

ORGANISCHE MIKROANALYSE

N. E. GELMAN

*Institut für elementorganische Verbindungen
der Akademie der Wissenschaften der UdSSR, Moskau, USSR*

ABSTRACT

Basic trends of development of organic microanalysis are discussed. This development is in accord with the demand of modern chemistry for organic analysis. The field of application of microanalysis has expanded considerably and novel analytical possibilities are proposed. Highly efficient agents of mineralization of organic substances, new oxidation methods, and new oxidation and reduction catalysts are proposed. A variety of the reagent combinations providing complete decomposition and simultaneous absorption of decomposition byproducts are investigated. Numerous modifications are worked out for a variety of new types of organic and especially heteroorganic compounds. Successful work with samples of less than one milligram is mentioned. The development of instrumental analytical methods is also characteristic of this period of time. The analytical procedures have become much more rapid and more accurate; 'manual error' is decreased and the reliability of results increased. All work by analysts from Pregl's time up to the present has created the basis for developing the new interesting period of organic microchemistry—the fully automated analysis.

Vor 60 Jahren entwickelte Pregl die quantitative organische Mikroanalyse. Seine glänzenden Arbeiten leiteten eine neue Epoche in die Geschichte der organischen Analyse ein. Ein Vierteljahrhundert lang dauerte die Vervollkommnung der Preglschen Methoden und die Entwicklung seiner Ideen.

Der grösste Teil dieser fruchtbaren Arbeit wurde von der österreichischen Schule geleitet, deren viele Vertreter, mit den Professoren Lieb, Gorbach, Leipter, Zacherl und anderen an der Spitze, den goldenen Fond der organischen Mikroanalyse gebildet hatten.

Das Eindringen der organischen Mikroanalyse in analytische Laboratorien vieler Länder der Welt leitete eine neue Periode ihrer Entwicklung ein, die bereits einige Jahrzehnte ihres Bestehens zählt. In dieser Periode, die man als 'nachpreglsche' nennen kann, bereicherte sich die quantitative organische Mikroanalyse mit neuen Ideen und vielen interessanten und wichtigen praktischen Lösungen.

Diese kurze Mitteilung bildet den Versuch, eine allgemeine Vorstellung der wichtigsten Entwicklungsstufen der quantitativen organischen Mikroanalyse in der nachpreglschen Periode darzulegen.

Mein Vortrag ist keine Literaturumschau. Darum werde ich nur die Namen einzelner Forscher erwähnen.

Moderne, instrumentell durchführbare und automatisierte Analysenme-

thoden werden in dieser Mitteilung nicht besprochen. Diesen wichtigen Fragen ist auf unserem Symposium ein Sonderbericht gewidmet.

Die Hauptentwicklungsrichtungen der organischen Mikroanalyse sind mit der Entwicklung der organischen Chemie und dem gesamten Fortschritt auf dem Gebiete der analytischen Chemie und der Versuchstechnik verbunden. Einen bedeutenden Einfluss hatte auch die Einführung der organischen Mikroanalyse in die Betriebslaboratorien. Immer wachsender Bedarf an Analysen verlangte sehr rasche und sparsame Methoden.

Drei wichtige Ereignisse übten den grössten Einfluss auf die organische Mikroanalyse in der nachprelgschen Periode aus. Das waren die Geburt und rasche Entwicklung der Chemie von synthetischen hochmolekularen Verbindungen, ein stürmisches Wachstum der organischen Chemie von Heteroelementen und ein tiefes Eindringen der Forscher in chemische Prozesse, die in der lebenden Zelle vor sich gehen. Als Ergebnis der zwei ersten Ereignisse erschienen Verbindungen mit neuen, ungewöhnlichen Eigenschaften.

Für hochmolekulare Verbindungen sind eine im Vergleich mit gewöhnlichen organischen Verbindungen schwerere Oxydierbarkeit, sowie eine erhöhte chemische und thermische Beständigkeit charakteristisch. Es genügt zu sagen, dass die Zersetzung von Polyimiden und Polybenzimidazolen in einer oxydativen Atmosphäre bei Temperaturen über 400°C beginnt, die von Polyphenylenen über 500°C und von Carbinen über 800°C (*Abbildung 1*).

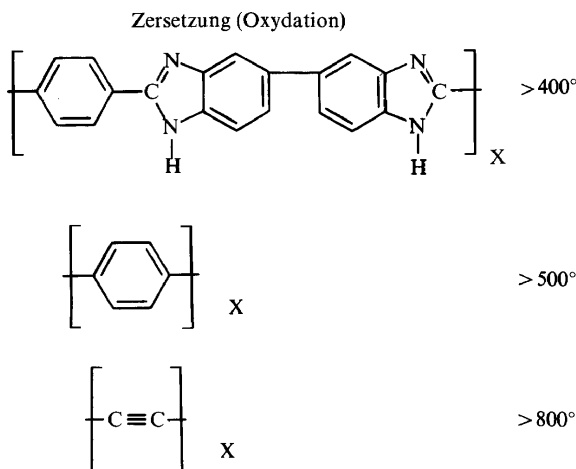
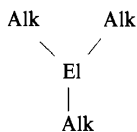


Abbildung 1.

Organische Verbindungen mit Heteroelementen, Metallen und Nichtmetallen weisen eine viel grössere Vielfalt von Eigenschaften auf. Im weiteren gestatte ich mir, diese Substanzen als elementorganische Verbindungen zu nennen, wie es in unserem Lande üblich ist. Hier finden wir Verbindungen, die nur in trockener Atmosphäre existieren, manchmal auch bei niedrigen Temperaturen. Dazu gehören Alkylderivate vieler Elemente (Bor, Aluminium, Gallium, Indium, Titanium, einige π -Komplexe und andere; *Abbildung 2*). Viele elementorganische Verbindungen, wie Metallocene, Silane und Siloxane,

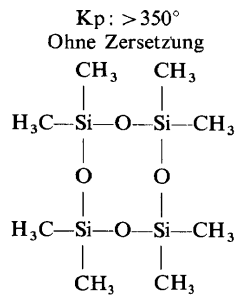
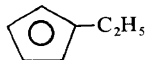
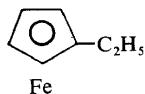
ORGANISCHE MIKROANALYSE

An der Luft
entflammen:



Alk: CH₃, C₂H₅
El: B, Al, Ga, In etc.

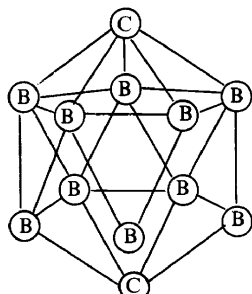
Beständig bei < -78°C
(CH₃)₄ Ti



Kp: 174°
Ohne Zersetzung

Abbildung 2.

Metallcarbonyle und andere, werden durch ihre Destillierbarkeit oder Sublimierbarkeit ohne Zersetzung gekennzeichnet (Abbildung 2). Eine andere Gruppe von schwer analysierbaren Substanzen bilden Verbindungen, die eine hohe thermische Beständigkeit haben. Unter ihnen Fluorkohlenstoffe und mehrere hochfluorierte Verbindungen verfügen gleichzeitig über höhere Flüchtigkeit. Karborane und phosphororganische Verbindungen sind thermostabil und schwer flüchtig (Abbildung 3).



B₁₀H₁₀C₂H₂
beständig bei 600°

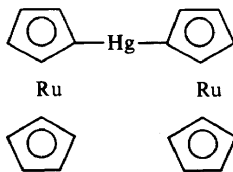
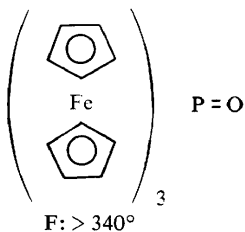
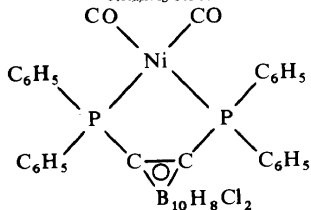


Abbildung 3.

Zusätzliche Schwierigkeiten bereitet die Analyse solcher Verbindungen, die verschiedene Heteroatome enthalten. Dazu gehören auch hochmolekulare, elementorganische Verbindungen mit anorganischen oder gemischt organisch-anorganischen Ketten. Das sind vernetzte Polycyclosiloxane, Polyphosphinite, Polyborasole, karboranhaltige Polyarylate und viele andere Verbindungen. Diese und viele andere Verbindungen geben leicht bei der thermischen Zersetzung kohlenstoffhaltige Schlacken (*Abbildung 4*).

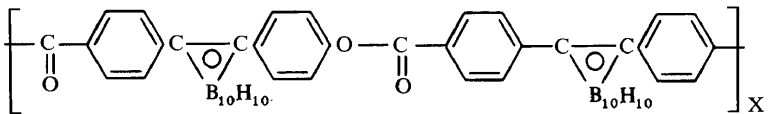
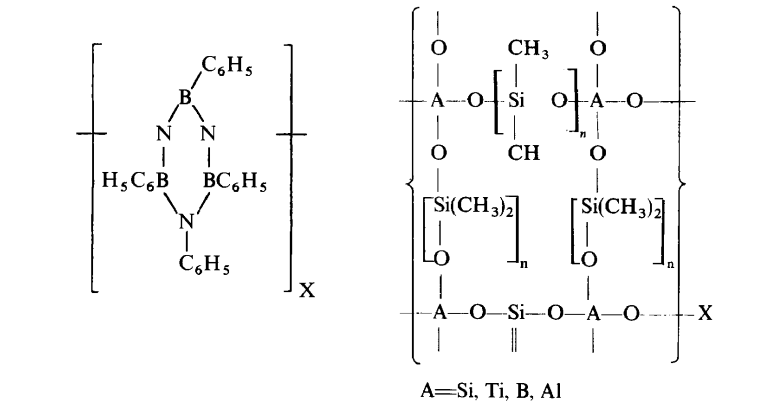


Abbildung 4.

Die Erforschung der Chemie biologischer Prozesse erforderte feinere Analysemethoden und, in erster Linie, die Herabsetzung der zu analysierenden Probenmenge um ein, manchmal aber um zwei Zehnerpotenzen bei Erhaltung der für organische Mikroanalyse üblichen Fehlergrenze.

Die Entwicklung quantitativer Methoden für Proben weniger als 1 mg wurde zu einem grossen Erfolg der organischen Analyse. Dezi- und Zentimilligramm-Methoden haben bereits alle wichtigen Elemente erfasst. Dieses Analysengebiet verdient eine spezielle Erörterung, was in Rahmen dieser Mitteilung unmöglich ist.

Aus dem oben Gesagten folgt, dass der organischen Mikroanalyse neue Aufgaben erwachsen sind, die durch die klassischen Pregl-Methoden oft nicht zu lösen waren. Um jede der genannten Gruppen zu analysieren, musste man gewisse Schwierigkeiten überwinden. Die Verfahren und Bedingungen der Zerstörungsmethoden sowie die Beseitigung des störenden Einflusses von Heteroelementen, die Einwaage und ihre Einführung in den Reaktionsraum— all das war grundsätzlich zu ändern oder aufs Neue zu entwickeln.

Als überzeugendes Beispiel dazu dient die Elementaranalyse der fluororga-

ORGANISCHE MIKROANALYSE

nischen Verbindungen (*Abbildung 5*). Dieses analytische Problem ist erst in der nachprelgschen Periode entstanden. Für ihre Lösung waren sowohl neue Zerstörungsmethoden als auch neue Mittel für das Fixieren des Fluors erforderlich. Es wurden Bestimmungsmethoden für alle wichtigen Elemente in

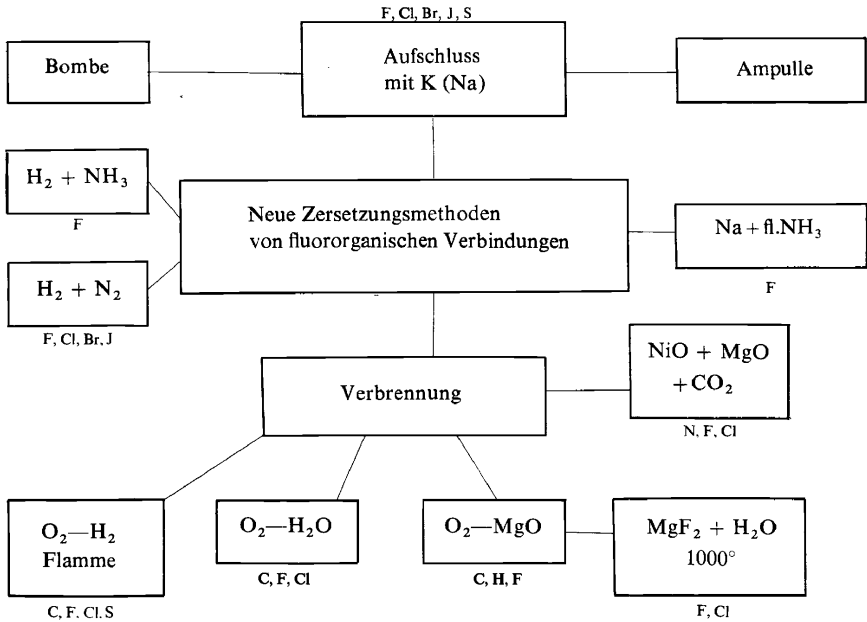


Abbildung 5.

fluororganischen Verbindungen ausgearbeitet. Die einzige Methode, die bis heute noch keine vollendete praktische Lösung bekam, ist die Sauerstoffbestimmung. Aber der Weg, den man gehen soll, ist schon klar.

Die anderen Aufgaben bestanden in der Vergrößerung der Zahl der in den organischen Verbindungen zu bestimmenden Elemente und in der Bestimmung von Hauptelementen-Organogenen, bei Anwesenheit praktisch jedes beliebigen Elementes des periodischen Systems.

Diese Lage führte folgerichtig zu intensiven Forschungen, bei denen der Untersuchung neuer Zerstörungsprinzipien grosse Aufmerksamkeit geschenkt wurde.

Die Methoden der organischen Analyse werden vor allem nach der Zuverlässigkeit des ihnen zugrunde liegenden Zersetzungsverfahrens eingeschätzt, und erst dann wird die Zweckmässigkeit der Anwendung einer oder anderer Varianten der Endbestimmung betrachtet. Die beste Endbestimmung ist erst dann vom Wert, wenn sie mit einem raschen, sicheren und weit verwendbaren Zersetzungsverfahren vereinigt wird. Darum werden wir gerade diesen schwierigen und für die organische Analyse spezifischen Teil des analytischen Prozesses ausführlicher betrachten. Die Bedingungen für eine rasche

und quantitative Zersetzung der Substanz sind Anwesenheit eines ständigen Überschusses des zerstörenden Agenses, genügende Kontaktzeit des Agenses mit der Substanz, ein optimaler Temperaturbereich und die Beseitigung der störenden Wirkung anderer Elemente im Molekül. Weiters ist es wünschenswert, die Methode für Serienanalysen brauchbar zu machen. Dazu soll die Dauer beider Stufen—die Zersetzung und die Endbestimmung—einander entsprechen, einander nahe sein.

Bei der Beachtung dieser Bedingungen wird ein praktisches, zuverlässiges Verfahren erzielt.

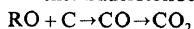
Die Zahl der neu entwickelten oder zum erstenmal in der organischen Mikroanalyse angewendeten Zersetzungsmethoden ist in der zu betrachtenden Periode überaus gross. Darunter sind verschiedene Oxydationsarten (trocken und nass, unter statischen und dynamischen Bedingungen etc.), Pyrolyse in einer inerten Atmosphäre, Pyrohydrolyse, Hydrierung mit Wasserstoff oder mit Stickstoff/Wasserstoff-Gemisch, Reduktion mit Metallen (Kalium, Magnesium u.a.), Zerstörung in Ammoniak- oder Chloratmosphäre usw.

Die meisten neuen Zersetzungsverfahren spielten eine grosse Rolle in Entwicklung von Analysenmethoden für neue Verbindungsklassen, besonders für heteroelementhaltige Verbindungen. Die Vergrösserung der Elementzahl im Molekül machte die Bestimmung einiger Elemente in einer Einwaage recht aktuell. Wenn die neuen Zerstörungsmethoden im ganzen betrachtet werden, so merkt man die Tendenz, extreme Zerstörungsbedingungen zu verwenden. Es wurden neue, hoch wirksame Zerstörungsmittel eingeführt. Um hunderte Grad wurde die Zersetzungstemperatur erhöht. Bedeutend ist die Gasstromgeschwindigkeit gestiegen. All das ist leicht bei der Betrachtung der Zerstörungsprinzipien zu zeigen, die heute in der organischen Mikroanalyse verwendet werden.

Prinzipiell werden die Zersetzungsmethoden für organische Verbindungen in oxydative und reduktive Verfahren eingeteilt. Die Pyrolyse, als die erste Stufe der Zersetzung, abhängig vom Charakter der weiteren Umwandlung der Zersetzungsprodukte, fällt sowohl in die eine, als auch in die andere Gruppe.

Nach der Ausführungsweise lassen sich die Zersetzungsmethoden in drei Gruppen teilen: trockene Zerstörung im Strom oder in der Atmosphäre eines Gases, Zerstörung im flüssigen Medium und Aufschluss mit festen Stoffen. Alle drei Gruppen sind sowohl im oxydativen als auch im reduktiven Verfahren vertreten.

Tabelle 1. Direkte Sauerstoffbestimmung



Schütze—1939; Zimmermann—1939;

Unterzaucher—1940; Korschun—1941

<i>Heteroelement</i>	<i>Reaktant</i>
Schwermetalle	H ₂
Alkali-, Erdalkali- u. andere Metalle	H ₂ + AgCl (N ₂ + HCl), PbCl ₂ , CuCl (+ C), AgCl + NH ₄ Cl (+ C)
F	Mg ₃ N ₂ , Mg + NH ₃ , Ni, Zn, BaCl ₂ , SiO ₂
B, P	Ni, Zn, Cu, Graphit, SiO ₂
S	Cu, Ni (+ C) Graphit

ORGANISCHE MIKROANALYSE

Betrachten wir die Reduktionszerstörung, deren Einführung in die Mikroanalyse fast völlig in die nachprelgsche Zeit fällt (*Abbildung 6*). Hier sei vor allem die Reduktion durch Kohlenstoff in einer inerten Atmosphäre zu

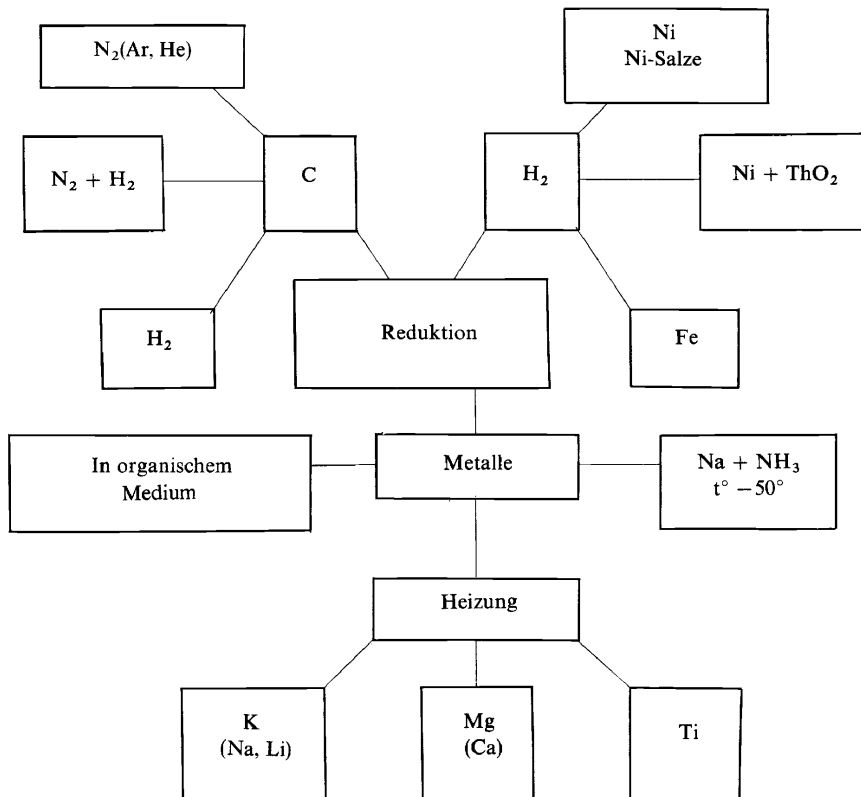


Abbildung 6.

erwähnen, was bei der Entwicklung der Methode der direkten Sauerstoffbestimmung zu Grunde gelegt wurde.

Die Entwicklung der direkten Sauerstoffbestimmung ist einer der bedeutendsten Erfolge der organischen Mikroelementaranalyse in der nachprelgschen Periode. Die Zerstörung mittels Pyrolyse in einer inerten Atmosphäre und nachfolgende Umwandlung des ganzen Sauerstoffes in eine an Kohlenstoff gebundene Form gilt heute mit Recht als eine klassische Methode. Bis heute wird dieses Verfahren weiterentwickelt und untersucht (*Tabelle 1*).

Die Einführung von Wasserstoff in das inerte Gas oder das volle Ersetzen des letzteren durch Wasserstoff, sowie geeignete Zusätze zur Einwaage, und die Ausführung der Pyrolyse in Graphit- oder Metallbehältern ermöglichten die Sauerstoffbestimmung in Anwesenheit einer Reihe von Heteroelementen.

Die Sauerstoffbestimmung kann in der Probe, die Halogene, Schwefel, Alkali-, Erdalkali- oder Schwermetalle enthält, ausgeführt werden. Bekannt sind erfolgreiche Versuche, um fluor-, bor- und phosphorhaltige Substanzen zu analysieren. Für Verbindungen mit diesen Heteroelementen wird vorgeschlagen, Quarz als Konstruktionsmaterial für die Pyrolysenzone auszu-schliessen und eine Nickelröhre zu verwenden. Als Reduktionsmittel werden Kohlenstoff mit Zusatz von metallischem Nickel oder Zink empfohlen. Magnesium und seine Verbindungen werden zur Fluorfixierung vorgeschlagen. Bei elementarorganischen Verbindungen wurden die zuverlässigsten Ergebnisse durch Fixieren der Heteroelemente im Moment der Pyrolyse erzielt, oder jedenfalls bevor die Pyrolysenprodukte den Kohlekontakt erreichen.

Bis heute werden Arbeiten veröffentlicht, die den Zersetzungsmechanismus und, was besonders interessant ist, die am Kohlekontakt verlaufenden Reaktionen betrachten. Als wichtigste Vervollkommnungen der Methode sollen Temperaturherabsetzung der Kohlekontaktschicht durch Metallierung und die Anwendung neuer Oxydationsmittel für Kohlenoxyd betrachtet werden. Die Anwendung neuer Oxydationsmittel erleichterte den Übergang zur Instrumentalanalyse.

Die zweite wichtige reduktive Methode war der Aufschluss mit metallischem Kalium, der eine grosse Rolle in der Entwicklung der Elementaranalyse von fluororganischen Verbindungen spielte. Der Aufschluss mit metallischem Kalium in einer Glasampulle oder die Einwirkung der Kaliumdämpfe auf die Substanz in der Metallbombe ist in seiner Zerstörungswirkung bedeutend wirksamer als die früher verwendeten Zersetzungsverfahren mit Alkalimetallen in organischem Medium oder in flüssigem Ammoniak.

Unter anderen Reduktionsverfahren fand der Aufschluss mit Magnesium eine bestimmte Anerkennung in den Arbeiten der Analytiker (*Abbildung 7*);

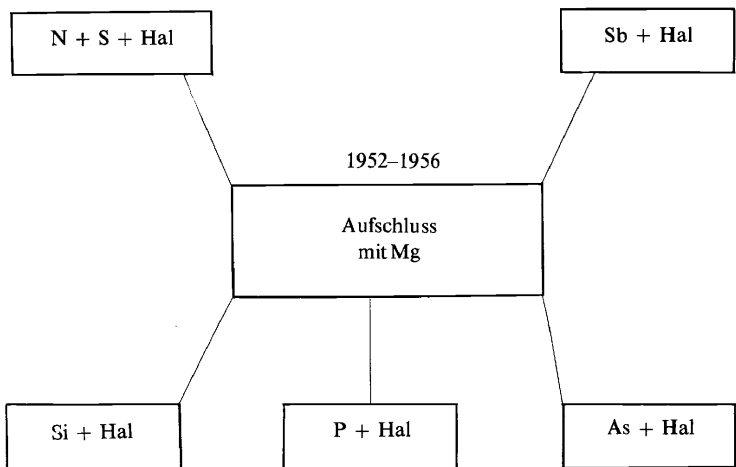


Abbildung 7.

der Kalium- als auch der Magnesiumaufschluss gibt die Möglichkeit, einige Elemente in einer Einwaage zu bestimmen.

Ausserdem ist der Magnesiumaufschluss viel gefahrloser als die Kaliumschmelze und gleichzeitig genügend wirksam.

Die nächste Gruppe bilden Hydrierungsverfahren, die die Weiterentwicklung der Methoden von Ter-Meulen darstellen. Ihre Möglichkeiten sind bei weitem noch nicht erschöpft, insbesondere bei der Analyse organischer Verbindungen mit Metallen der achten und anderer Gruppen des periodischen Systems.

Interessante analytische Möglichkeiten bietet die Reduktion durch ein Stickstoff/Wasserstoff-Gemisch, das durch katalytische Zersetzung von Ammoniak über Kupfer oder anderen Agenzien hergestellt wird. Somit ist die Gruppe der Reduktionsverfahren ein untrennbarer Teil der organischen Mikroanalyse, obwohl sie eine geringere Verbreitung als die destruktive Oxydation findet.

Die wichtigste Zersetzungsmethode in der organischen Elementarmikroanalyse bildet die oxydative Zerstörung, die mit Hilfe verschiedener Mittel erfüllt werden kann (Abbildung 8). Dazu gehören: nasse Verbrennung, die die

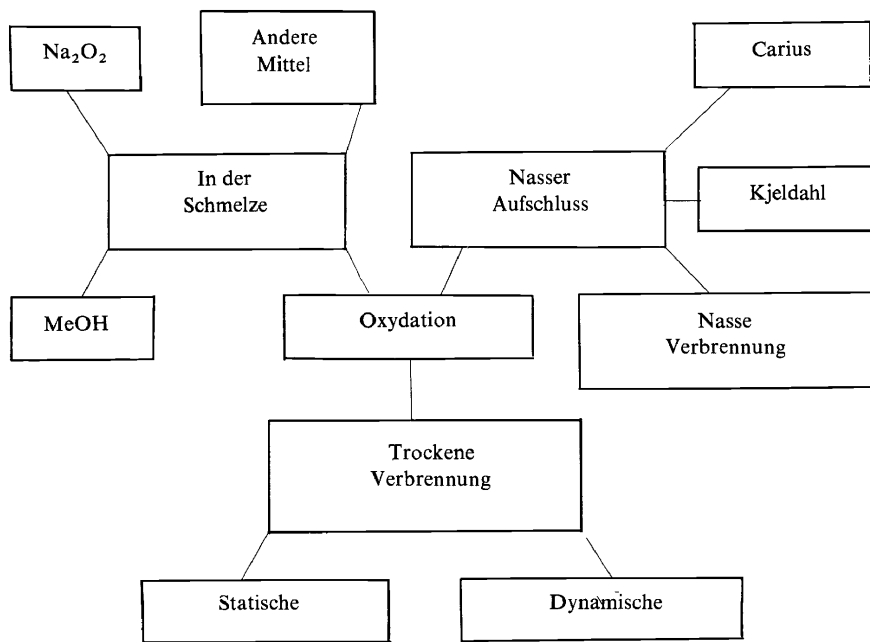


Abbildung 8.

Methoden von Carius und Kjeldahl umfasst, und die echte 'nasse Verbrennung' mit Gemischen von Säuren und Oxydationsmitteln; der Aufschluss mit Oxydationsmitteln, hauptsächlich mit alkalischen Eigenschaften, Gemische mit verschiedenen Zuschlägen sowie die trockene Verbrennung, die am häufigsten in Mikroanalyse verwendet wird.

Die Carius-Methode hat ihre frühere Bedeutung verloren und ist heute nur von historischem Interesse. Der Aufschluss nach Kjeldahl und die Oxydation durch Chromsäure und andere Säuregemische stellen 'immergrüne' Methoden dar, die in ständiger Entwicklung begriffen sind. Sie werden durch ein breites praktisches Anwendungsgebiet gekennzeichnet, das die Grenzen der 'reinen' organischen Chemie weit überschreitet, sowie durch einen breiten Bereich der zu bestimmenden Ionenkonzentration. Die Einführung neuer Aufschlussmittel wie Chlorsäure, Iodsäure 'in statu nascendi', des Gemisches von Phosphor- und anderer Säuren, 50%igen Wasserstoffperoxides erweiterte stark die Möglichkeiten des nassen Aufschlusses. Eine wichtige Eigenschaft der Chlorsäure ist die gute Löslichkeit vieler Metallsalze neben ihrer effektiven oxydierenden Wirkung. Das hat eine wesentliche Bedeutung bei der Analyse von Heteroelemente enthaltenden Verbindungen. Der nasse Aufschluss ermöglicht die gleichzeitige Bestimmung von Kohlenstoff und einiger Heteroelemente. Einige analytische Anwendungsmöglichkeiten der nassen Verbrennung sind in der *Abbildung 9* angegeben.

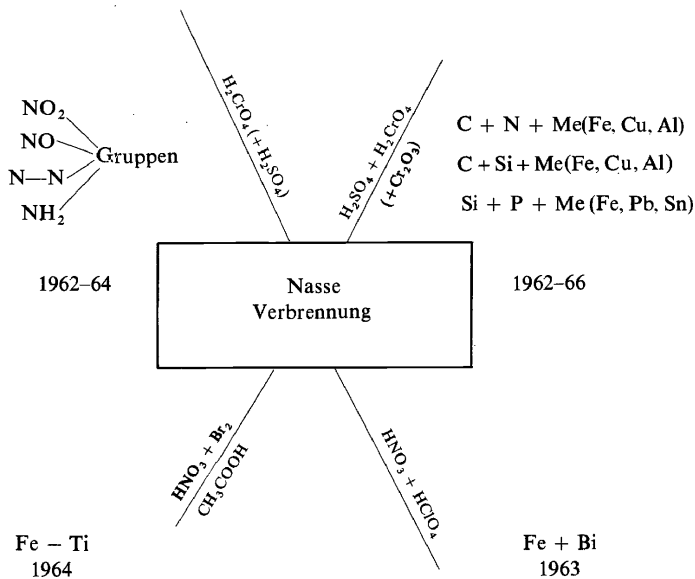


Abbildung 9.

Beim oxydativen Aufschluss der Substanz findet Natriumperoxyd, besonders mit Aethylenglykol, recht breite Anwendung. Diese Methode wird zur Bestimmung aller vier Halogene und einiger anderer Elemente verwendet. Als Nachteil dieser Methode sei die hohe Konzentration von fremden Ionen in der Endlösung genannt. Zur Zeit wird aber der Aufschluss mit Natriumperoxyd in bedeutendem Masse durch die Kolbenverbrennung verdrängt.

Der Abschnitt 'die trockene Verbrennung' umfasst die Oxydation durch gasförmige oder feste Oxydationsmittel sowie die gleichzeitige Anwendung beider Verfahren (*Abbildung 10*). Die Methoden der trockenen Verbrennung

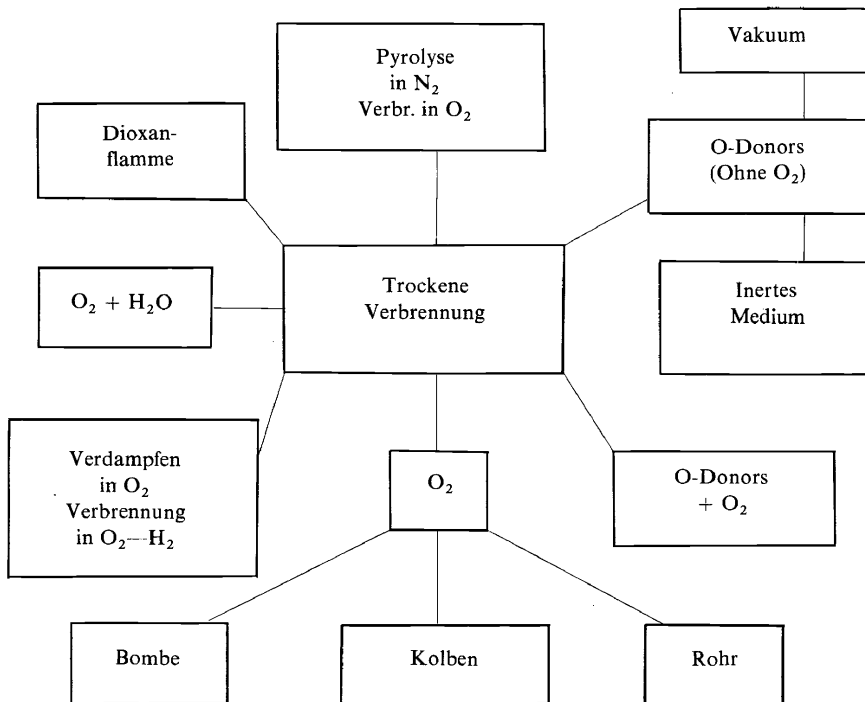


Abbildung 10.

können dynamisch oder statisch sein. Unter den dynamischen Verfahren unterscheidet man 'langsame' nach der Gasstromgeschwindigkeit und Verbrennungsdauer, so wie es bei Pregl der Fall war, und 'schnelle', welche hohe Gasstromgeschwindigkeiten und eine fast blitzartige Verbrennung gebrauchen.

Die Verbrennung in der Flamme einer organischen Substanz (Dioxan) ist für die Halogen- oder Schwefelbestimmung in den Erdölprodukten bestimmt, wird aber auch zur schnellen und einfachen Analyse organischer Verbindungen verwendet. Die Verbrennung in der Knallgasflamme bei etwa 2000° ist eines der wirksamsten Verfahren der oxydativen Zersetzung. Diese Methode spielte eine wichtige Rolle bei der Analyse von fluororganischen Verbindungen und Fluorkohlenstoffen, als sicheres Mittel zur Zerstörung von hochfluorierten Substanzen. Die Kohlenstoff-Bestimmung erfolgt auch nach dieser Methode gleichzeitig mit Fluor. Die Methode ist zur Analyse von leicht vergasenden Verbindungen im Halbmikromassstab besonders geeignet. Die Düsenverbrennung mit vorangehender Pyrolyse in Stickstoff ist hauptsächlich für die bei Erwärmung leicht verdunstender Substanzen verwendbar. Die Analyse von

elementorganischen Verbindungen nach dieser Methode scheint jedoch nicht besonders anziehend zu sein.

Unter den ungewöhnlichen Verfahren der trockenen Verbrennung ist von besonderem Interesse die Oxidation mittels angeregten Sauerstoffes bei schwacher Erwärmung—etwa 100°. Die breiteste Anwendung finden in der organischen Mikroanalyse die trockene Verbrennung mit Oxydationsmitteln und Katalysatoren sowie die Oxydation durch gasförmigen Sauerstoff. Die Oxydationsmittel werden sowohl mit gasförmigem Sauerstoff, als auch in einem sauerstofflosen Medium verwendet. Der erste Fall kommt hauptsächlich bei der C—H-Bestimmung und bei der Schwefel- und Halogene-Bestimmung vor, der zweite bei der Stickstoff-Bestimmung. Paradox in der Entwicklung trockener Oxydationsmethoden im letzten Jahrzehnt ist die Anwendung der Verbrennung in inerter Atmosphäre bei der C—H-Bestimmung. Hier wäre es passend, sich der Tatsache zu erinnern, dass Dr. Schöniger vor einigen Jahren in einer seiner früheren Übersichten das Fehlen von Sauerstoff im Zerstörungsraum bei der Stickstoffbestimmung als den Hauptnachteil der Methode Dumas—Pregl bezeichnete. Und wirklich, viele Schwierigkeiten dieser Methode wurden durch Zusatz von Sauerstoff ins Spülgas oder sogar durch Verbrennung in gasförmigem Sauerstoff überwunden. Wir sind der Meinung, dass die Oxydation in einer inerten Atmosphäre unter Verwendung eines Sauerstoffdonors nicht logisch aus der vorangehenden Entwicklung der C—H-Analyse folgt. Die Oxydation in inerter Atmosphäre wurde notwendig für die Anwendung der Wärmeleitfähigkeitsmessung in der automatischen C—H-Analyse.

Es ist nicht zu bestreiten, dass in dieser Verbrennungsart in letzter Zeit gewisse Fortschritte erzielt wurden, aber ausserhalb der Grenzen der klassischen Analysenobjekte ist sie noch nicht vollständig untersucht. Anscheinend werden wir in der nächsten Zukunft eine umfangreichere Vorstellung von den Möglichkeiten dieses Oxydationsverfahrens bekommen.

Was die destruktive Oxydation durch gasförmigen Sauerstoff betrifft, so sind ihre grossen Möglichkeiten gut bekannt. Betrachten wir die Methode der Kolbenverbrennung. Die Kolbenverbrennung wurde in die Mikroanalyse in der nachpreglischen Periode eingeführt. Sie nimmt den ersten Platz in bezug auf einfache Arbeitsweise und schnelle Ausführung ein und hat in mehreren Fällen breite Anwendungsmöglichkeiten.

Der Erfolg der Kolbenverbrennung wird auf eine Reihe günstiger Bedingungen zurückgeführt. Diese Bedingungen sind folgende: Überschuss an gasförmigem Sauerstoff, hohe Temperatur, zentrale Probenlage in der Glühzone, katalytische Wirkung des Platins, eine für die Entwicklung des Kettenprozesses genügende Konzentration aktiver Radikale, hohe Diffusionsgeschwindigkeit des Sauerstoffüberschusses in der Glühzone. Wesentlich ist auch das Fehlen eines Gastromes und der damit verbundenen Verschleppung nicht verbrannter Gase aus der Glühzone.

Während des fünfzehnjährigen Bestehens der Methode im Mikromassstab wurden zahlreiche Modifikationen der Verbrennung und Bearbeitung der erhaltenen Lösungen vorgeschlagen. Die Anwendung von brennbaren und hermetischen Behältern für Einwaagen bahnte den Weg für die Analyse von flüssigen, flüchtigen, sublimierbaren und hygroskopischen Substanzen.

Das Problem der Volloxydation während der Kolbenverbrennung wurde in vielen Fällen durch Vergrösserung des Volumens der Verbrennungszone durch

Verlängerung der Verbrennungszeit, sowie durch die Einführung oxidierender Agenzien und anderer Hilfsmittel gelöst. Das wurde auf verschiedene Weise erzielt. Hier sind wieder zu erwähnen: die Anwendung von Behältern aus Polyäthylen und anderer organischer Materialien, Einführung von Zusätzen in die Verbrennungszone (brennbare: Zucker, Kohlenwasserstoffe; oxydierende: Peroxyde, Nitrate, Chlorate und dergleichen), geeignete Verteilung der Probe im zusätzlichen, brennbaren Material, z.B. Auftragen der zu analysierenden Flüssigkeit auf poröse organische Materialien, Änderung der Form des Einwaagehalters u.s.w.

Die Beseitigung der 'kalten Wand' mit Hilfe des 'Heisskolbens', wenn die ganze Reaktionskammer in den Ofen hineingeschoben wird, ist besonders hervorzuheben. In vielen Fällen wurden auch Verluste an zu bestimmenden Elementen und Nebenreaktionsstörungen überwunden. Man kann einige Beispiele anführen. Bei der Fluor-Bestimmung wurde vorgeschlagen, Fluor als nichtflüchtiges Kaliumfluorid in der Verbrennungszone zurückzuhalten, Quarz- oder Polyäthylenkolben zu verwenden, Glaswände mit speziellen, gegen Fluor inerten Substanzen zu überdecken. Für die Phosphor- und Arsen-Bestimmung wurden neue Formen und Materialien des Einwaagehalters vorgeschlagen und zwar eine Quarzspirale. Für die Metallanalyse wurde die Kolbenform modifiziert. Der Kolben ist mit einem drehbaren Schlißstopfen versehen. Nach der Verbrennung wird auf den Kolben ein Rückflusskühler aufgesetzt, was die Möglichkeit gibt, mineralische Rückstände durch Säuredämpfe aufzulösen.

Das elektrische Anzünden der Probe ermöglichte auch die Kohlenstoff-Bestimmung durch Verbrennung im Kolben, was hauptsächlich zur Isotopenanalyse verwendet wird.

Gegenwärtig kann man die Kolbenverbrennung für Substanzen mit Hetero-Elementen, sowie für hochhalogenierte, phosphor- und germaniumorganische Substanzen und für viele andere elementorganische Verbindungen verwenden. Über zwanzig Elemente kann man heutzutage durch Kolbenverbrennung bestimmen, darunter Kohlenstoff, alle Halogene, Bor, Phosphor, Schwefel, Germanium, Arsen, Selen, Quecksilber u.a. (Tabelle 2).

Tabelle 2. Kolbenverbrennung

Cl	Br	I	F
S	P	As	Se
B	Ge	Cu	Hg
Zn	Cd	C	

Die für die organische Mikroanalyse sehr wichtigen Aspekte destruktiver Oxydation durch gasförmigen Sauerstoff als auch durch Oxydationsmittel werden in diesem Vortrag an Hand der Entwicklung der Hauptmethode der Elementaranalyse, der Kohlenstoff-Wasserstoff-Bestimmung erörtert. Die Entwicklung dieser Methode zeigt anschaulich die Vervollkommnung der Zerstörungsstufe, die ununterbrochen von der Entstehungszeit der Mikroanalyse bis heute fortgesetzt wird.

Die Fortschritte der Zersetzungsstufe im Laufe der Mikroanalysenentwicklung kann man am leichtesten am Beispiel der C–H-Bestimmung beobachten. Seinerzeit bei der Entwicklung dieser Methode verkleinerte Pregl die Einwaage um mehr als das zwanzigfache, das Oxydationszonenvolumen aber nur um das zehnfache. Damit erhöhte er die ‘Oxydationskapazität’ des Systems ungefähr um das zweifache. Weitere bedeutende Entwicklungsstufen der Methode wurden ständig mit neuer Oxydationskapazitätserhöhung begleitet, was auf verschiedenen Wegen erzielt wurde.

Als grosses Ereignis in der Geschichte der Mikro-C–H-Bestimmung seien die Geburt der ‘Leerrohr’-Methode in den vierziger Jahren in England und die Entdeckung von hocheffektiven Oxydationsmitteln und Oxydationskatalysatoren in den fünfziger Jahren in der Tschechoslowakei zu bezeichnen.

Die sogenannte ‘Leerrohrverbrennung’ bedeutete eine Umwälzung in den Ansichten über viele kritische Faktoren der klassischen Mikroanalyse nach Pregl. Damit war die Begrenzung der Gasstromgeschwindigkeit weggefallen, es wurden beträchtlich höhere Verbrennungstemperaturen möglich, der Übergang zur Aussenabsorption der Stickstoffoxide hat stattgefunden. Die Verbrennung wurde zu einem Schnellprozess und war nicht mehr von unbedeutenden Änderungen der Gasgeschwindigkeit und des Gasdruckes im System abhängig.

Im weiteren wurde die Leerrohrmethode zum Forschungsgebiet von zwei analytischen Schulen—der englischen und der sowjetischen (*Abbildung 11*).

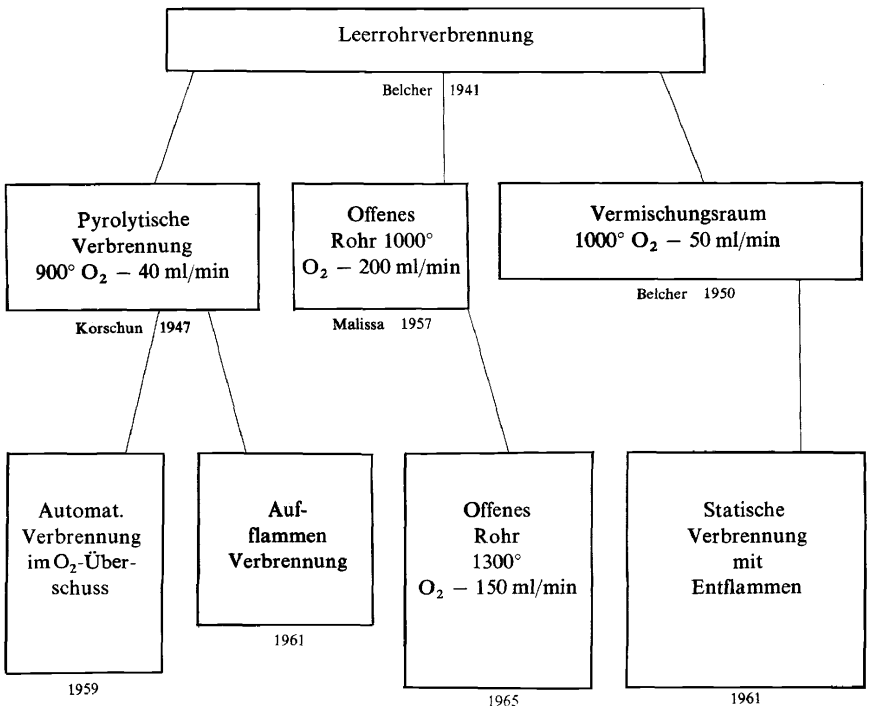


Abbildung 11.

Für die englische Schule wurden zu kritischen Faktoren das Vermischen der Gase in der Oxydationszone und die Kontaktzeit der Substanzdämpfe mit Sauerstoff. Diese beiden Schwierigkeiten wurden erfolgreich durch die Einführung einer speziellen umfangreichen Vermischungskammer, der sogenannten 'baffle-chamber', beseitigt. Die Schnellverbrennungsmethode im Leerrohr ist auch zuverlässig für die Schwefel- und Halogen-Bestimmung.

Die sowjetische Schule vereinigte die Analysenbedingungen der Leerrohrmethode—hohe Gasstromgeschwindigkeit und hohe Temperatur—mit der vorangehenden Pyrolyse der Substanz in einer begrenzten Zone. Statt die Substanzdämpfe in Sauerstoff zu verbrennen, wurden die hoch reaktionsfähigen Pyrolysenprodukte sozusagen in statu nascendi, im Moment ihrer Bildung, oxydiert. Somit wurde eine neue Vergrößerung der Oxydationskapazität erreicht. Diese Problemlösung führte zur Entwicklung einer Methode, die ein breites Anwendungsgebiet hat und als 'pyrolytische Verbrennung im Leerrohr' bekannt ist.

Beide Varianten der Leerrohr-Methode waren völlig manuell und bedurften noch einer angespannten Aufsicht des Analytikers. Aber bereits auf der nächsten Entwicklungsstufe dieser Methode wurden solche Verbrennungsarten gefunden, die keine Beobachtung des Analytikers verlangten. Es wurde erzielt durch weitere Vergrößerung des Sauerstoff/Einwaage-Verhältnisses, was eine neue Erhöhung der Oxydationskapazität des Systems bedeutete.

Es wurden vier neue Varianten der Leerrohr-Methode ausgearbeitet—Verbrennung im offenen System mit hoher Gasstromgeschwindigkeit, automatische Verbrennung in einer begrenzten Zone mit grossem Überschuss an Sauerstoff, statische Verbrennung mit Entflammung in einer erweiterten Kammer und dynamische Verbrennung mit Aufflammen. Alle vier Verfahren sind für die Ausnutzung in automatisch wirkenden Geräten anwendbar.

Seitdem die organische Chemie zum Schauplatz der meisten Elemente des periodischen Systems wurde, ist die trockene Zerstörung nicht mehr als Prozess zu betrachten, der hauptsächlich in der Gasphase vor sich geht. Darum gingen die verschiedenen 'Universalrohrfüllungen' in den Hintergrund und räumten den Platz den Zusätzen oder Hilfsmitteln. Die Reaktionen, die den Erfolg der Zerstörung gewährleisten, gehen momentan und an Stelle der Substanzzersetzung. Hier sind alle Reaktionstypen möglich—von Gasphasen—bis zu Festkörperreaktionen. Also gerade hier, wo sich die Einwaage befindet, sollen alle Kräfte versammelt werden, die zur vollen Mineralisation der Probe beitragen. Das sind Oxydations- oder Reduktionsmittel, Fixatoren von störenden Elementen, Aufschlüsse und hydrolysierende Mittel und andere.

Indem wir die pyrolytische Verbrennung betrachten, wäre es passend zu bemerken, dass sie sich auch fruchtbar erwies für die gleichzeitige Bestimmung von Kohlenstoff, Wasserstoff und anderer Elemente in einer Einwaage. Die pyrolytische Verbrennung erlaubte, Hochtemperaturreaktionen in der Pyrolysezone ganz aufs neue auszunutzen.

In dieser Zone, die durch die Wände der Reaktionskammer und durch eine bewegliche Hochtemperaturbarriere beschränkt wird, scheint die Substanz sozusagen an die Wand gedrückt zu werden (*Abbildung 12*). Die Substanz gerät somit unter die strengen Bedingungen thermischer Zersetzung. Es entsteht ein aktiver Reaktionskomplex, in dem Oxydation, Pyrohydrolyse, Salzbildung und andere chemische Reaktionen gleichzeitig und praktisch momentan verlaufen.

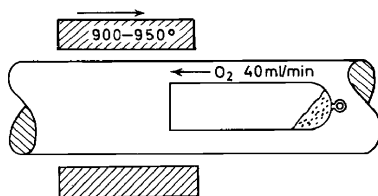


Abbildung 12.

Das bildet eine Reihe von Möglichkeiten zur Trennung und Fixierung von Heteroelementen. Dazu benutzt man erhitzte oder gekühlte Zonen des Leerrohrs. Hier sind einige Beispiele: Bei der Verbrennung von fluororganischen Verbindungen an einer Magnesiumoxydschicht findet die Oxydation von Kohlenstoff und Wasserstoff und Umwandlung von Fluor in Magnesiumfluorid in einem einzigen Reaktionsakt statt. Weiter kann man aus Magnesiumfluorid mittels Hochtemperaturhydrolyse Fluorwasserstoff befreien. Auf dieser Basis wurde die Methode zur gleichzeitigen Bestimmung von Kohlenstoff, Wasserstoff und Fluor in einer Einwaage entwickelt. Das Verfahren ist für Verbindungen beliebiger Zusammensetzung geeignet.

Ein anderes Beispiel: Es wird eine Substanz mit einem Heteroelement und Halogen analysiert. Bei der Verbrennung in reinem Sauerstoff ohne Zusätze findet die volle Spaltung der Heteroelement/Halogen-Bindung statt. Es wurden mehrere Elemente bestimmt, darunter auch einige Metalle, deren Halogenide flüchtig sind. Sogar bei hochhalogenierten Substanzen ist es möglich, mit wasserstoffreichen Zusätzen die volle Spaltung der Heteroelement/Halogen-Bindungen zu erreichen. Es wird bei Dekachlorkarboranen, einigen halogenierten Silanen und Germanen beobachtet (Tabelle 3).

Tabelle 3. Gleichzeitige Bestimmung von C, H, Halogenen und Elementen

<i>Halogene:</i>	Cl	Br	I	
<i>Elemente:</i>	B	S	P	Ti
	Cr	Fe	Co	Ni
	Ge	Zr	Rh	Pd
	Hf	W	Pt	Hg

So lassen sich die Substanzerstörung und die Umwandlung der darin enthaltenen Elemente in gewünschte Verbindungen in einem Reaktionsakt vereinigen. Auf dieses Prinzip wurden viele schnelle und sparsame Methoden zur gleichzeitigen Bestimmung von Elementen gegründet. Dieses Prinzip fand in der Elementaranalyse ihre weitere Entwicklung. Hier sind sowohl einfache gravimetrische, als auch beliebige spezifische Endbestimmungen möglich. Bei uns wurde die Möglichkeit der spektrophotometrischen Bestimmung von Bor, Fluor, Arsen und Germanium nach der pyrolytischen Verbrennung bewiesen.

Dank der gründlichen Arbeiten der tschechoslowakischen Analytiker in den

fünfziger Jahren bereicherte sich die organische Mikroanalyse mit neuen Möglichkeiten der schnellen destruktiven Oxydation durch hocheffektive Oxydationsmittel, die sogenannten 'Verbrennungskatalysatoren'. Der erste Platz unter ihnen gehört dem Zersetzungsprodukt des Silberpermanganats und dem Kobalt-(II,III)-oxyd, die mit den Namen von Körbl und Večeřa verbunden sind.

Für diese und viele andere Oxydationsmittel wurden die Zusammensetzung, thermische Umwandlungen und andere Eigenschaften eingehend erforscht. Es wurden auch optimale Bedingungen für die Oxydation der schwerverbrennbaren organischen Substanzen gefunden.

Es wurde bewiesen, dass das Zersetzungsprodukt des Silberpermanganats und Kobalt(II, III)-oxyds in einer kurzen Schicht schnell und vollständig Methan und andere thermobeständige Verbindungen in der Gasphase oxydieren. Die Geschwindigkeit des Sauerstoffstromes bildet in diesem Falle keinen kritischen Faktor.

Die Verbrennungstemperatur wird in Übereinstimmung mit den Eigenschaften der Verbrennungskatalysatoren gewählt. Die Verbrennungsröhrfüllung ist bedeutend einfacher als die klassische.

Also, dank der hohen Oxydationsgeschwindigkeit verwandelte sich die Verbrennung im Sauerstoffstrom mit Oxydationsmitteln, das heisst die Verbrennung nach dem Liebig-Pregl-Typ, zu einem schnellen Prozess, der ohne Aufsicht des Analytikers verlaufen kann und für automatisch wirkende Geräte gut geeignet ist.

Die letzten Jahre werden durch Untersuchung des Abbaumechanismus der Zersetzung der organischen Substanzen bei verschiedenen Zerstörungsarten gekennzeichnet, sowie durch Betrachtung der theoretischen Aspekte von optimalen Bedingungen für diese Prozesse. Die Untersuchungen von Kainz zeigten, dass manchmal der katalytische Effekt dominiert und die Oxydation mittels des sorbierten Sauerstoffs verwirklicht wird, während in anderen Fällen der Gittersauerstoff abgegeben wird. Katalytische- und Donoraktivität der Verbrennungskatalystoren ändert sich in ziemlich weitem Bereich in Abhängigkeit von der Temperatur und Natur des Gases, in dem die Zersetzung erfolgt. Diese Angaben spielten eine wichtige Rolle in der Auswahl der Oxydationsmittel für die Verbrennung in inerte Atmosphäre.

Als Ergebnis der langjährigen Erforschung erwies sich die Verbrennung sowohl im gefüllten, als auch im leeren Rohr als geeignet für die automatische Analyse.

Viele der C—H-Bestimmung ähnliche Züge weist auch die Entwicklung der Dumas-Pregl-Methode auf. Auch hier wurden neue Oxydationsmittel und eine erhöhte Verbrennungstemperatur eingeführt, der Analysenprozess wurde bedeutend beschleunigt.

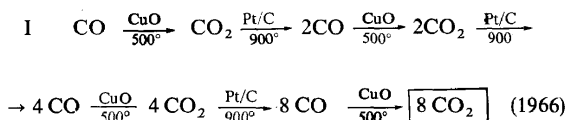
Nickeloxyd wurde bei der Hochtemperaturoxydation einer Reihe schwerbrennbarer Verbindungen verwendet. Die Einführung von gasförmigem Sauerstoff in den Verbrennungsraum erwies sich als zweckmässig. Es wurde gezeigt, dass es möglich ist, die blitzartige Verbrennung mit Kobalt(II, III)-oxyd auszuführen.

Es wurde gefunden, dass es für elementorganische Verbindungen zweckmässig ist, entsprechende Reaktanten in die Verbrennungszone einzuführen.

Die Ähnlichkeit in der Entwicklung zweier Hauptmethoden der Elementaranalyse sowie eine grosse Zahl von Arbeiten, die unmittelbar auf die gleichzeitige Bestimmung von Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff gerichtet waren, führte zur Synthese eines einheitlichen Verfahrens für diese drei Elemente. Dieser grosse Erfolg der Elementaranalyse vollendete die langjährige Arbeit vieler Forscher.

Es wäre noch wünschenswert, einige neue analytische Möglichkeiten zu erwähnen. Das Prinzip der chemischen Multiplikation wurde zur präzisen Bestimmung von Elementen in kleinen Mengen vorgeschlagen (*Abbildung 13*).

Chemische Multiplikation



oder Rezirkulation

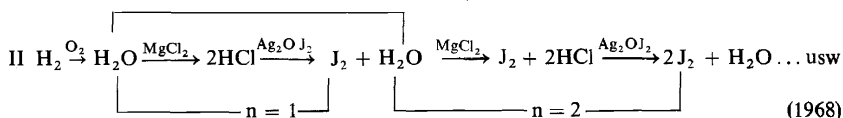


Abbildung 13.

Der erste Prozess zeigt die Multiplikation der Kohlenstoffdioxid-Mengen, der zweite gibt die Jod-Mengen an. Mittels mehrfachen Durchleitens der Reaktionsprodukte über dieselben Reagenzschichten kann man die Menge der zu bestimmenden Verbindung und letzten Endes die des Elementes um ein Vielfaches vergrössern.

Wegen der Fülle von unbeständigen Verbindungen wurde das Prinzip chemischer Desensibilisierung vorgeschlagen, die der Analyse vorangeht und die Analyse schon stabiler Formen ermöglicht.

Zum Beispiel reagieren die Verbindungen des dreiwertigen Phosphors, Arsens oder Antimons mit elementarem Schwefel oder Selen unter Bildung von beständigen Thio- oder Selenoderivaten. Die Analyse der stabilen Form mit gleichzeitiger Bestimmung des Desensibilisator-Elementes ermöglicht die Bestimmung des Elementgehaltes in der labilen Ausgangsverbindung. Es wurde die Vermutung geäussert, dass die Stabilisierung auch ohne stöchiometrische Anlagerung von Schwefel oder Selen dank ihrer inhibierenden Wirkung auf Oxydationsreaktionen erfolgen kann.

Die andere Möglichkeit, die Analyse unbeständiger Verbindungen zu erleichtern, besteht in der Zerstörung einer ungewogenen Probe und Bestimmung des Verhältnisses der Atomzahl verschiedener Elemente. Diese Analysenweise lässt sich in allen Fällen verwenden, wenn in einem Zersetzungsakt wenigstens zwei Elemente bestimmt werden können.

Der gemeinsamen, in der analytischen Chemie herrschenden Tendenz fol-

gend, bereicherte sich die organische Mikroanalyse mit mehreren Varianten der physikalisch-chemischen und instrumentell durchführbaren Endbestimmungsmethoden. Das beschleunigte den Analysenvorgang, erhöhte seine Genauigkeit und Zuverlässigkeit und verminderte den Einfluss von 'Menschenfehlern'.

Es wurden genaue Methoden zur manometrischen Bestimmung der gasförmigen Zersetzungsprodukte entwickelt. Viele elektrometrische Titrationsmethoden bürgerten sich fest in die organische Mikroanalyse ein. Um einen beliebigen, auch hohen Gehalt eines Elements bestimmen zu können, wird erfolgreich die Spektralphotometrie verwendet.

Es gibt noch ein Problem in der Elementaranalyse, das bis heute noch keine allgemeine optimale Lösung hat. Das ist die Bestimmung zahlreicher Elemente des periodischen Systems in organischen Verbindungen. In der Zeit, in der die automatische CHN-Analyse immer breiter verwendet wird, scheint uns jede Lösung dieses Problems mittels chemischer Analyse nicht radikal zu sein. Hier wären physikalische Methoden fruchtbar, die keine vorangehende Substanzzerstörung erfordern. Wahrscheinlich werden die Zerstreung der β -Strahlen oder die Röntgenfluoreszenzanalyse als aussichtsreich erscheinen. Dieses Problem wartet noch auf seinen Erforscher auf dem Gebiete der organischen Analyse.

Ausser der Forschungsarbeit haben die Mikroanalytiker auch andere Tätigkeitsgebiete, die zum Gesamtfortschritt der organischen Mikroanalyse beitragen. Darunter seien die vereinten Bemühungen der Analytiker einzelner Länder und die Tätigkeit der IUPAC-Kommission zu erwähnen. In einigen Ländern—in den Vereinigten Staaten, der Sowjetunion, England, Japan und anderen, wurde die mikrochemische Apparatur standardisiert, was ihre Betriebsherstellung erleichterte und zum schnellen Verbreiten der mikrochemischen Methoden beigetragen hatte.

Die Analytiker der Vereinigten Staaten waren die ersten in der Durchführung von Vergleichsuntersuchungen der einzelnen Methoden in bezug auf ihre Genauigkeit und Zuverlässigkeit. Die Kommission für mikrochemische Methoden in der IUPAC setzt diese Arbeit fort. Ausserdem hat diese Kommission einige Listen von Testsubstanzen für die Hauptanalysenmethoden vorgeschlagen; sie führte und führt auch jetzt Vergleichsuntersuchungen verschiedener Analysenmethoden in bezug auf ihre Genauigkeit und Zuverlässigkeit durch.

Zum Schluss möchte ich betonen, dass die Gesamtheit der Forschungen, die die Mikroanalytiker von Pregl bis zu unserer Zeit durchgeführt haben, eine Basis bildet, die es heute ermöglicht, eine neue interessante Seite der organischen Mikroanalyse, die automatische Analyse, aufzuschlagen.

Was die Zukunft der Mikroanalyse anbelangt, so wird sie wahrscheinlich *Analyse ohne Zerstörung der Substanz* genannt werden.