Oxydationsstufen werden jedoch nicht angegeben, und jedenfalls wird nur ein Teil des abgegebenen Sauerstoffs wieder aufgenommen. Nach MARCHEAND² verliert es bei der Reduktion 11,8% Sauerstoff und 7% werden beim Erhitzen an der Luft wieder gebunden. Dies würde in roher Annäherung den Vorgängen



und



entsprechen. Wird eine Katalyse wie beim Kupferoxyd angenommen, so kann als Katalysator jedenfalls nicht das Chromat gelten. Die Möglichkeit des Schmelzens wird bei der heutigen Art der Verwendung als Nachteil empfunden.

Das Bleichromat kommt für den Zweck der Elementaranalyse in körniger Form in den Handel und wird in der Makroanalyse an Stelle des Kupferoxyds zur Füllung des Verbrennungsrohres verwendet, teils bei schwer verbrennbaren Substanzen, hauptsächlich aber bei halogen- und schwefelhaltigen. Es besitzt die Fähigkeit, die angeführten Elemente in Form von Bleihalogeniden bzw. von Bleisulfat festzuhalten und dadurch Störungen in der Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung zu verhindern. Wegen letzterer Wirkung wurde von FB. PREGL als oxydierendes Füllungsmaterial für sein Mikroverfahren ursprünglich drahtförmiges Kupferoxyd gemengt mit einem gleichen Teil körnigen Bleichromats verwendet, zur Bindung der Halogene wurden aber als Bestandteile der so-

¹ Analyse organischer Körper, 2. Aufl. Braunschweig 1853.

² Nach GMELIN-KRAUT, 7. Aufl., Bd. 4, 2, S. 630.

genannten Universalfüllung noch Bäschchen von Silbertressen eingeführt (vgl. Abb. 4). Diese Füllung hat PREGL¹ später in der Art abgeändert, daß er das Kupferoxyd unter starkem Erhitzen vor der Gebläseflamme und unter Rühren mit zerriebenem (oder durch Fällung erhaltenem) Bleichromat bestreute. Das Oxyd wird auf diese Weise mit einer Schicht von aufgeschmolzenem Chromat überzogen, wahrscheinlich unter Sauerstoffverlust, so daß der Überzug eher aus basischem Chromat ($2\text{PbO} \cdot \text{CrO}_3$) und Chromoxyd bestehen dürfte.

Fehlerhafte Nebenwirkungen infolge von Verunreinigungen treten bei Bleichromat nach Versuchen J. LINDNERS² im Vergleich zu Kupferoxyd zurück, mit Bleichromat überzogenes Kupferoxyd wies dagegen bei frisch hergestellten Präparaten einen beträchtlichen, im Brennrohr nur langsam sich erschöpfenden Kohlenstoffgehalt auf. Andere nachteilige Eigenschaften, besonders die Schädigung des Brennrohres, führen heute zum Bestreben, das Bleichromat als Füllungsbestandteil zu vermeiden³.

c) Mangandioxyd und manganhaltige Mischungen.

Mangandioxyd, als Oxydationsmittel schon von LAVOISIER verwendet, später ein Bestandteil der PERKINSCHEN Masse⁴, wurde an Stelle des Kupferoxyds von H. TER MEULEN und J. HESLINGA⁵ in die Elementaranalyse eingeführt. Es wird für den Zweck mit Kaliumpermanganat (2 Mol) aus Mangansulfatlösung (3 Mol) gefällt, gewaschen, bei 300° getrocknet und in einem Halbmikroverfahren für 50 mg Substanz in 6 cm langer Schicht in das Brennrohr gebracht. Die Verbrennung geht an dieser Füllung oft schon bei 250° vor sich, doch wird praktisch eine Temperatur von 400–450° eingehalten. Das Dioxyd MnO_2 erfährt eine Reduktion zu Mn_2O_3 und MnO und kann im Rohr nicht regeneriert werden, es kann also insoweit nicht als Katalysator angesprochen werden. Doch tritt die Verbrennung zum Teil auf Kosten von zugeführtem freien Sauerstoff ein, es könnte sich demnach um induzierte Reaktionen handeln. Bei Mitverwendung von Bleisuperoxyd können auch halogen-, schwefel- und stickstoffhaltige Körper analysiert werden.

Das Halbmikroverfahren TER MEULENS wurde mit geringen Abänderungen von L. ORTHNER und L. REICHEL⁶ in ihr „Organisch-chemisches Praktikum“ aufgenommen, zu einem günstigen Urteil darüber gelangen auch G. KOMPPA und W. ROHRMANN⁷; eine weitere Modifikation stammt von A. CONTARDI und C. FERRI⁸. P. L. KIRK und A. G. MCCALLA⁹ übertragen das Mangandioxyd unter Annäherung der Apparatur an jene PREGLS in die Mikroanalyse und erhalten mit 2–2,5 mg Substanz befriedigende Werte. Ein zuverlässiger Vergleich mit dem Kupferoxyd-Bleichromat in bezug auf Sicherheit und Genauigkeit dürfte noch nicht möglich sein, sicher erscheint jedoch die Mitverwendung größerer Mengen von Bleisuperoxyd geeignet, die Genauigkeit der Ergebnisse, besonders der Wasserstoffwerte, zu beeinträchtigen.

¹ PREGL-ROTH: Die quantitative organische Mikroanalyse, 4. Aufl., S. 41. Berlin 1935.

² Mikromaßanalytische Bestimmung des Kohlenstoffes und Wasserstoffes mit grundlegender Behandlung der Fehlerquellen in der Elementaranalyse, S. 124. Berlin 1935. — Ferner auch Ber. dtsh. chem. Ges. 59, 2806 (1926); 63, 949 (1930).

³ Vgl. J. B. NIEDERL, V. NIEDERL: Mikrochem. 26, 28 (1938). — C. TIEDCKE: Ebenda 28, 64 (1939).

⁴ J. chem. Soc. [London] 1880, 121, 457; nach Z. analyt. Chem. 21, 273 (1882).

⁵ Neue Methoden der organisch-chemischen Analyse. Leipzig 1927.

⁶ Organisch-chemisches Praktikum. Berlin 1929.

⁷ Chem. Fabrik 6, 201 (1933).

⁸ Atti R. Accad. Sci. Torino 68 (1932/33); nach Mikrochem. 25, 182 (1938).

⁹ Mikrochem. 12, 37 (1932).

Einen manganhaltigen Katalysator, der anscheinend im wahren Sinne des Wortes katalytisch wirkt, stellen H. REIHLEN und E. WEINBRENNER¹ für ihre automatisch geleitete Halbmikroverbrennung zunächst so her, daß sie ein Gemenge von 50 Teilen Kupferoxyd, 50 Teilen Bleichromat und 10 Teilen Mangan-dioxyd bei 1000° sintern. Später geht H. REIHLEN² zu einem Mischkatalysator (Vinosit B) über, der auf Kupferoxyd als Träger aufgeschmolzen wird und Cu, Pb, Cr, Mn, Ag im Verhältnis 12:3:3:1:1 enthält. Eine 18 cm lange Schicht soll für 100 Analysen reichen, Kohlenoxyd und Methan rasch oxydieren und die Gefahr unvollständiger Verbrennung bei rascher Verflüchtigung weitgehend herabsetzen. Die Temperatur des Rohres wird mit 550–700° angegeben. Die Sauerstoffzufuhr darf nicht zu schwach sein, womit das Vorliegen einer tatsächlichen Katalyse erwiesen wäre, doch wird ein mäßiger Mangel durch den Oxydgehalt der Füllung ausgeglichen. Für die Beimischung zu schwer verbrennbaren Körpern führt REIHLEN (a. a. O.) noch einen „Vinosit C“, ein silberhaltiges Gemisch verschiedener Chromate an.

d) Cerdioxyd.

Cerdioxydasbest, erhalten durch Tränken von Asbest mit Cernitratlösung, Trocknen und Glühen wurde von J. БЭКК³ an Stelle von Platin nach DENNSTEDT (siehe unten) in Verwendung genommen, ebenfalls im Makroverfahren. Die Katalysatorschicht im Rohr war 30 cm lang und wurde auf Rotglut erhitzt, sie soll praktisch unbegrenzt wirksam bleiben. Die Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung kann in gleicher Weise wie im DENNSTEDT-Verfahren auch bei Gegenwart von Stickstoff, Schwefel und Halogen vorgenommen werden, es läßt sich ferner gleich wie bei DENNSTEDT auch das Halogen im gleichen Analysengang quantitativ erfassen, nicht aber der Schwefel. Letzterer wird von Cerdioxyd ohne Beeinträchtigung der katalytischen Wirksamkeit aufgenommen. Wie weit der Sauerstoffgehalt der Füllung einen Mangel an zugeführtem Sauerstoff ausgleicht, scheint nicht besonders festgestellt zu sein.

Kombiniert mit Kupferoxyd wurde Cerdioxyd später verwendet von M. REIMER⁴, P. A. LEVENE und F. W. BIEBER⁵, H. L. FISHER und A. H. WRIGHT⁶, teils mit Asbest, teils mit Bimsstein als Trägersubstanz. Im Mikroverfahren wurde es mit Erfolg verwendet von P. HAAS und FR. RAFFAPORT⁷ an Stelle von Kupferoxyd und Bleichromat, kombiniert mit letzterem von G. W. WELLWOOD⁸ und K. LINDENFELD⁹.

e) Andere Metalloxyde.

A. KURTENACKER¹⁰ untersuchte die Oxyde: Fe₂O₃, Mn₂O₃, Co₃O₄, NiO, WO₃ und MoO₃ auf ihre Eignung als Sauerstoffüberträger. Als besonders wirksam erwies sich das Kobaltoxyd. Zu einem gleichen Ergebnis kommen W. P. YANTH und C. O. HAWK¹¹, die eine starke Beschleunigung der Methanverbrennung in erster Linie durch Kobaltoxyd (Co₂O₃), in zweiter Linie durch Mangandioxyd und Nickeloxyd feststellen, woraus für diesen Fall eine bemerkenswerte Überlegenheit des Kobaltoxyds über Kupferoxyd hervorginge. Kobaltoxyd, auf feuerfestem, stückigem Material aufgetragen, wird ferner von N. F. RUSSANE-

¹ Chem. Fabrik 7, 63 (1934).

² Mikrochem. 23, 285 (1937).

³ Ber. dtsch. chem. Ges. 46, 2574 (1913).

⁴ J. Amer. chem. Soc. 37, 1636 (1915); Chem. Zbl. 1915 II, 628.

⁵ J. Amer. chem. Soc. 40, 460 (1918); Chem. Zbl. 1918 II, 68.

⁶ J. Amer. chem. Soc. 40, 868 (1918); Chem. Zbl. 1918 II, 555.

⁷ Mikrochem. 7, 327 (1929).

⁸ Mikrochem. 15, 237 (1934).

⁹ Mikrochem. 16, 153 (1934).

¹⁰ Z. analyt. Chem. 50, 548 (1911).

¹¹ J. Amer. chem. Soc. 49, 1454 (1927); Chem. Zbl. 1927 II, 1121.

WITSCH¹ verwendet. Einen sehr aktiven Katalysator zur Verbrennung von Leicht- und Schwerölen findet A. SIMON² in Chromasbest (amianté chromé), Asbest in besonderer Art mit Chromoxyd imprägniert.

Eine planmäßige und erschöpfende Behandlung dieser Gesamtfrage, die möglicherweise noch brauchbare Tatsachen für die Elementaranalyse ergeben könnte, liegt jedoch bis heute noch nicht vor.

f) Platin (und Palladium).

Mit Platin wurde zuerst von F. KOPFER³ ein Kontaktkörper in die Elementaranalyse eingeführt, der im vollen Sinne des Wortes als Katalysator wirkt. An alte Feststellungen von J. W. DÖBEREINER u. a. anknüpfend, noch vor Entwicklung der heutigen Auffassung über Katalyse, suchte er im Platin ein energisches, dem Kupferoxyd überlegenes Oxydationsmittel, das eine sichere Verbrennung der Substanzen im Sauerstoffstrom bei mäßiger Hitze ermöglichen sollte. Die Wirkung des Platins betrachtete er als Folge seiner ausgesprochenen Neigung, Sauerstoff an der Oberfläche zu verdichten. Er verwendete es in Form von Platinasbest, erhalten durch Schütteln von Asbest mit Platinschwarz, und füllte davon die beträchtliche Menge von 8 g in einer 20 cm langen Schicht in das Verbrennungsrohr ein.

Zu viel größerer Bedeutung gelangte das später von M. DENNSTEDT auf gleicher Grundlage entwickelte Verfahren der „vereinfachten Elementaranalyse“, das von DENNSTEDT selbst in einer Broschüre⁴ sowie im Handbuch „Die Methoden der organischen Chemie“⁵, ferner von G. WOKER in der Monographie „Die Katalyse“⁶ beschrieben wurde.

Als Katalysator verwendet DENNSTEDT unter Ablehnung des Asbests⁷ zunächst Platinschwamm in 6 ÷ 8 cm langer Schicht, später „Platinquarz“, schließlich unter bemerkenswertem Verzicht auf feinste Verteilung einen Knäuel von feinem Platindraht, ein eingerolltes Platinblech oder den 6 cm langen „Platinsterne“, der aus sechs Blechstreifen zusammengefügt den Querschnitt * zeigt.

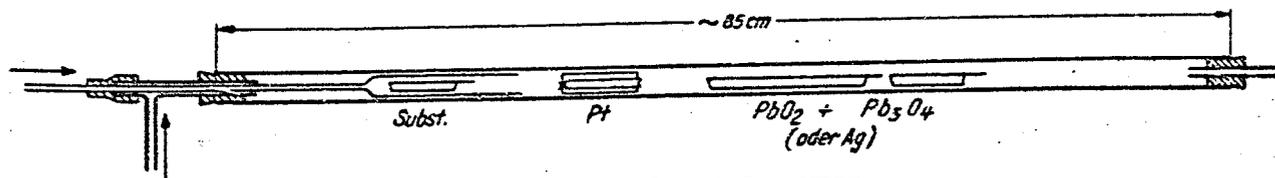


Abb. 5. Verbrennungsrohr nach DENNSTEDT.

Der Kontakt wird bei der Analyse bis zum Glühen erhitzt. In der Substanz allenfalls vorhandene Halogene werden mit Silber, Oxyde von Schwefel oder Stickstoff mit mennighaltigem Bleisuperoxyd (bei KOPFER mit Bleisuperoxyd) im Rohr festgehalten. Das Verbrennungsrohr ist in Abb. 5 wiedergegeben.

Von den beabsichtigten Vorteilen, die DENNSTEDT verfolgt, dürften die Materialersparnisse im Vergleich zum Arbeitsaufwand bei der Analyse keine bedeutsame Rolle spielen. Zum Vergleich der Wirksamkeit verbrennt er⁸ unter sonst gleichen Umständen Methan an einem glühenden Platinblech, an Palladium-

¹ Chem. J. Ser. A, J. allg. Chem. (russ.) 6, 520 (1936); nach Chem. Zbl. 1936 II, 2066.

² Quatorz. Congr. Chim. ind. Paris 1934, Commun. 2, 1935; nach Chem. Zbl. 1936 I, 5015. ³ Z. analyt. Chem. 17, 1 (1878).

⁴ Anleitung zur vereinfachten Elementaranalyse, 4. Aufl. Hamburg 1919.

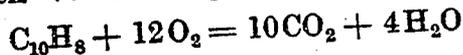
⁵ J. HENNING: Die Methoden der organischen Chemie, 3. Aufl., Bd. 1. Leipzig 1925.

⁶ G. WOKER: Die Katalyse Bd. 2, S. 379, 397. Stuttgart 1915.

⁷ Ber. dtsh. chem. Ges. 80, 1590 (1897).

⁸ Ber. dtsh. chem. Ges. 40, 3677 (1907).

blech und an Kupferoxyd und stellt einen besseren Erfolg mit den metallischen Kontakten fest. Gleichwohl ist die Sicherheit bei der Analyse keineswegs größer, weil im möglichen Mangel an Sauerstoff bei Platin (und Palladium) im Gegensatz zu Kupferoxyd eine ernste, unter Umständen schwer zu vermeidende Gefahr liegt. Zur vollständigen Verbrennung z. B. von Naphthalin soll nach der Gleichung



dem Dampf in jedem Moment ein zwölffaches Volumen von Sauerstoff beigelegt sein! Zur Bekämpfung dieser Gefahr richtete DENNSTEDT bei seinem Verbrennungsrohr die in der Abb. 5 angedeutete zweifache Sauerstoffzufuhr ein. Ein weiterer Grund für Unsicherheit liegt in der Möglichkeit von Katalysatorvergiftungen bei Berührung mit Bleisuperoxyd, Quecksilber, Arsen oder dergleichen. Zur Kontrolle der vollständigen Verbrennung bringt DENNSTEDT nach den Absorptionsapparaten (im Schema, Abb. 1, rechts) abschließend ein Waschfläschchen mit Palladiumchlorürlösung an, um auftretendes Kohlenmonoxyd nachzuweisen.

Einen unleugbaren Vorteil des Platins bietet dagegen die von DENNSTEDT aufgegriffene Möglichkeit, in einem Analysengang neben Kohlenstoff und Wasserstoff auch die Halogene und den Schwefel zu bestimmen (siehe unten), zumal bei den beträchtlichen zur Analyse nach DENNSTEDT erforderlichen Substanzmengen von 0,2 ÷ 0,3 g. Dieser Vorteil hat natürlich durch die seither entwickelte Mikroanalyse an Bedeutung verloren.

Die Methode ist gleichwohl in jüngerer Zeit mehrfach bearbeitet und modifiziert worden, im Makroverfahren unter Rückkehr zum Platinasbest von D. BUTESOU¹, in einem Halbmikroverfahren unter weitgehender Beibehaltung der Einrichtung von DENNSTEDT, aber ebenfalls mit Platinasbest von K. H. SLOTTA und J. MÜLLER². Ein Mikroverfahren mit Platinkontakt gab zuerst C. FUNK und St. KON³ und später in durchgearbeiteter Form A. FRIEDRICH⁴ an. Er verwendet als Kontakt eine 10 cm lange Rolle von Platinblech und nimmt für diese eine überlegene Wirkung im Vergleich zur PREGLSchen Füllung in Anspruch. Um die zuverlässige Zufuhr von ausreichendem Sauerstoff zu ermöglichen, wird die Substanz in einseitig geschlossenen Röhrchen in das Verbrennungsrohr gebracht⁵. In gleicher Weise schlagen die Verwendung von Platinkontakten im Mikroverfahren K. BÜRGER⁶ sowie A. LACOURT und CH. T. CHANG⁷ vor. LACOURT und CHANG führen in weitergehender Übereinstimmung mit DENNSTEDT die gleichzeitige Bestimmung von Halogenen und Schwefel durch, die sie mit Silberdrahtnetz im Verbrennungsrohr abfangen.

Neben Platin wurden für Kontakte gelegentlich Platiniridium und Palladium verwendet. Letzteres ist nach DENNSTEDT⁸ dem Platin etwa gleichwertig, hat aber in Blechform den Nachteil, allmählich zu zerfallen. Palladiumasbest wurde in jüngster Zeit wieder von W. R. KIRNER⁹ vorgeschlagen.

g) Versagen von Katalysatoren, Katalysatorkombinationen.

Angaben über unbefriedigende Ergebnisse der Elementaranalyse sind im Schrifttum häufig vorzufinden, und in H. MEYERS „Analyse und Konstitutions-

¹ Ber. dtsh. chem. Ges. 61, 2336 (1928).

² Chem. Fabrik 7, 380 (1934).

³ J. chem. Soc. [London] 127, 1754 (1925).

⁴ Die Praxis der quantitativen organischen Mikroanalyse. Leipzig und Wien 1933. — Ferner Mikrochem. 10, 329 (1932).

⁵ Vgl. H. STERNBERG: Mikrochem. 24, 81 (1938).

⁶ Chem. Fabrik 18, 325 (1940).

⁷ Bull. Soc. chim. Belgique 50, 135 (1941).

⁸ Ber. dtsh. chem. Ges. 40, 3677 (1907).

⁹ Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 6, 358 (1934).

ermittlung¹ finden sich zahlreiche Stellen über schwer verbrennbare Substanzen aufgezählt. Die möglichen Ursachen der vermeintlichen oder tatsächlichen Fehlanalysen sind mannigfaltig und verborgen, so daß zuverlässige Aufklärungen nur in seltenen Fällen vorliegen. Ob in angegebenen Beispielen mit Verbrennungsröhren doppelter Länge¹ oder Verbrennung im feuchten Gasstrom² oder dergleichen dem Fehler in zutreffender Weise begegnet wurde, muß als fraglich betrachtet werden. Vielfach waren Schwierigkeiten bei der Analyse die Ausgangspunkte für die Schöpfung neuer Analysenmodifikationen, wobei die Wahl der Rohrfüllungen eine wesentliche Rolle, aber nur eine Rolle unter anderen Behelfen der Analyse spielte. Ein Vergleich der Katalysatorwirkungen, der unter gleichen und geeigneten Bedingungen vorgenommen werden müßte, kann an der Hand der Literaturstellen nicht angestellt werden. Unter den Erklärungsversuchen, die eine Wahrscheinlichkeit und zugleich ein Interesse vom Standpunkt der Katalyse besitzen, steht die Annahme flüchtiger, aber schwer verbrennbarer Zersetzungsprodukte der Analysensubstanz im Vordergrund, hauptsächlich die Annahme von Methan.

Im Methan ist tatsächlich ein Körper bekannt, der beim Zerfall von Substanzen auftreten kann und der sich gegen Oxydation verhältnismäßig widerstandsfähig erweist, so daß in der Gasanalyse eine stufenweise Verbrennung, z. B. von Wasserstoff, Kohlenoxyd und Methan, möglich ist. Andererseits geht aber die Verbrennung von Methan an einem Platinkontakt, hinreichend Sauerstoff vorausgesetzt, leichter als an Kupferoxyd vor sich, wie dies DENNSTEDT³ zeigte. Auf Grund solcher Erwägungen kann der Verwendung eines Platinkontaktes neben Kupferoxyd, Bleichromat oder anderen Metalloxyden eine sachliche Berechtigung zugesprochen werden, obzwar die Verbrennbarkeit des Methans an Kupferoxyd im Grunde zweifellos außer Frage steht.

Zusätzliche Verwendung von Platin neben Kupferoxyd findet sich in besonderen Fällen schon in der Makroanalyse angeführt, z. B. bei J. HERZIG und FR. FALTIS⁴ sowie K. HOLDERMANN und R. SCHOLL⁵. Bei neueren Mikro- und Halbmikroverfahren sind solche Kombinationen zum Teil zur ständigen Einrichtung geworden, haben aber in einzelnen Fällen sachlich kaum berechnete komplizierte Formen angenommen. In Mikroanalysen verwenden Platindrahtnetz neben Kupferoxyd-Bleichromat F. C. SILBERT und W. R. KIRNER⁶, R. B. SCHMITT und J. B. NIEDERL⁷ sowie auch C. TIEDCKE⁸, in Halbmikroanalysen F. HÖLSCHER⁹. F. SUCHARDA und B. BOBRANSKI¹⁰ verwenden Platinasbest ebenfalls neben Kupferoxyd-Bleichromat, desgleichen auch H. REIHLEN und E. WEINBRENNER¹¹. Schließlich ergänzt auch H. TER MEULEN¹² die Mangandioxydfüllung durch eine Platinspirale. W. M. LAUER und F. J. DOBROVOLNY¹³ führen Kupferoxydasbest, Kupferoxyd in Drahtform und Platinasbest in mehrfacher Aufeinanderfolge ein. Eine Kombination von Kupferoxyd mit Palladiumasbest wird von J. H. BRUUN und W. B. MASON FAULCONER¹⁴ vorgeschlagen.

¹ H. MEYER, Analyse und Konstitutionsermittlung. 5. Aufl., S. 90ff. Berlin 1931.

² S. HILPERT: Ber. dtsh. chem. Ges. 46, 949 (1913). — O. DIMROTH, R. HEENE: Ebenda 54, 2938 (1921). — ST. GOLDSCHMIDT, K. RENN: Ebenda 55, 636 (1922).

³ Ber. dtsh. chem. Ges. 40, 3677 (1907).

⁴ Mh. Chem. 85, 1004 (1914).

⁵ Ber. dtsh. chem. Ges. 43, 342 (1910).

⁶ Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 8, 353 (1936).

⁷ Mikrochem. 24, 59 (1938). ⁸ Mikrochem. 28, 64 (1939).

⁹ Siehe GATTERMANN-WIELAND: Die Praxis des organischen Chemikers, 24. Aufl. Leipzig 1936. ¹⁰ Vgl. H. MEYER: Analyse und Konstitutionsermittlung, 5. Aufl., S. 99.

¹¹ Chem. Fabrik 7, 63 (1934).

¹² Recueil Trav. chim. Pays-Bas 53, 118 (1934); Z. analyt. Chem. 107, 210 (1936).

¹³ Mikrochem., Pregl-Festschrift, S. 243. 1929.

¹⁴ Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 8, 315 (1936).

2. Sauerstoff- und Stickstoffbestimmung.

Wird bei der Elementaranalyse durch Verbrennung die Messung des ursprünglich aufgewendeten Sauerstoffes durch Volumbestimmung des Gases oder Wägung des Sauerstoffträgers und ebenso die Messung des nachträglich vorhandenen Sauerstoffes mit Berücksichtigung der Verbrennungsprodukte ermöglicht, so ergibt sich mit der Bestimmung des Kohlenstoffes und Wasserstoffes auch eine unmittelbare Bestimmung des Sauerstoffes in der verbrannten Substanz. Mehrere ältere Versuche¹ im Makroverfahren mit Kupferoxyd, Quecksilberoxyd, Platinasbest als Rohrfüllungsmittel haben zu keiner brauchbaren Methode geführt. Die Durchführung von Mikroanalysen auf dieser Grundlage versuchte in jüngerer Zeit W. R. KIRNER² mit gasvolumetrischer Messung des Sauerstoffes und mit Palladiumasbest als Katalysator. Auch diese Methode scheint an experimentellen Schwierigkeiten zu scheitern.

Bei der Stickstoffbestimmung nach DUMAS dient Kupferoxyd, beim modifizierten Verfahren nach H. TER MEULEN und J. HESLINGA³ Mangandioxyd als Sauerstoffträger für den Zweck der Verbrennung bei Ausschluß von freiem Sauerstoff. Voraussetzung für die richtige Erfassung des Stickstoffes ist ein vollständiger Ablauf der Reaktion in der Art, daß Kohlenstoff nur als Kohlendioxyd (Wasserstoff als Wasser) und der Stickstoff restlos in freier Form in das Azotometer gelangt. Zur Zerstörung von auftretenden Stickstoffoxyden muß freies Kupfer neben Kupferoxyd im Rohr vorhanden sein. Im Verlaufe der Analyse wird weder das Kupferoxyd oder Mangandioxyd nach dem Sauerstoffverlust zurückgebildet noch umgekehrt das metallische Kupfer. Es kann daher in diesem Falle nicht wohl von einem katalytischen Prozeß gesprochen werden⁴, womit im übrigen ein Mitspielen katalytischer Einflüsse irgendwelcher Art nicht als ausgeschlossen hingestellt werden soll.

3. Bestimmung der Halogene, des Schwefels (und Selens).

Schwermetalloxyde sind als Sauerstoffträger im Verbrennungsrohr für den Zweck der Halogen- oder Schwefelbestimmung von Natur nur beschränkt anwendbar, soweit diese Elemente, falls zunächst gebunden, im Luft- oder Sauerstoffstrom wieder vollständig abgegeben werden. Nach J. BEKK⁵ ist Cerdioxyd für die Halogene, nicht aber für die Schwefelbestimmung verwertbar. Einen besonderen Fall stellt die Halogenbestimmung von H. TER MEULEN und J. HESLINGA⁶ dar, die die Substanz (50–200 mg) im ammoniakhaltigen Luftstrom verflüchtigen und über feinkörniges Eisenoxyd aus Eisendraht leiten. Dieses soll bei Rotglut eine energische zersetzende Wirkung auf Halogenverbindungen ausüben. Nach F. GRASSNER⁷ ist bei dem Vorgange auch das Ammoniak als Katalysator aufzufassen. Das Halogen wird mit Sulfitlösung aufgefangen und titriert.

Unter anderen Umständen wird von der katalytischen Wirkung eines Schwermetalles, und zwar des Kobaltoxyds bei der Schwefelbestimmung nach O. BRUNCK⁸ Gebrauch gemacht, die ursprünglich für die Untersuchung von Kohle ausgearbeitet und von G. H. YOUNG⁹ bei der Schwefelbestimmung in Sulfonen und Sulfoxyden erprobt worden ist. Die Substanz wird mit einer Mischung gleicher Teile von trockenem Natriumcarbonat und Kobaltoxyd vermengt und in einem Schiffchen

- ¹ Vgl. H. MEYER: Analyse und Konstitutionsermittlung, 5. Aufl., S. 202.
- ² Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 6, 358 (1934); 7, 363, 366 (1935); 8, 57 (1936).
- ³ Neue Methoden der organisch-chemischen Analyse, S. 28. Leipzig 1927.
- ⁴ Vgl. dagegen G. WOKER: Die Katalyse Bd. 2, S. 379. Stuttgart 1915.
- ⁵ Ber. dtsh. chem. Ges. 46, 2574 (1913).
- ⁶ Neue Methoden der organisch-chemischen Analyse, S. 41. Leipzig 1927.
- ⁷ Mikrochem. 10, 257 (1931/32).
- ⁸ Z. angew. Chem. 18, 1560 (1905).
- ⁹ Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 10, 686 (1938).

im Sauerstoffstrom zum Glimmen und Verbrennen gebracht. In der Reaktionsmasse wird die gebildete Schwefelsäure gravimetrisch bestimmt.

Als oxydischer Katalysator in weiterem Sinne kann auch der Quarz bei der Schwefelbestimmung in Erdöl nach H. TER MEULEN und J. HESLINGA¹ gelten. Die im Luftstrom verflüchtigten Ölprodukte werden über glühende Quarzstückchen geleitet, die die Verbrennung begünstigen. Das Schwefeldioxyd wird mit Wasserstoffsuperoxyd aufgefangen und als Schwefelsäure titriert. Die Versuchseinrichtung weist darauf hin, daß man im vorliegenden Falle, und nicht in diesem allein, auch mit unbeabsichtigten Kontaktwirkungen der Verbrennungsröhre selbst und verschiedener Füllungsbestandteile zu rechnen hat.

Im übrigen wird das Gebiet der trockenen Verbrennung zur Halogen- und Schwefelbestimmung durch metallische Katalysatoren, und zwar fast ausschließlich durch Platin beherrscht. Obgleich schon in der älteren Makroanalyse zu gewisser Bedeutung gelangt, hat es eine wichtigere Rolle erst in der Mikroanalyse durch die PREGLSche Methode des Perlenrohres übernommen. Es entsprach einer unstrittig sachlichen Erwägung PREGLS, für die Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung Kupferoxyd und Bleichromat als sauerstoffhaltige Füllmittel beizubehalten, das Platin als Edelmetall dagegen als Kontakt für die Halogen- und Schwefelbestimmung zu verwenden.

Die Einrichtung und Ausführung der hierher gehörenden Methoden weisen eine große Zahl von Varianten auf, die aber zum großen Teil nur die Art betreffen, wie die Halogene und der Schwefel bei der abschließenden Bestimmung erfaßt werden. Den Platinkontakten, die in verschiedenen Formen verwendet werden, fällt naturgemäß die gleiche Rolle wie bei der Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung zu, sie werden auch in gleicher Weise bei Rotglut benützt. Im ganzen gelten die Analysen, zumal die Mikroanalysen, für die reichliche Erfahrungen vorliegen, als verläßlich und allgemein anwendbar. Die Zuleitung des Sauerstoffs in einer zur vollständigen Verbrennung ausreichenden Menge muß wie bei der Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung als Grundregel angenommen werden, eine Unterschreitung dieser Menge muß jedoch nicht unbedingt einen Verlust von Schwefel oder Halogen zur Folge haben. Als wesentliche Fehlerquelle bleibt die Möglichkeit einer Katalysatorvergiftung bestehen.

Als erste führten H. WEIDEL und M. v. SCHMIDT² Schwefelbestimmungen auf dem angegebenen Wege durch, indem sie die Substanz (0,5 g) im Sauerstoffstrom verflüchtigten und durch eine 30 cm lange Schicht von Platinmohr, Platinasbest oder über Platinbimsstein leiteten. Wenige Jahre später beschrieben C. ZULKOWSKY und C. LEPEZ³ eine Methode zur Bestimmung von Halogenen und Schwefel. Den von KOPFER eingeführten und auch bei Halogenbestimmungen versuchten Platinasbest lehnen sie ab und wenden 23–36 cm lange Füllungen von Platinquarz an. Zu Körnern zerkleinerter Quarz wird für den Zweck gereinigt, mit Platinlösung übergossen, getrocknet und im Wasserstoffstrom geglüht. Auf Reinheit des Platins wird dabei besonderer Wert gelegt. M. DENNSTEDT⁴ verwendet die schon oben angeführten Platinkontakte, in der späteren Form den „Platinstern“. Zum Auffangen bedienten sich die beiden älteren Autoren flüssiger Absorptionsmittel: Kaliumjodidlösung für Halogene, Ammoniak mit Wasserstoffsuperoxyd für die gleichzeitige Bindung von Chlor und Chlorwasserstoff oder auch von Schwefeloxyden, bromhaltige Lauge für Schwefel-

¹ Neue Methoden der organisch-chemischen Analyse, S. 37. Leipzig 1927.

² Ber. dtsh. chem. Ges. 10, 1048 (1877).

³ Mh. Chem. 5, 537 (1885); 6, 447 (1886). — Vgl. auch D. BUTESOV: Chem. Zbl. 1932 I, 710.

⁴ J. HOUBEN: Die Methoden der organischen Chemie Bd. 1, 3. Aufl. Leipzig 1925.

oxyde. DENNSTEDT führt dafür feste Absorptionsmittel ein, um die gleichzeitige Bestimmung von Kohlendioxyd und Wasser zu ermöglichen, und zwar fein verteiltes Silber oder Bleisuperoxyd für Halogene, Bleisuperoxyd mit Mennige, unter Umständen festes Natriumcarbonat zur Bindung der Schwefeloxyde. Diese Absorptionsmittel werden, wie Abb. 5 zeigt, mit Schiffchen in das Rohr gebracht.

Die Mikroeinrichtung FR. PREGLS, das ursprüngliche Perlenrohr, von A. SOLTYS¹ zum Spiralarohr umgestaltet, und die Platinkontakte, werden durch Abb. 6 und 6a wiedergegeben. Der stromwärtige Teil des Rohres nimmt die Absorptionsflüssigkeit auf, für Halogene eine Lösung von Natriumcarbonat und -bisulfit, für Schwefeloxyde verdünntes Perhydrol, verteilt auf Glaskügelchen oder nach SOLTYS auf einer Glasspirale.

Die beiden Platinkontakte PREGLS bestehen aus Platinblechen von 50 mm Länge, 15÷18 mm Breite, 0,05 mm Dicke, die zu prismatischen Körpern vom Querschnitt der Form Z gefaltet werden. Die Firma Heraeus in Hanau stellt vervollkommnete Körper nach Abb. 6a her. Diese bestehen aus 7 cm langen, 7 mm weiten Zylindern aus durchlochtem Platinblech, in die Gebilde mit dem Querschnitt nach Abb. 6a' eingebaut sind. In manchen Fällen wurden später auch eingerollte Platindrahtnetze verwendet. Die Kontakte werden nach Vorschrift PREGLS vor dem Gebrauche mit Salpetersäure ausgekocht und gegläht, im Falle einer „Vergiftung“ wird der Salpetersäure Salzsäure zugesetzt, wodurch die Oberfläche angeätzt und wieder aktiviert wird.

Die in der Absorptionsflüssigkeit aufgenommenen Halogene und die Schwefelsäure wurden ursprünglich nach besonders entwickelten Mikromethoden gravimetrisch bestimmt. Die Schwefelsäure konnte von Anfang bei halogen- und stickstofffreien Substanzen auch maßanalytisch bestimmt werden. Ein Weg für die Titration bei Gegenwart dieser Elemente wurde von A. FRIEDRICH und O. WATZLAWEK² gefunden. Einen wesentlichen Fortschritt bedeutet die maßanalytische Jodbestimmung über Jodsäure nach T. LEIPERT³, später von T. LEIPERT und O. WATZLAWEK⁴ in ähnlicher Art auf die Brombestimmung übertragen. Auf Verbrennung an einem Platinkontakt und maßanalytischer Bestimmung beruhen auch die Mikro-, Chlor- und Brombestimmung von H. GYSEL⁵ und die gleichzeitig mit Kohlenstoff und Wasserstoff durchführbare Mikro-Halogenbestimmung von A. LACOURT und CH. T. CHANG (siehe oben). Abweichend davon führen D. F. GIBSON und T. H. CAULFIELD⁶ die Verbrennung zum Zwecke der Schwefelbestimmung an einem Platin-Rhodiumkontakt von der Form eines eingerollten Drahtnetzes durch.

Über Erfahrungen mit der Perlenrohrmethode in der Praxis berichten A. MEIKNER und F. KRÖCKER⁷. R. LUCAS und F. GRASSNER⁸

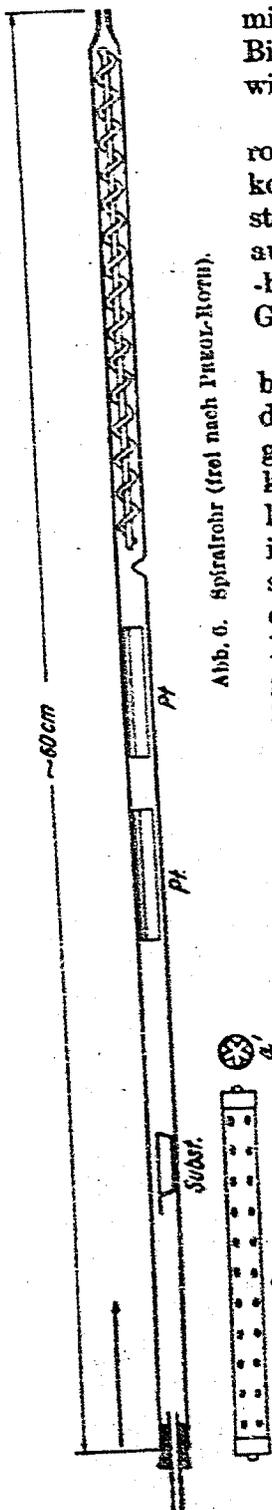


Abb. 6. Spiralarohr (frei nach PREGL-ROTH).

¹ Nach PREGL-ROTH: Die quantitative organische Mikroanalyse, 4. Aufl., S. 116. Berlin 1935.

² Z. analyt. Chem. 89, 401 (1932).

³ Mikrochem., Pregl-Festschrift, S. 266 (1929).

⁴ Z. analyt. Chem. 98, 113 (1934).

⁵ Helv. chim. Acta 24, 128 E (1941).

⁶ Analyst 60, 522 (1935); nach Chem. Zbl. 1936 I, 3185.

⁷ Mikrochem. 5, 127 (1927).

⁸ Mikrochem. 6, 123 (1928); 10, 258 (1932).

geben eine Modifikation für die Bestimmung geringer Schwefel- und Halogengehalte in Teeren und Ölen an.

Die in letzter Zeit ausgearbeiteten Halbmikromethoden arbeiten teils mit Blech-, teils mit Drahtnetzkontakten und bedienen sich zur Halogenbestimmung zum Teil der Fällungsanalyse. Es gehören hierher die Schwefelbestimmung von L. ORTHNER und L. REICHEL¹, die Halogenbestimmung von B. BOBRANSKI², und die Halogen- und Schwefelbestimmung von FR. HÖLSCHER³, K. H. SLOTTA und J. MÜLLER⁴ dagegen greifen bei ihrer Halogen- und Schwefelbestimmung neuerlich auf den Platinasbest zurück.

Selenbestimmungen durch katalytische Verbrennung, bei denen das Selen in Form von Selendioxyd gewonnen und der Bestimmung zugeführt wird, wurden von W. STRECKER und A. WILLING⁵ in Anlehnung an DENNSTEDT im Makroverfahren mit Platinquarz als Kontaktkörper, später mit verminderten Substanzmengen von FR. WREDE⁶ nach dem Vorgange PREGLS vorgenommen. Des Platinkontaktes bedienen sich auch die Mikroverfahren von UMIO SUMAZAWA⁷ sowie von H. K. ABBE⁸ und J. HARAND⁹.

III. Analysen durch thermischen Abbau und Reduktion.

Der Vorgang dieser Methoden beruht darauf, daß die Substanz durch extreme Überhitzung zersetzt und die nunmehr frei oder in einfacher Verbindung vorliegenden Elementarbestandteile durch einen Reduktionsprozeß in einen analytisch erfaßbaren Zustand übergeführt werden. Die ursprünglichen, grundlegenden Arbeiten dieser Richtung stammen von H. TER MEULEN⁹, zum Teil von H. TER MEULEN und J. HESLINGA, die den Kräckprozeß im Wasserstoffstrom vornahmen und die Elementarbestandteile durch folgende katalytische Hydrierung in ihre Wasserstoffverbindungen verwandelten. Auf diese Weise konnten Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel und die Halogene bestimmt werden. Eine wichtige Neuerung auf dem Gebiete stellt die Sauerstoffbestimmung von M. SCHÜTZE dar, der die Kräckung abweichend von TER MEULEN im Stickstoffstrom vornimmt und den Sauerstoff durch Berührung mit Kohle bei hoher Temperatur in Kohlenoxyd überführt. Alle Umsetzungen dieser Art werden wie die Verbrennungen in waagrechten Rohren, häufig in Quarzrohren durchgeführt.

1. Die Bestimmung des Sauerstoffs nach TER MEULEN.

Unter den Möglichkeiten des Hydrierverfahrens kam der Sauerstoffbestimmung eine besondere Bedeutung zu. Sie ermöglichte, das dritthäufigste Element in organischen Verbindungen unmittelbar zu erfassen und eröffnete einen ersten Weg, diese größte Lücke in der Elementaranalyse auszufüllen. H. TER MEULEN knüpfte mit seinem Unternehmen an die von P. SABATIER und J. B. SENDERENS¹⁰ ausgeführte Reduktion von Kohlenmonoxyd und -dioxid zu Methan und Wasser an.

Die Substanz (0,1 ÷ 0,2 g) wird im Wasserstoffstrom erhitzt und über einen glühenden Kontakt geleitet, wobei je nach Natur der Substanz unter Bildung

¹ Organisch-chemisches Praktikum. Berlin 1929.

² Z. analyt. Chem. 84, 225 (1931).

³ Siehe GATTERMANN-WIELAND: Die Praxis des organischen Chemikers, 24. Aufl. Leipzig 1936.

⁴ Chem. Fabrik 7, 380 (1934).

⁵ Ber. dtsh. chem. Ges. 48, 202 (1915).

⁶ Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 109, 272 (1920); Chem. Zbl. 1920 IV, 267.

⁷ Bull. chem. Soc. Japan 14, 153 (1939); nach Chem. Zbl. 1939 II, 3856.

⁸ Chem. Zbl. 1940 I, 3555.

⁹ Neue Methoden der organisch-chemischen Analyse. Leipzig 1927.

¹⁰ C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 184, 514, 689 (1902).

von Kohle (abgesehen vom Verhalten anderer Elementarbestandteile) hauptsächlich Methan, Kohlenmonoxyd, -dioxid und Wasser auftreten. An einem folgenden Katalysator wird der gesamte Sauerstoff in Wasser übergeführt, das nach Art der Verbrennungsanalyse aufgefangen und gewogen wird. Als Krackkontakt, bei dem streng spezifische Wirkungen in Anbetracht der hohen Temperatur zurücktreten dürften, verwendet TER MEULEN¹ nach öfterem Wechsel schließlich zwei glühende Spiralen aus Nickeldraht, je 5 g schwer. Als Hydrierungskatalysator diene ursprünglich² eine 25 cm lange Schicht von feinverteiltem Nickel, gemischt mit Asbest, bei 350—450°. Dieser Katalysator wurde durch Mischen von reinem Nickeloxyd mit Asbest und erschöpfende Reduktion im Wasserstoffstrom hergestellt. Später führt TER MEULEN¹ nach M. PETERSEN³ „aktiviertes“ Nickel ein, das in der geringen Menge von 0,1 g in einem Schiffchen in das Rohr gebracht wird. Es enthält 10% Thoroxyd und wird durch Eintragen von Nickeloxyd in Thornitratlösung, Eindampfen, Trocknen und Reduzieren im Wasserstoffstrom bei 350° erhalten. Die Wirkung des einheitlichen Nickels wird vom aktivierten gegenüber Kohlendioxyd um das 13-, gegenüber Kohlenmonoxyd um das 17fache übertroffen.

TER MEULEN ist genötigt, Reste von nicht reduziertem Kohlendioxyd neben Wasser aufzufangen, um den Sauerstoff quantitativ zu erfassen. Auftretende Halogenwasserstoffe und Ammoniak müssen in besonders eingerichteten Absorptionsapparaten besonders festgehalten und zur Berichtigung der Gewichtszunahme mengenmäßig bestimmt werden. Nur der Schwefel wird im Reaktionsrohr durch den Krackkontakt aus Nickel festgehalten.

Um die Vervollkommnung der Methode bemühten sich u. a. W. WALKER RUSSEL und J. W. FULTON sowie W. W. RUSSEL und W. E. MARKS, ferner W. E. MARKS⁴, die zur Krackung eine längere Schicht von platinieren Quarzkörnern, zur Hydrierung Nickel mit 2% Thoroxyd verwenden. In einer weiteren Arbeit befassen sich W. W. RUSSEL und W. E. MARKS⁵ eingehend mit der Analyse schwefelhaltiger Substanzen und der infolge Vergiftung durch Schwefel beschränkten Wirkungsdauer der Katalysatoren. Als Katalysator für die Hydrierung schlagen sie hier auf körnigem Quarz aufgetragenes aktiviertes Nickel vor, das 4% Thordioxyd zu enthalten scheint und bei 500° reduziert wird. P. GOODLOE und C. W. FRAZER⁶ führen einen neuen Katalysator unter der Bezeichnung „nickel chromite“ ein, der durch Erhitzen des Doppelsalzes $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4 \cdot \text{NiCrO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in der Zusammensetzung $\text{Ni}(\text{CrO}_2)_2$ erhalten und dann im Wasserstoffstrom bei 400° reduziert wird. Sie verwenden 10 g der Masse, die zum einen Teil bei 750° eine geeignete Krackfläche gibt, zum anderen Teil bei 400° eine vollständige Reduktion des Kohlendioxyds gewährleisten, nebenbei aber fast keine Bildung von Ammoniak bewirken soll.

Versuche zur Übertragung des Verfahrens in die Mikroanalyse wurden in kurzer Zeitfolge von H. HENNIG⁷, J. LINDNER und W. WIRTH⁸, A. LACOURT⁹, von S. UNTERZAUCHER und K. BÜRGER¹⁰ und von W. R. KIRNER¹¹ unternommen. Abweichend von TER MEULEN dienen als Krackkontakte bei HENNIG bei LACOURT das UNTERZAUCHER und BÜRGER Platinquarz, als Hydrierkatalysator bei LACOURT das

¹ Recueil Trav. chim. Pays-Bas 53, 118 (1934).

² Siehe Anm. 9, S. 599.

³ Z. analyt. Chem. 92, 108 (1933).

⁴ Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 5, 384 (1933); 6, 381 (1934); 7, 102 (1935).

⁵ Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 8, 453 (1936).

⁶ Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 9, 223 (1937).

⁷ Chem. Fabrik 9, 239 (1936).

⁸ Ber. dtsh. chem. Ges. 70, 1025 (1937).

⁹ Bull. Soc. chim. Belgique 46, 428 (1937).

¹⁰ Ber. dtsh. chem. Ges. 70, 1392 (1937); 71, 429 (1938).

¹¹ Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 9, 535 (1937).

Nickelchromit von GOODLOE und FRAZER und bei KIRNER das aktivierte Nickel nach W. W. RUSSEL und J. W. FULTON. Zur genauen Erfassung des gebildeten Wassers wird von LINDNER und WIETH ein von J. LINDNER¹ ausgearbeitetes, von LACOURT² ein modifiziertes maßanalytisches Verfahren verwendet.

2. Bestimmung von Stickstoff, Halogen und Schwefel durch Hydrierung.

Zur Bestimmung des Stickstoffgehaltes werden die Substanzen (etwa 50 mg) nach TER MEULEN und J. HESLINGA³ mit feinverteiltem, nach späterer Angabe⁴ mit aktiviertem Nickel gemischt, im Wasserstoffstrom verflüchtigt und bei 250° über eine 20 cm lange Schicht einer Mischung von Nickel und Asbest geleitet; das Ammoniak wird aufgefangen und titriert.

In einer neueren Arbeit gibt TER MEULEN⁵ Vermischen der fein gepulverten Substanz mit der zehnfachen Menge trockener Soda an, wonach diesen Beimischungen die hauptsächliche Bedeutung vielleicht wegen der bewirkten Auflockerung, weniger durch eine katalytische Wirkung zukommt.

Zur Halogenbestimmung³ verflüchtigt man die Substanz, etwa 20 ÷ 50 mg, in einem ammoniakhaltigen Wasserstoffstrom. Das Gas leitete man ursprünglich lediglich durch einen stark erhitzten Abschnitt des Quarzrohres, nach späterer Vorschrift über ein mäßig erhitztes, eingerolltes Nickelblech, das vorwiegend als Krackkontakt gedacht ist. Die Halogene setzen sich als Ammoniumverbindungen im kalten Teile des Rohres ab und können gravimetrisch oder durch Titration bestimmt werden.

Im Falle des Schwefels³ wird die Substanz, 20 ÷ 30 mg, nötigenfalls zur Auflockerung mit Platinmehl gemischt, verflüchtigt und mit Wasserstoff über eine 20 cm lange Schicht von Platinasbest bei Rotglut geleitet. Der Schwefel geht in Schwefelwasserstoff über und wird mit Lauge aufgefangen und jodometrisch bestimmt.

Diese Analysen TER MEULENS zeichnen sich durch Einfachheit aus, und die Stickstoff- und Halogenbestimmungen wurden von L. ORTHNER und L. REICHEL⁶ in ihr „Praktikum“ aufgenommen.

Mit der Weiterentwicklung der Methoden und ihrer Umarbeitung in Mikroverfahren haben sich mehrere Autoren, in erster Linie besonders A. LACOURT⁷ befaßt, deren Untersuchungen außer der Bestimmung des Sauerstoffes auch die des Stickstoffes, Schwefels und der Halogene betreffen. Hinsichtlich der Katalysatoren ist besonders die Verwendung des von P. GOODLOE und J. C. W. FRAZER⁸ eingeführten Nickelchromits zu erwähnen, der von LACOURT für die Halogenbestimmung herangezogen und für diesen Zweck einer Vorbehandlung mit Chlorwasserstoff bei 70 ÷ 80° zur Entfernung überschüssiger Chromoxyde unterworfen wird. K. BÜRGER⁹ verwendet bei der Mikro-Halogenbestimmung nach TER MEULEN als Kontakt eine Spirale aus Nickeldraht bei 700°, D. BURZSCU¹⁰ bei der Stickstoff- (und Halogen-)

¹ J. LINDNER: Mikromaßanalytische Bestimmung des Kohlenstoffes und Wasserstoffes mit grundlegender Behandlung der Fehlerquellen in der Elementaranalyse. Berlin 1935.

² Vgl. C. J. VAN NIEUWENBURG: Mikrochim. Acta [Wien] 1, 72 (1937).

³ Neue Methoden der organisch-chemischen Analyse. Leipzig 1927.

⁴ Recueil Trav. chim. Pays-Bas 53, 119 (1934).

⁵ Bull. Soc. chim. Belgique 49, 193 (1940); nach Chem. Zbl. 1941 II, 643.

⁶ Organisch-chemisches Praktikum. Berlin 1929.

⁷ Bull. Soc. chim. Belgique 48, 73, 93 (1934); 49, 167 (1940); 50, 135 (1941); C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 203, 1367 (1936); Chem. Zbl. 1934 II, 1499; 1941 II, 643; 1942 I, 1031; 1938 I, 669; Microchem. 23, 218 (1940).

⁸ Siehe Anm. 6, S. 600.

⁹ Chem. Fabrik 13, 218 (1940).

¹⁰ Bul. Chim. pură apl. Soc. române Ştiinţe 34, 105 (1931); nach Ccem. Zbl. 1933 II, 1225.

Bestimmung vernickeltes Quarzpulver, H. CH. GOSWAMI und P. B. SARKAR¹ und in gleicher Weise E. WIESENBERGER² bei der Schwefelbestimmung Platinasbest, erstere bei 700÷800°, letzterer bei 650÷700°. J. GAUTIER³ geht bei der Sauerstoff- und Halogenbestimmung nach TER MEULEN vor, schlägt aber für den Fall der Stickstoffbestimmung vernickelten Bimsstein (bei 320÷340°), für den Fall der Schwefelbestimmung platinieren Bimsstein vor. TER MEULEN⁴ weist dagegen auf die fast allgemeine Verwendbarkeit von stark ausgeglühtem Asbest bei der Schwefelbestimmung hin. W. THEILACKER und W. SCHMID⁵ bedienen sich bei Halbmikroschwefelbestimmungen platinierter Quarzwolle.

3. Bestimmung des Sauerstoffes nach M. SCHÜTZE.

Die Methode wurde von M. SCHÜTZE⁶ in Halbmikroform entwickelt und von W. ZIMMERMANN⁷ mit geringen, von J. UNTERZAUCHER⁸ mit tiefergehenden Abänderungen in Mikroverfahren umgewandelt. Die Substanz wird in einem Quarzrohr, ähnlich wie bei TER MEULEN, aber in einem Stickstoffstrom, durch Hitze zersetzt und durch eine hoch erhitzte körnige Füllung von reiner Kohle geleitet. In Berührung mit dieser geht der Sauerstoff, gleichviel in welchen Verbindungsformen er im Kräckprodukte aufgetreten war, vollständig in Kohlenoxyd über, das sich leicht von sauren Reaktionsprodukten wie Halogen- oder Schwefelwasserstoff oder Blausäure befreien läßt. Zur quantitativen Bestimmung wird das Kohlenoxyd mit Jodpentoxyd zu Kohlendioxyd oxydiert und von SCHÜTZE und von ZIMMERMANN wie bei der Verbrennung aufgefangen und gewogen. UNTERZAUCHER dagegen stellt die aus dem Jodpentoxyd frei werdende Menge Jod durch Titration fest.

Kräckprozeß und Umsetzung mit Kohle werden ohne Anwendung besonderer Katalysatoren zum Ablauf gebracht, dagegen führte SCHÜTZE für die Oxydation des Kohlenoxyds eine aus Jodpentoxyd gewonnene, schon bei 0° wirksame Masse ein, die neben Jodoxyden und Schwefelsäure verschiedene zur Auflockerung und Aktivierung dienende Zusätze enthält und deren Verwendung unter Patentschutz⁹ gestellt wurde.

IV. Nasse Verbrennung.

Unter dem Begriff nasser Verbrennung lassen sich im weiteren Sinne alle Methoden zusammenfassen, die den Abbau der organischen Substanz mit oxydierenden Flüssigkeiten oder gelösten Oxydationsmitteln bewerkstelligen. Als älteste und meist gehandhabte Abart muß die Oxydation mit Salpetersäure im Einschlußrohr nach L. CARIUS¹⁰ gelten. Vorgänge katalytischer Art dürften im Grunde auch bei diesem Abbau nicht fehlen, doch bedient man sich keiner eigenen für katalytische Beschleunigung berechneten Zusätze, die bei den sonstigen nassen Verbrennungen eine wesentliche Bedeutung erlangt haben.

Im engeren Sinne wird man unter nasser Verbrennung die Durchführung der Oxydation im Kolben verstehen, bei der am häufigsten Schwefelsäure mit Chromsäure oder Chromat oder anderen oxydierenden Zusätzen Verwendung findet, in manchen Fällen auch Phosphorsäure mit Zusätzen oder Salpetersäure

¹ J. Indian chem. Soc. 10, 611 (1933); nach Chem. Zbl. 1934 I, 2166.

² Mikrochem. 29, 73 (1940).

³ Bull. Soc. chim. France (5) 2, 322 (1935); nach Chem. Zbl. 1935 II, 2413.

⁴ Bull. Soc. chim. France (5) 2, 1692 (1935); nach Chem. Zbl. 1936 I, 2152.

⁵ Angew. Chem. 53, 255 (1940).

⁶ Z. analyt. Chem. 118, 245 (1939).

⁷ Z. analyt. Chem. 118, 258 (1939).

⁸ Ber. dtsch. chem. Ges. 73, 391 (1940).

⁹ DRP. 708499 (Klasse 12e, Gruppe 301).

¹⁰ Liebig's Ann. Chem. 116, 1 (1860); 186, 129 (1865).

wie im CARIUS-Verfahren. Als gasförmige Abbauprodukte müssen Kohlendioxyd, Chlor und Brom zum Zwecke der Bestimmung mit Absorptionsmitteln aufgefangen werden, und die Durchführbarkeit der Analyse setzt eine entsprechende Schwerflüchtigkeit der ursprünglichen Substanz voraus. Die übrigen Elemente bleiben als Sauerstoffverbindungen in Lösung wie HJO_3 , H_3AsO_4 , H_3PO_4 , HgO usw. Die Elemente können zum Teil auf diesem Wege am vorteilhaftesten in einen analytisch erfaßbaren Zustand übergeführt werden, doch bietet die Bestimmung des Kohlenstoffs nach diesem Vorgange nur gelegentlich Vorteile. Auf die gleichzeitige Bestimmung des Wasserstoffs muß verzichtet werden. Die Art der abschließenden quantitativen Bestimmungen kann im folgenden nur angedeutet werden. Die Rolle der Katalysatoren beschränkt sich auf die im Kolben durchgeführten Oxydationsprozesse.

Zum Zwecke der Kohlenstoffbestimmung werden nach dem ursprünglichen Vorgang nach J. MESSINGER¹ 0,15 ÷ 0,35 g Substanz im Kolben mit 30, nach späteren Angaben mit 50 ccm konzentrierter Schwefelsäure und 5 ÷ 6 g Kaliumbichromat erhitzt. Das Kohlendioxyd wird durch einen Luftstrom in einen Kaliapparat übergeführt. Im wesentlichen auf gleicher Grundlage, und zwar ebenfalls ohne Anwendung eines Katalysators, arbeiten die modifizierten Methoden von F. W. KÜSTER und A. STALLBERG², P. FRITSCH³, H. SIMONIS und F. H. THIES⁴ und auch noch das Mikroverfahren von H. DIETERLE⁵. Schon MESSINGER stellte fest, daß ein Teil des Kohlenstoffs als Kohlenmonoxyd entweicht. Unter Beeinträchtigung der ursprünglichen Einfachheit der Einrichtung erwies sich und erweist sich daher die Einschaltung eines erhitzten Hartglasrohres mit Kupferoxyd oder Platinkontakt in den Gasstrom als erforderlich, um das Monoxyd zu Dioxyd zu verbrennen. B. E. CHRISTENSEN und J. FR. FACER⁶ führen nasse Verbrennungen mit Jodsäure und etwas Schwefelsäure bei 190° anscheinend ebenfalls ohne Katalysator durch, desgleichen auch B. E. CHRISTENSEN, R. WONG und J. FR. FACER⁷ in einem anderen Verfahren mit Schwefelsäure und Kaliumbichromat. Der erstere Vorgang wird indessen von B. E. CHRISTENSEN und R. WONG⁸ selbst als nicht allgemein anwendbar erkannt.

H. BAUBIGNY und G. CHAVANNE⁹ verbrennen zum Zwecke der Halogenbestimmung 0,3 ÷ 0,4 g Substanz mit 30 ÷ 40 ccm Schwefelsäure und 4 ÷ 8 g Kaliumbichromat unter Zusatz von 1,0 ÷ 1,5 g Silbernitrat, nach späterer Angabe¹⁰ mit 8 ÷ 10 g Kaliumbichromat und 1,0 ÷ 1,5 g Silbersulfat bei 150 ÷ 170°. Während Chlor und Brom mit Sulfitlösung aufgefangen werden, geht das Jod in der Schwefelchromsäure in Jodsäure über und wird nach Verdünnung der Flüssigkeit durch Zusatz von Schwefligsäure unmittelbar als Jodsilber erhalten. Bei Bromverbindungen wird der Silberzusatz als nicht erforderlich bezeichnet, und es wird nicht zum Ausdruck gebracht, ob mit dem Silberzusatz eine Reaktionsbeförderung beabsichtigt wird. Dem entspricht, daß auch H. DIETERLE¹¹ bei der Übertragung der Chlor- und Brombestimmung in die Mikroanalyse tatsächlich kein Silbersalz anwendet.

¹ Ber. dtsh. chem. Ges. 21, 2910 (1888); 23, 2756 (1890).

² Liebigs Ann. Chem. 278, 215 (1894).

³ Liebigs Ann. Chem. 294, 79 (1897).

⁴ Chemiker-Ztg. 36, 917 (1912). — Ferner F. H. THIES: Ebenda 38, 115 (1914); 44, 348 (1920). ⁵ Arch. Pharmaz. Ber. dtsh. pharmaz. Ges. 262, 35 (1924).

⁶ J. Amer. chem. Soc. 61, 3001 (1939); nach Chem. Zbl. 1940 I, 1715.

⁷ Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 12, 364 (1940); nach Chem. Zbl. 1940 II, 3674.

⁸ Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 13, 444 (1941); nach Chem. Zbl. 1942 I, 1785.

⁹ C. R. heb. Séances Acad. Sci. 136, 1198 (1903); 138, 85 (1904).

¹⁰ Bull. Soc. chim. France (3) 81, 396 (1904); nach Z. analyt. Chem. 47, 518 (1908).

¹¹ Arch. Pharmaz. Ber. dtsh. pharmaz. Ges. 261, 73 (1923).

Die ausdrückliche Feststellung der auslösenden Wirkung, die Silbersalz auf den Oxydationsvorgang ausübt, geht auf L. J. SIMON¹ zurück, der in einer Reihe von Arbeiten (zunächst gemeinsam mit J. GUYOT) den Oxydationsverlauf organischer Körper mit Schwefelchromsäure untersuchte, indem er bei der mäßigen Temperatur von 100° die Gasentwicklung (CO₂ + CO) verfolgte. Als wichtige Tatsache trat ein weitgehend verschiedenes Verhalten der Substanzen nach ihrer Zusammensetzung und Konstitution hervor, das SIMON bis zu Versuchen zu Konstitutionsermittlungen nach diesem Verhalten führte. Erscheinungen ähnlicher Art wiesen übrigens J. MILBAUER und A. NÉMEC² bei ihren Untersuchungen über die Kjeldahlisation (siehe unten) bei verschiedenen Verbindungstypen nach. Als einfache, schwer verbrennbare Verbindung tritt bei den Versuchen SIMONS vor allem Essigsäure hervor. Silberchromat, später durch Silberbichromat ersetzt, bringt die Oxydation in Gang, ohne jedoch in allen Fällen einen quantitativen Ablauf zu bewirken. Versuche, Silberchromat durch andere Chromate zu ersetzen, führten bei der Verbrennung von Essigsäure (berechnet 40% C) unter sonst gleichen Umständen zu folgenden Ausbeuten von Kohlenstoff, nach der Gasentwicklung (CO₂ + CO) berechnet:

Ag 39,76%, Co 11,87%, Ni 7,99%, Hg 7,14%, Cu 5,87%, Fe 5,96%, Zn 4,36%,
Mg 4,92%.

Nach diesen Zahlen kommt dem Silber eine klar ausgeprägte Vorrangstellung zu. Es dürfte zwar die Frage noch berechtigt sein, ob sich unter geänderten Umständen und gegenüber einer anderen Substanz eine übereinstimmende Reihenfolge und Abstufung ergeben würde, für die Bevorzugung des Silbers als Katalysator liegt aber zweifellos nach den Versuchen SIMONS eine Berechtigung vor.

Die Mikrokohlenstoffbestimmung unter Verwendung von Silbersalzen, besonders Chromat und Bichromat als Katalysatoren wurde zunächst in mehreren Arbeiten von M. NICLOUX³ und A. BOIVIN⁴ behandelt. H. LIEB und H. G. KRAINICK⁵ beschreiben ein durchgearbeitetes Verfahren, bei dem die Verbrennung von 3÷5 mg Substanz bei 130÷140° mit einer Mischung durchgeführt wird, die auf 100 ccm Schwefelsäure 10 g Silberbichromat und 5 g Kaliumbichromat enthält. Die im Sauerstoffstrom fortgeführten Gase werden noch über einen erhitzten Platinkontakt geleitet, die Kohlensäure wird mit Barytlaug aufgefangen und durch Titration bestimmt. F. VIEBÖCK⁶ führt die Halogenbestimmung von BAUBIGNY und CHAVANNE (siehe oben) in die Mikro- und Halbmikroanalyse ein, wobei er in formeller Übereinstimmung mit den älteren Autoren, aber unter ausdrücklicher Begründung mit der katalytischen Wirkung Schwefelsäure mit Kaliumbichromat und 2,5 % Silbersulfat zur Anwendung bringt. A. GIACALONE⁷ verwendet in einem Halbmikroverfahren ebenfalls Silbersulfat, scheint aber diesen Zusatz auf den Fall der Chlorverbindungen zu beschränken. M. K. ZACHERL und H. G. KRAINICK⁸ glauben, durch Wahl des Silberbichromats eine volle Übereinstimmung mit L. J. SIMON herstellen zu müssen. In Anlehnung an ZACHERL und KRAINICK nehmen weiter G. O. STONESTREET und G. F. WRIGHT⁹ die Verbrennung von Verbindungen mit Halogen- und

¹ C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 170, 514 (1920); 174, 1706 (1922); 175, 167, 525, 768, 1070 (1922); 177, 122, 265 (1923); 178, 495, 775, 1816 (1924); 179, 975 (1924).

² J. prakt. Chem. (2) 99, 93 (1919).

³ C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 184, 890 (1927); Chem. Zbl. 1927 II, 138; Bull. Soc. Chim. biol. 9, 639 (1927); 10, 1271 (1928); Chem. Zbl. 1927 II, 1495; 1929 I, 778; C. R. Séances Soc. Biol. Filiales Associées 102, 693 (1929); Chem. Zbl. 1930 I, 2455.

⁴ Bull. Soc. Chim. biol. 11, 1269 (1929); Chem. Zbl. 1930 I, 2775.

⁵ Mikrochem. 9, 367 (1931).

⁶ Ber. dtsch. chem. Ges. 65, 493, 586 (1932).

⁷ Ann. Chim. applicata 29, 271 (1939); Chem. Zbl. 1939 II, 4039.

⁸ Mikrochem. 11, 61 (1932).

⁹ Canad. J. Res., Sect. B 18, 246 (1940); nach Chem. Zbl. 1941 I, 551.

Quecksilbergehalt mit Schwefelsäure, Kalium- und Silberbichromat vor. Das Chlor wird in der Vorlage, das Quecksilber im Kolbeninhalt bestimmt. Die Art der Halogenbestimmungen bei den verschiedenen Autoren entzieht sich einer kurzen Wiedergabe.

Ohne planmäßige Untersuchung der Wirkungen wurden in mehreren älteren Makroverfahren, an das KJELDAHL-Verfahren erinnernd, auch Quecksilber und Kupfersalze als Katalysatoren verwendet. So führen E. BERL und A. G. INNES¹ nasse Verbrennungen zur Kohlenstoffbestimmung mit Chromsäure und Phosphorsäure durch und erwirken durch Quecksilberzusatz eine Erweiterung des Anwendungsbereiches ihrer Methode. Übereinstimmend gehen bei einem neuen Halbmikroverfahren E. BERL und W. KÖRBER² vor, indem sie die Substanz mit Chromsäure und Phosphorsäure unter Zusatz eines Tropfens Quecksilber in einem evakuierten Kölbchen erhitzen, wobei sie das Kohlendioxyd gasvolumetrisch bestimmen. D. VORLÄNDER³ bedient sich bei der Halogenbestimmung nach dem Vorgang von BAUBIGNY und CHAVANNE eines Zusatzes von Quecksilbernitrat, ähnlich W. MIGAULT⁴ beim „Aufschließen“ organischer Substanzen mit CAROScher Säure. Bei nassen Verbrennungen zum Zwecke der Halogenbestimmung wenden J. J. THOMPSON und N. O. OAKDALE⁵ in einem Makroverfahren, H. H. WILLARD und J. J. THOMPSON⁶ in einem Mikroverfahren Schwefelsäure mit Persulfat und Permanganat neben Kupfersulfat als Katalysator an. Es ist weiter noch die nasse Verbrennung organischer Substanz mit Salpetersäure unter Zusatz von Magnesiumoxyd als Reaktionsbeschleuniger zu erwähnen, die von C. MONTHULÉ⁷ zum Zwecke der Phosphor- und Arsenbestimmung, von F. W. KLINGSTEDT⁸ zum Zwecke der Schwefelbestimmung durchgeführt wird. Anschließend an KLINGSTEDT, der den Aufschluß mit rauchender Salpetersäure und Magnesiumoxyd zur Analyse von Zellstoffen und Holzmaterial mit geringem Schwefelgehalt verwandte, führte W. RUDOLF⁹ in gleicher Weise und mit Erfolg die Schwefelbestimmung in einigen einheitlichen Substanzen durch.

V. Die Stickstoffbestimmung nach KJELDAHL.

1. Grundlagen des Verfahrens.

Der Art des Abbaues der Substanz nach ist die Stickstoffbestimmung nach KJELDAHL als ein Fall der nassen Verbrennung zu betrachten, eine gesonderte Behandlung der Methode ist jedoch gerechtfertigt wegen ihrer eigenen Entwicklung und wegen ihrer selbständigen umfassenden Bedeutung, zugleich auch deshalb, weil sich das Interesse hier vollständig der Überführung des Stickstoffs in Ammoniak zuwendet. Der Vorgang der Analyse zerfällt wieder klar in zwei Teile, in die chemische Umsetzung der Substanz mit Schwefelsäure und verschiedenen Zusätzen und in die folgende Ammoniakbestimmung.

Die einfache Einrichtung besteht aus den birnenförmigen, langhalsigen „KJELDAHL-Kolben“, im Makroverfahren bis zu 500, im Mikroverfahren bis zu 100 ccm Inhalt, die schräggehend auf Drahtnetzen oder dergleichen erhitzt und dabei mit einem länglichen Hohlkörper locker verschlossen werden. Das bei

¹ Ber. dtsh. chem. Ges. 42, 1305 (1909).

² Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 12, 245 (1940); nach Z. analyt. Chem. 122, 140 (1941).

³ Ber. dtsh. chem. Ges. 52, 308 (1918).

⁴ Chemiker-Ztg. 34, 337 (1910).

⁵ J. Amer. chem. Soc. 52, 1195, 3466 (1930); Chem. Zbl. 1930 I, 3085; 1930 II, 2414.

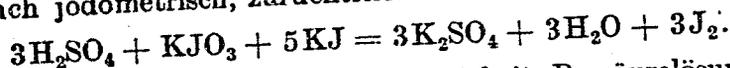
⁶ J. Amer. chem. Soc. 52, 1893 (1930); Chem. Zbl. 1930 II, 591.

⁷ Ann. Chim. anal. applicata 9, 308 (1904); Chem. Zbl. 1904 II, 853.

⁸ Z. analyt. Chem. 112, 101 (1938).

⁹ Z. analyt. Chem. 113, 325 (1938).

der Umsetzung im KJELDAHL-Kolben entstandene Ammoniak wird praktisch stets aus der Reaktionsmischung nach Zusatz überschüssiger Lauge abdestilliert, wozu eine einfache Vorrichtung, bestehend aus einem Destillierkolben mit Destillieraufsatz und mit absteigendem Kühler dient¹. Das Ammoniak wird in Vorlagen verschiedenster Art aufgefangen, mit überschüssiger Schwefel- oder Salzsäure, die meist mit Lauge und Methylorange oder Methylrot, manchmal auch jodometrisch, zurücktitriert wird, letzteres nach der Reaktion

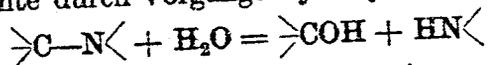


In manchen Fällen dient als Absorptionsflüssigkeit Borsäurelösung, in der das Ammoniak unmittelbar mit stärkerer Säure titriert werden kann, bei kleinen Mengen kommt noch die kolorimetrische Bestimmung zur Anwendung.

Katalysatoren spielen nur bei der Abbaureaktion im KJELDAHL-Kolben, bei der „Veraschung“, „Mineralisation“, „Kjeldahlisation“ eine Rolle.

J. KJELDAHL² erkannte die Bedeutung einer einfachen Stickstoffbestimmung für sein Gebiet, das Brauwesen, und für andere Fächer und ging von der älteren Methode J. A. WANKLYNS³ aus, der durch Oxydation mit Permanganat in alkalischer Lösung eine teilweise Überführung von Eiweißstickstoff in Ammoniak bewirkte. KJELDAHL oxydierte in saurer Lösung, in der intuitiven Annahme einer „unter diesen Verhältnissen wohl größeren Disposition zur Ammoniakbildung“ und konnte zunächst mit verdünnter Säure einen Fortschritt gegenüber WANKLYN, bei Versuchen mit konzentrierter Schwefelsäure schließlich einen vollen Erfolg erzielen. Die Substanz wurde ursprünglich ohne Anwendung eines Katalysators mit reichlichen Mengen von konzentrierter Säure bis fast zum Sieden erhitzt, womit eine vorbereitende Umwandlung erreicht werden sollte, darauf durch Eintragen von überschüssigem Permanganat oxydiert. Den Vorgang hielt KJELDAHL für „fast ausnahmslos“ anwendbar und das Ammoniak in der Form des Ammoniumsulfates für vollständig widerstandsfähig gegen die heiße Oxydationsmischung.

Der Verlauf der Reaktion und die Art der Teilprozesse ist bisher kaum bei einer Substanz aufgeklärt. Die überraschende Bildung von Ammoniak beim oxydativen Abbau, die meist quantitativ, in den übrigen Fällen doch überwiegend zustande kommt, könnte durch Vorgänge hydrolytischer Art nach dem Schema



eine teilweise Erklärung finden. Doch setzt die Ammoniakbildung bei Nitro-körpern, die an sich zum Teil eintritt, durch Zusatz anderer sauerstoffverbrauchender organischer Substanzen gefördert und auf Nitrate erstreckt werden kann, tatsächliche Reduktionsvorgänge in der oxydierenden Mischung voraus, die über die Bildung freien Stickstoffes hinausführen.

Unvollständige Überführung in Ammoniak wurde beobachtet und zum Teil erklärt bei schwer zerstörbaren Basen wie Pyridin, Chinolin, gewissen Alkaloiden, ferner besonders bei Nitro- und Nitrosokörpern und Nitraten, dann bei Azo-, Diazo-, Aminoazo-Verbindungen, beim Typus des Phenylhydrazins und Semicarbazids, Antipyrins und anderen, häufig also bei Verbindungen mit benachbarten Atomen N—N und N—O, wofür obiges Schema eine Erklärung

¹ In neuerer Zeit hat ein besonderer Apparat von J. K. PARNAS und R. W. WAGNER Beachtung und Eingang gefunden. Vgl. Biochem. Z. 125, 253 (1921). — Ferner J. K. PARNAS: Z. analyt. Chem. 114, 261 (1938). — R. FRESENTUS: Ebenda 114, 275 (1938).

² Z. analyt. Chem. 22, 366 (1883).

³ J. A. WANKLYN, E. T. CHAPMAN, M. SMITH: J. chem. Soc. [London] (2) 5, 445 nach Jber. Chem. 1867, 827.

bieten könnte. Neben Abspaltung von freiem Stickstoff bei Verbindungen der letzten Art¹ kann in gewissen anderen Fällen die Verflüchtigung unverbrannter Substanz² eintreten. Einen besonderen Fall stellt das Übergreifen der Oxydation auf das schon gebildete Ammoniumsalz bei sehr energischer Einwirkung dar.

2. Entwicklung des Verfahrens und der Katalysatoren.

Für die rasch einsetzenden Versuche zur Vervollkommnung der KJELDAHL-Methode war die Absicht maßgebend, die Dauer der Veraschung herabzusetzen und den bald zutage tretenden beschränkten Anwendungsbereich zu erweitern. Man verfolgte den Zweck durch verschiedene Zusätze zur Schwefelsäure, die nach ihrer Wirkung in vier Gruppen unterteilt werden können.

HEFFTER, HOLLBRUNG und MORGEN³ gingen zur Verwendung rauchender Schwefelsäure und zum Zusatz von Phosphorpentoxyd über, J. W. GUNNING⁴ setzte zu 2 Teilen Schwefelsäure 1 Teil Kaliumsulfat zu, R. A. OSBOEN und A. KRASNITZ⁵ anstatt dessen Natriumsulfat. Die Wirkung dieser Zusätze ist nicht, wie man gelegentlich annahm, in Katalyse, sondern in Erhöhung der Siedetemperatur zu erblicken⁶.

Die Veraschung kann häufig auch allein durch die oxydierende Wirkung der Schwefelsäure zu Ende geführt werden, doch wird zur Beschleunigung des Verlaufes häufig ein besonderes Oxydationsmittel zugesetzt, das unter Umständen den Abbau widerstandsfähiger Verbindungen erst ermöglicht. An Stelle des Permanganats von KJELDAHL werden Chromsäure, Kaliumbichromat⁷, Kaliumpersulfat⁸, vereinzelt auch Perchlorsäure, im neueren Mikroverfahren hauptsächlich Wasserstoffsperoxyd verwendet.

Eine Erweiterung des Anwendungsbereiches auf sonst vielfach nicht analysierbare Substanzen wurde umgekehrt auch durch den Zusatz stickstofffreier organischer als Reduktionsmittel wirkender Stoffe, wie Zucker, Phenole, Salicylsäure, Benzoesäure⁹, erreicht, in anderen Fällen durch besondere der Kjeldahlisation vorangehende Reduktion der Analysensubstanz¹⁰.

An die Seite dieser Zusätze treten viertens die hier zu besprechenden reaktionauslösenden oder -beschleunigenden Katalysatoren, deren wichtigste Vertreter, an erster Stelle das Quecksilber, daneben noch das Kupfer, bald nach KJELDAHL durch H. WILFARTH¹¹ eingeführt wurden und erst in jüngster Zeit im Selen einen ernstesten Konkurrenten gefunden haben.

Im Gegensatz zu den mannigfaltigen Abwandlungen der Kjeldahlisation und zur großen Zahl einschlägiger Literaturstellen sind die Vorschriften wenigstens der deutschen Lehr- und Handbücher vielfach auf einer alten einfachen Grundlage gegeben. So gibt beispielsweise das Lehrbuch von TREADWELL in un-

¹ Vgl. P. FLEURY, H. LEVALTIER: Bull. Soc. chim. France (4) 37, 330 (1925); nach Chem. Zbl. 1925 I, 2099.

² Vgl. B. M. MARGOSCHES, E. VOGEL: Ber. dtsch. chem. Ges. 55, 1381 (1922).

³ Chemiker-Ztg. 8, 432 (1884); Z. analyt. Chem. 23, 553 (1884).

⁴ Z. analyt. Chem. 28, 188 (1889).

⁵ J. Assoc. off. agric. Chemists 16, 110 (1933); Chem. Zbl. 1933 I, 3988.

⁶ G. BREDIG, J. W. BROWN: Z. physik. Chem. 46, 502 (1903).

⁷ M. KRÜGER: Ber. dtsch. chem. Ges. 27, 609, 1633 (1894).

⁸ H. C. DAKIN: J. Soc. chem. Ind. 21, 848; Chem. Zbl. 1902 II, 477.

⁹ A. v. ASBÓTH: Z. analyt. Chem. 25, 575 (1886). — A. ELEK, H. SOBOTKA: J. Amer. chem. Soc. 48, 501 (1926); Z. analyt. Chem. 79, 65 (1930). — M. JODLBAUER: Z. analyt. Chem. 26, 92 (1887). — O. FOERSTER: Ebenda 28, 422 (1889). — C. ARNOLD, K. WEDEMEYER: Ebenda 31, 525 (1892) und andere.

¹⁰ J. MILBAUER: Z. analyt. Chem. 42, 725 (1903). — A. FRIEDRICH: Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 216, 68 (1933); Z. analyt. Chem. 100, 427 (1934).

¹¹ Z. analyt. Chem. 24, 455 (1885).

mittelbarer Anlehnung an WILFARTH für die Durchführung der Veraschung an: Zu untersuchende Substanz 1–2 g, 20 ccm Schwefelsäure bestehend aus 3 Volumen konzentrierter und 2 Volumen rauchender Säure, 1 Tropfen Quecksilber, erhitzen zuerst mit kleiner Flamme, dann bis zum Sieden. Die Zersetzung ist meist in 2–3 Stunden beendet, erkennbar am Klar- und Farbloswerden der Lösung. Andere Leitfäden empfohlen neben Quecksilber auch noch Zusätze wie Kaliumsulfat und Wasserstoffsperoxyd.

Auch die zahlreichen Untersuchungen über die Katalysatoren im KJELDAHL-Verfahren zielten vorwiegend, vielleicht oft einseitig, auf Abkürzung der Reaktionsdauer, zum Teil auch auf Erweiterung des Anwendungsbereiches ab. Die Erprobung erfolgte stets empirisch, zum Teil unter Mitverwendung anderer Zusätze, oft an vegetabilischen, chemisch nicht einheitlichen Materialien, wie sie die Praxis der Untersuchungslaboratorien bot. Die Ergebnisse verschiedener Forscher erscheinen daher den Versuchsbedingungen nach oft nicht als vergleichbar und führen zu keinem einheitlichen Urteil. Die Gesamtumsetzung müßte sich außerdem in Teilreaktionen zergliedern lassen, die durch den Katalysator zweifellos verschieden beeinflußt werden, doch sind Einblicke dieser Art bisher kaum gewonnen worden.

Die an der Spitze der Entwicklung stehenden Versuche WILFARTH¹ stellten die hervorragende Wirkung des Quecksilbers und eine geringere Wirkung des Kupfers fest. Die Wahl fiel schließlich auf das erstere, doch mußte vor dem Überdestillieren des Ammoniaks Natriumsulfid zur alkalisch gemachten Flüssigkeit gegeben werden, um das Ammoniak aus den Quecksilberaminverbindungen frei zu machen.

Das Quecksilber setzte WILFARTH in Form von Oxyd (je 0,7 g) zu, später kommt es vielfach als Sulfat, Jodid, Acetat oder in metallischer Form zur Verwendung, was jedoch für den Zustand des Katalysators in der Lösung ohne Belang sein dürfte.

Beachtenswerterweise erwies sich bei Gegenwart von Quecksilber nach WILFARTH ein Zusatz von Phosphorperoxyd als entbehrlich, aber auch ein Zusatz von Permanganat als Oxydationsmittel nach dem ursprünglichen Vorgange KJELDAHLS. Letzterer barg bei WILFARTH vielmehr die Gefahr eines Stickstoffverlustes durch Zerstörung schon gebildeten Ammoniumsalses.

Ein Vorgang gleicher Art wurde auch beobachtet, wenn als Katalysator Platin nach R. ULSCH² verwendet wurde.

V. ARNOLD³ erreichte eine über WILFARTH hinausgehende Beschleunigung bei gleichzeitiger Anwendung von Quecksilber (1 g als Metall) und Kupfer (0,5 g als Sulfat) und gleichzeitigem Zusatz von Phosphorperoxyd zur Schwefelsäure (20 ccm), eine noch weitere Steigerung bei Zusatz von Kaliumsulfat. Es gelang mit dieser letzteren Mischung z. B. auch die Analyse von Pyridin und Chinolin, doch kann nach A. C. ANDERSEN und B. J. JENSEN⁴ mit dieser energisch wirkenden Mischung unter Umständen auch eine Oxydation von Ammoniak, daher ein Stickstoffverlust, zustande kommen.

Das Selen wurde von M. F. LAURO⁵ in das KJELDAHL-Verfahren eingeführt und schien anfänglich eine einschneidende Wendung in seiner Entwicklung zu

¹ Z. analyt. Chem. 24, 455 (1885).

² Z. analyt. Chem. 27, 73 (1888). — Man vgl. auch F. W. DAFERT: Ebenda 27, 222 (1888). — M. DELÉPINE: C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 120, 152 (1895); 141, 886 (1905); nach Z. analyt. Chem. 79, 258 (1930).

³ Z. analyt. Chem. 25, 581 (1886). — Ferner C. ARNOLD, R. WEDEMEYER: Ebenda 31, 525 (1892).

⁴ Z. analyt. Chem. 67, 427 (1925/26).

⁵ Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 3, 401 (1930).

bedeuten. LAURO setzte einer Mischung von 25 ccm Schwefelsäure und 10 g Kaliumsulfat 0,1—0,2 g Selen, zunächst in Form von Oxychlorid SeOCl_2 , an Stelle von Quecksiberoxyd (0,7 g?) oder Kupfersulfat (0,1—0,3 g?) zu und erzielte damit bei Mehl und dergleichen im Vergleich zu Quecksilber eine Verkürzung der Veraschungszeit auf etwa den fünften Teil. Die dadurch angeregten Untersuchungen, die besonders in englischen bzw. amerikanischen Zeitschriften einen breiten Raum einnehmen, haben die Erwartungen nicht voll bestätigt, und der energisch katalysierenden Wirkung tritt nach Feststellungen verschiedener Autoren gerade beim Selen der Stickstoffverlust durch Oxydation von Ammoniak häufig an die Seite.

R. M. SANDSTEDT¹, desgleichen J. TENNANT, H. L. HARREL und A. STULL² stellten an Pflanzenmaterial eine mäßige Überlegenheit von Selen gegen Quecksilber und Kupfer fest. W. W. ILLARIONOW und N. A. SSOLOWJEW³ dagegen gelangen bei der Anwendung von Selendioxyd auf Anilinsulfat wieder ungefähr zum Wirkungsverhältnis von LAURO zurück. Nach J. MILBAUER (siehe unten) müßte diesem Verhältnis eine starke Temperaturabhängigkeit zukommen. C. S. PIPER⁴ und K. SCHARRER⁵ heben die Überlegenheit des Selens gegenüber Kupfer, E. RAUTENBERG und H. BENISCHKE⁶ gegenüber dem Quecksilber hervor.

Im Gegensatz zu diesen Autoren schreiben H. LUNDIN, J. ELLBURG und H. RIEHM⁷, R. A. OSBORN und A. KRASNITZ⁸, L. V. TAYLOR⁹, ebenso J. JÁNY und A. MORVAY¹⁰ und anscheinend auch C. F. DAVIS und M. WISE¹¹ dem Selen keinen Vorteil vor dem Quecksilber zu. Nach R. B. BRADSTREET¹² bedarf der Zusatz von Selen jedenfalls einer bestimmten Einschränkung. Auf Stickstoffverluste bei der Verwendung von Selen wird hingewiesen von R. M. SANDSTEDT¹, J. JÁNY und A. MORVAY¹⁰, von OSBORN und Mitarbeitern⁸, von C. F. DAVIS und M. WISE¹¹, wie auch von W. W. ILLARIONOW und N. A. SSOLOWJEW¹³. Der Verlust wächst nach letzteren bei höherem Zusatz von Kaliumsulfat und längerem Erhitzen der Mischung, was an sich eindeutig auf den Abbau von Ammoniak hinweist, das schon als Sulfat vorliegt. Die Feststellung erinnert an die Befunde von ANDERSEN und JENSEN (siehe oben) bei Mischungen, die Quecksilber und Kupfer neben Kaliumsulfat enthalten. Nach R. A. OSBORN und J. B. WILKIE¹⁴ müßte das Selen sogar spezifisch auf Ammoniaksalze rascher einwirken als das Quecksilber, ohne die Veraschung mehr als dieses zu beschleunigen.

Verneint wird dagegen das Eintreten eines Stickstoffverlustes durch Selen bei langem Kochen von MASATAKA OHMASA¹⁵. K. TÄUFEL, H. THALER und K. STARK¹⁶ stellen fest, daß aus Ammoniumchlorid oder Glykokoll bei An-

¹ Cereal Chem. 9, 156 (1932); nach Chem. Zbl. 1932 I, 2980.

² Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 4, 410 (1932).

³ Z. analyt. Chem. 100, 328 (1934).

⁴ Austral. chem. Inst. J. Proc. 5, 312 (1938); nach Chem. Zbl. 1939 I, 197.

⁵ Z. Pflanzenernähr., Düng. Bodenkunde 41, 203 (1935); nach Chem. Zbl. 1936 I, 4043.

⁶ Bodenkunde und Pflanzenernähr. 26 (71), 97 (1941); nach Chem. Zbl. 1942 I, 1666.

⁷ Z. analyt. Chem. 102, 161 (1935).

⁸ J. Assoc. off. agric. Chemists 16, 110 (1933); 17, 339 (1934); Chem. Zbl. 1933 I, 3988; 1935 I, 2417.

⁹ Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 5, 263 (1933).

¹⁰ Z. analyt. Chem. 114, 120 (1938).

¹¹ Cereal Chem. 10, 488 (1933); nach Z. analyt. Chem. 100, 329 (1935).

¹² Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 12, 657 (1940); nach Chem. Zbl. 1941 II, 1656.

¹³ Z. analyt. Chem. 100, 328 (1934).

¹⁴ J. Assoc. off. agric. Chemists 18, 604 (1935); Chem. Zbl. 1936 II, 142.

¹⁵ J. Sci. Soil Manure, Japan 11, 138 (1937); nach Chem. Zbl. 1937 II, 2564.

¹⁶ Angew. Chem. 49, 265 (1936).

wendung von 0,1 g Selen selbst bei 20stündigem Kochen unter den Bedingungen der Kjeldahlisation kein Stickstoff verloren gehe, auch nicht bei Erhöhung der Selenmenge auf 2,0 g. Wohl aber trete bei gleichzeitigem Zusatz von Kaliumsulfat, je nach der Menge des Salzes, ein Stickstoffverlust ein.

Zufolge der Tatsache, daß mehrere Katalysatoren bei gleichzeitiger Verwendung eine gesteigerte Wirkung äußern, wurden wie Kupfer und Quecksilber nach C. ARNOLD (siehe oben) auch alle Kombinationen dieser älteren Vertreter mit Selen erprobt und vorgeschlagen. Es empfehlen Quecksilber mit Selen A. E. BEET und D. G. FURZEY¹, L. V. TAYLOR², R. A. OSBORN und KRASNITZ³, D. J. HITCHCOCK und R. C. BELDEN⁴, E. A. BEET und R. BELCHER⁵, ferner Quecksilberselenit CHR. DUMAZERT und Y. MARCELET⁶. Für Kupfer mit Selen treten ein S. R. SNIDER und D. A. COLEMAN⁷, F. M. WIENINGER⁸, MASATAKA OHMASA⁹, ferner W. R. CAMPBELL und M. J. HANNA¹⁰, für Kupferselenit E. J. SCHWÖGLER, B. J. BABLER und L. C. HURD¹¹, sowie B. O. HEFSTON und S. R. WOOD¹², für die Kombination von Selen mit Quecksilber und Kupfer endlich H. C. MESSMAN¹³ sowie CH. F. POE und M. E. NALDER¹⁴.

Eine besondere Stellung nimmt R. B. BRADSTREET¹⁵ ein, der Selen mit Eisensulfat (oder Kupfersulfat) kombiniert, doch darf die Menge des Selens nicht über 0,25 g gesteigert werden. Gute Erfolge wurden von F. M. STUBBLEFIELD und E. E. DE TURK¹⁶ auch mit Eisensulfat (oder Quecksilber) nebst Kaliumphosphat erhalten.

Unter Hinzunahme der verschiedenen temperaturerhöhenden und oxydierenden Zusätze ergeben sich mit diesen Katalysatoren noch zahlreichere Variationsmöglichkeiten von Kjeldahlisationsmischungen, die in großer Zahl versucht und vorgeschlagen worden sind. Es sei hier kurz auf eine von J. MILLBAUER¹⁷ gebrachte Zusammenstellung von 42 Beispielen hingewiesen. Als wirksamste Kombination gibt dieser Autor Quecksilbersulfat und Selendioxyd bei einem Verhältnis Hg : Se = 4 : 1 an.

3. Allgemeine Gesichtspunkte.

Planmäßige Versuche zur Feststellung der katalytischen Wirkung von weiteren Stoffen wurden mehrfach vorgenommen. H. WILFARTH¹⁸, der solche Versuche als erster unternahm, setzte der Mischung von Schwefel- und Phosphorsäure je 1 g verschiedener Metalloxyde zu und maß die zur vollständigen Veraschung einiger Pflanzenmaterialien erforderliche Zeit. Es ergibt sich danach die folgende Reihe, in der die Zahlen die Dauer in Stunden angeben:
Hg ($1\frac{1}{2}$), Cu ($1\frac{1}{2}$), Fe ($1\div 2$), Sn ($2\frac{1}{2}$), Bi (3), Mn (etwa 3), Pb (4), ohne Katalysator (4).

¹ J. Soc. chem. Ind., Trans. 55, 108 (1936); Z. analyt. Chem. 112, 371 (1938).

² Siehe Anm. 9, S. 609.

³ J. Assoc. off. agric. Chemists 17, 339 (1934); Chem. Zbl. 1935 I, 2417.

⁴ Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 5, 402 (1933).

⁵ Mikrochem. 24, 145 (1938).

⁶ Bull. Soc. Chim. biol. 20, 201 (1938); Chem. Zbl. 1939 I, 4509; Bull. Pharmac. Sud-Est 43, 53 (1939); nach Chem. Zbl. 1940 I, 919.

⁷ Cereal Chem. 11, 414 (1934); Chem. Zbl. 1934 II, 2616.

⁸ Wschr. Brauerei 53, 251 (1936); nach Chem. Zbl. 1936 II, 4264; man vgl. aber Wschr. Brauerei 50, 124 (1933); nach Chem. Zbl. 1933 II, 465.

⁹ J. Sci. Soil Manure, Japan 11, 138 (1937); nach Chem. Zbl. 1937 II, 2564.

¹⁰ J. biol. Chemistry 119, 1 (1937); nach Chem. Zbl. 1938 II, 2160.

¹¹ J. biol. Chemistry 113, 749 (1936); Z. analyt. Chem. 113, 369 (1938).

¹² J. chem. Educat. 17, 475 (1940); nach Chem. Zbl. 1941 I, 2289.

¹³ Cereal Chem. 9, 357 (1932); Chem. Zbl. 1932 II, 2755.

¹⁴ Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 7, 189 (1935).

¹⁵ Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 10, 696 (1938); 12, 657 (1940); nach Chem. Zbl. 1941 II, 1656.

¹⁶ Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 12, 396 (1940); nach Chem. Zbl. 1940 II, 2654.

¹⁷ Z. analyt. Chem. 111, 397 (1938). ¹⁸ Z. analyt. Chem. 24, 455 (1885).

G. BREDIG und J. W. BROWN¹ versuchten Anilinsulfat und setzten der Schwefelsäure Sulfate in solchen Mengen zu, daß die Metalle im Verhältnis der Atomgewichte vorhanden waren. Sie maßen die zum Auftreten gleicher Mengen Gas (SO₂ und CO₂) erforderlichen Zeiten in Minuten und gelangten zur Reihenfolge: Hg (14'), Cu (17'), Fe (142'), Ni (160'), Co (172'), Mg (183'), Mn (200'), Cd (221'), ohne Katalysator 208'.

Bei den Elementen Hg, Cu, Fe, Mn könnte von einer rohen Übereinstimmung mit WILFARTH gesprochen werden, die aber weiter zurücktritt, wenn man bedenkt, daß letzterer bei je 1 g Oxyd auf 1 Atom Quecksilber 2,7 Atome Kupfer verwendete.

R. A. OSBORN und J. B. WILKIE² prüfen das Verhalten von 39 Metallen und Metallverbindungen, von denen sie je 0,003 Mol zu einer Mischung von Schwefelsäure und Natriumsulfat zusetzen, bei der Analyse von Klebermehl und geben nach absteigender Wirksamkeit die Reihe an:

Hg, Se, Te, Ti, Mo, Fe, Cu, V, W, Ag.

Sie reihen das Selen hinter Quecksilber und stellen das Kupfer erst an die siebente Stelle.

J. MILBAUER³ stellt nach Versuchen mit Zucker für die Temperaturen von 237°, 302° und für die Siedetemperatur die drei Vergleichsreihen auf:

237°	Se, Pd, Hg, Pt, Te, V, Ag, Cu, Sb, As, Ni, Au
302°	Se, V, Te, Cu, Hg, Pt, Sb, Au, Pd, Ag, As, Ni
Siedetemperatur	Se, Hg, Cu, Te, Au, V, Pt, Sb, Pd, Ag, As, Ni

Die weitgehenden Umstellungen in ziemlich engen Temperaturbereichen sind geeignet, die Annahme von anderen Einflüssen nahezulegen. Das Selen geht hier dem Quecksilber voran, übertrifft dieses aber nach MILBAUERS Zahlen bei 302° um das Vierfache, bei der Siedetemperatur der Schwefelsäure dagegen nur unwesentlich.

Eindeutig steht nach den bisherigen Befunden fest, daß Quecksilber und Selen, einzeln verwendet, als wirksamste Katalysatoren zu gelten haben, doch scheint die Entscheidung zwischen beiden noch nicht gefallen zu sein. Eigenartigerweise blieb das Silber als wichtigster Katalysator der eigentlichen nassen Verbrennung bei allen Versuchen über die Kjeldahlisation übereinstimmend im Hintergrunde.

In Anbetracht der bestehenden Widersprüche über die Katalysatorwirkungen ist die von BREDIG und BROWN stammende Beobachtung von hohem Interesse, daß Quecksilber und Kupfer bei der Verbrennung von Anilinsulfat fast gleichwertig sind, bei der Verbrennung von Naphthalin dagegen das Quecksilber eine dreifache Wirkung zeigt. Es würde dies auf eine spezifische Beziehung zwischen Katalysator und der organischen Substanz hinweisen und die Annahme rechtfertigen, daß sich ein Katalysator nicht in gleicher Weise für jedes Untersuchungsmaterial eigne. Das Vorhandensein einer Spezifität dieser Art könnte vielleicht außerdem auch eine Erklärung für die vielfach festgestellte erhöhte Wirkung von Katalysatormischungen abgeben, die u. a. auch BREDIG und

¹ Z. physik. Chem. 46, 502 (1903).

² J. Assoc. off. agricult. Chemists 18, 604 (1935); Chem. Zbl. 1936 II, 142.

³ Z. analyt. Chem. 111, 397 (1938). — Auf die umfassenden Untersuchungen J. MILBAUERS über Abbaureaktionen in konzentrierter Schwefelsäure als Medium sei hier mit Aufzählung der Zentralblattreferate hingewiesen. Es sind dies: Chem. Zbl. 1935 II, 2045; 1936 I, 3489; 1936 II, 1904, 2701; 1937 I, 839, 840, 1692, 2730, 4486; 1937 II, 1507; 1938 II, 130.

BROWN¹ bei gleichzeitiger Anwendung von Quecksilber und Kupfer feststellten und die der Einführung V. ARNOLDS zugrunde liegt. Die Erscheinung wird von BREDIG und BROWN als gegenseitige Steigerung der katalytischen Wirkungen ausgelegt, sie könnte aber möglicherweise auch auf einem spezifischen Eingreifen der Katalysatoren bei verschiedenen Reaktionsstufen beruhen.

Die Beschleunigung der Reaktion erklären ILLARIONOW und SSOLOWJEW² im Sinne der Zwischenreaktionstheorie mit der Aufoxydation des Katalysators durch die oxydierende Mischung und mit Abgabe des Sauerstoffs an die Substanz, was z. B. bei Selen die Übergänge $\text{Se} \rightleftharpoons \text{SeO}_2$ zur Grundlage hätte, in anderen Fällen den Übergang zwischen einer höheren und niedrigeren Oxydationsstufe. Die an sich naheliegende Auffassung bietet indessen kaum eine Handhabe, das Hervortreten und das Maß der katalytischen Wirkung bei bestimmten Stoffen im Gegensatz zu anderen tatsächlich zu begründen.

Im wesentlichen von gleicher Voraussetzung ausgehend versuchen A. SREENIVASAN und V. SADASIVAN³ für die mehrfach festgestellte hohe Wirksamkeit der Mischung von Quecksilber und Selen eine Erklärung in der Annahme zu finden, daß letzteres bei Gegenwart von Mercurioxyd zur Selensäure aufoxydiert und die Sauerstoffübertragung nunmehr durch den Übergang Selenigsäure \rightleftharpoons Selenensäure vermittelt werde. Ihre Annahme indessen, daß in Schwefelsäure je nach Abwesenheit oder Vorhandensein von Mercurioxyd entweder die Selenigsäure oder die Selensäure stabil sein soll, dürfte mit der bestehenden Auffassung über Katalysatorwirkungen kaum in Übereinstimmung zu bringen sein.

VI. Bestimmung der Halogene durch katalytische Abspaltung.

Als Vorläufer dieser Methoden können die Halogenbestimmungen von A. KEKULÉ⁴ und A. STEPANOW⁵ betrachtet werden, die auf beschränkten Gebieten Halogen ohne Zerstörung der Substanz und ohne Katalysatoren durch Einwirkung von Natriumamalgam, bzw. von Natrium abtrennen und der Bestimmung zuführen konnten.

M. BUSCH und H. STÖVE⁶ machen diesen Weg in weiterem Umfang gangbar, indem sie 0,2 g der Substanz in Alkohol lösen, mit alkoholischer Lauge und 1 g Katalysator versetzen und in der Schüttelflasche Wasserstoff einwirken lassen. Als Katalysator dient auf Calciumcarbonat niedergeschlagenes Palladium, das in diesem Falle also den Ersatz der Halogenatome durch Wasserstoff herbeiführt. BUSCH⁷ führt später die reduzierende Abspaltung in einem Kolben mit Rückflußkühler bei Gegenwart von 3 g des Katalysators mit Hydrazin durch. Die Bestimmung des Halogens kann anschließend gravimetrisch oder maßanalytisch erfolgen. Als Nachteil der einfachen Methode gibt BUSCH selbst die Möglichkeit einer Katalysatorvergiftung bei Schwefel, Arsen, Phosphor, Quecksilber enthaltenden Verbindungen an. C. WEYGAND und A. WERNER⁸ haben das Verfahren in die Mikroanalyse übertragen.

C. KELBER⁹ konnte bei einer Reihe von Verbindungen Halogenabspaltung in wässriger oder auch alkoholhaltiger alkalischer Lösung mit Wasserstoff in

¹ Z. physik. Chem. 46, 502 (1903).

² Z. analyt. Chem. 100, 328 (1934).

³ Z. analyt. Chem. 116, 244 (1938); Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 11, 314 (1939).

⁴ MEYER, H.: Analyse und Konstitutionsermittlung, 5. Aufl., S. 147.

⁵ Ber. dtsh. chem. Ges. 39, 4056 (1906).

⁶ Z. angew. Chem. 27, 432 (1914); Ber. dtsh. chem. Ges. 49, 1063 (1916).

⁷ Z. angew. Chem. 38, 519 (1925); 47, 536 (1934).

⁸ Mikrochem. 26, 177 (1939).

⁹ Ber. dtsh. chem. Ges. 50, 305 (1917).

der Schüttelente erzielen, wobei er als Katalysator eine beständige kolloidale Palladiumlösung oder aus Nickelcarbonat mit Wasserstoff hergestelltes fein verteiltes Nickel verwendete. Ferner berichten über Halogenbestimmungen ähnlicher Art auch K. W. ROSENMUND und F. ZETZSCHE¹; als Katalysatoren dienen ihnen ebenfalls Nickel aus Nickelcarbonat oder auf Bariumsulfat niedergeschlagenes Palladium. Bemerkenswerterweise geben diese Autoren an, daß der Ersatz des Halogens durch Wasserstoff in allen Fällen gelungen sei.

Einen im Wesen übereinstimmenden Weg schlägt weiter noch M. B. SCHTSCHIGOL² ein, der die Halogenabspaltung in Essigsäure als Lösungsmittel mit Zinkpulver und mit Kupfersulfat als Katalysator bewirkt.

Über den wahren Anwendungsbereich dieser interessanten analytischen Methoden dürfte, zumal nach der eigenen Einschränkung M. BUSCHS, ein abschließendes Urteil noch nicht möglich sein. Die geringe Beachtung, die sie bisher gefunden haben, ist aber zweifellos zum Teil in der beträchtlichen Zahl anderer Halogenbestimmungsmethoden gelegen.

¹ Ber. dtsh. chem. Ges. 51, 578 (1918).

² Nach Chem. Zbl. 1930 II, 1411.