

REVIEWS

PRIKAZI

Pregled metoda za određivanje kisika u organskim spojevima

M. Tišler

Inštitut za organsko kemiju Fakulteta za kemiju TVŠ, Ljubljana

Primljeno 12. maja 1954.

Kisik, kao čest sastavni elemenat organskih spojeva, donedavna se određivao iz razlike dobivene kod analize ostalih elemenata u određenom spoju. Uprkos mnogim pokušajima da se izradi opće upotrebljiva metoda, koja bi dopuštala minimalne otklone kod analiza, uspjelo je tek u posljednjih petnaest godina izraditi metodu, kojom se mogu postići dobri rezultati.

Jasno je, da se kod određivanja kisika putem razlike, dobivene poslije zbrajanja podataka iz analize svih ostalih prisutnih elemenata u određenom organskom spoju, ne mogu dobiti točni rezultati, jer se tako zbrajaju sve pogreške od određivanja ostalih elemenata, pa bilo i u granicama dopustivosti. Zbog toga su stručnjaci pokušali izraditi upotrebljivu metodu za izravno određivanje kisika u organskim spojevima. Premda je objavljeno mnogo radova, te su se metode donedavna, gotovo bez izuzetaka, primjenjivale samo u pojedinim laboratorijima, a primjenjivali su ih većinom oni, koji su ih i razradili.

Ovaj članak ima da daje kritičan pregled do sada objavljenih metoda za određivanje kisika u organskim spojevima, te da upozori na prednosti određenih metoda s obzirom na aparativnu izvedbu i postupak. Većina do sada objavljenih pregleda, koji nalažu određivanje kisika u organskim spojevima^{1, 10, 18, 21, 26, 29, 51, 60, 73, 85, 101, 114, 116, 127, 130, 131} uglavnom su nepotpuni i jednostrani. Neki su od njih i vrlo dobri, ali im nedostaju najnoviji rezultati.

Za određivanje kisika u organskim spojevima služe uglavnom ove metode:

- a) metode, koje baziraju na oksidaciji
- b) metode, koje baziraju na redukciji.

I. METODE KOJE BAZIRAJU NA POTPUNOJ OKSIDACIJI ORGANSKOGA SPOJA

Kod primjena ove metode većinom se upotrebljavaju kisik ili različiti anorganski oksidanti. U većini slučajeva stručnjaci su određivali vodu i ugljičnu kiselinu kao produkte izgaranja, te su prema količini tih produkata — uzevši u obzir količinu kisika, što je dao oksidant — računali sadržaj kisika u organskom spoju.

Kao oksidante upotrebljavali su KClO_3 ³¹, CuO ^{5, 6, 12, 99, 124}, CuO i Na_2CO_3 ¹²², HgO ^{88, 89, 90}, HgSO_4 ⁹⁶, PbO i $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ⁷⁴. Kod oksidacije mokrim putem upotrebljavali su koncentriranu kiselinu i Ag_2O ⁶⁷, smjesu kromne i sumporne kiseline⁹⁷, sumpornu kiselinu i KJO_3 ^{117, 118, 121}. Primjenom ovih metoda postignuti su slabi rezultati kod spojeva, koji sadrže dušik, ili je pak metoda bila neprimjenljiva kod spojeva, koji teško oksidiraju ili brzo hlape⁹⁷.

Premda je u istraživanje s upotrebom gore spomenutih oksidanata bilo uloženo mnogo truda, ni jedna od tih metoda ne zadovoljava. Svaka od tih metoda ima niz slabih strana, a osim toga bilo je potrebno mnogo vaganja i mnogo komplikiranog računanja. Ma da se pretpostavljalo, da se sav kisik pretvori u CO_2 , ne može se isključiti mogućnost djelomičnog pretvaranja u CO . Posebno je trebalo određivati ugljik i vodik, a trebalo je uzimati u obzir i čistoću određenog oksidanta. Metode su bile obično neprimjenljive kod spojeva, koji sadrže dušik. Zbog toga nije čudno, što su te metode danas gotovo zaboravljene.

Glockner i Roberts³² prvi su predložili metodu za određivanje kisika u organskim spojevima s pomoću izgaranja spoja u određenom volumenu kisika. Na taj način bilo je moguće odrediti istodobno ugljik, vodik i kisik. Metoda je doživjela neke modifikacije^{23, 24} i aplikacije za određivanje kisika u ugljenu i u drugim spojevima^{25, 27, 42, 120}. Kirner⁵¹ je metodu kritički proučio i adaptirao u mikrometodu;

on uzima k tome u obzir i korekture za temperaturu i pritisak, što autori prije njega nisu dovoljno uzimali u obzir. Da eliminira utjecaj gore spomenutih faktora, drži on svu aparaturu na konstantnoj temperaturi. Pritom primjenjuje Preglovo univerzalno punjenje cijevi, ali umjesto CuO—PbCrO_4 uzima 40% Pd-azbest katalizator. Kirner tvrdi, da je moguće postići točnost 0,40%. U svojim kasnijim publikacijama on je tu metodu aplicirao na spojeve, koji sadrže sumpor⁵², dušik⁵³, a zatim na ugljen⁵⁴. U posljednjem slučaju uzimao je u obzir produkte izgaranja, budući da je ustanovio, da spojevi koji sadrže dušik daju različite produkte izgaranja. (Tako na pr. amini i amidi daju 26% dušika kao NO_2 i 74% kao N_2 , a nitrili, nitro i heterociklički spojevi daju 59% dušika kao NO_2 i 41% kao N_2). Upotrebišći ove empirijske odnose mogao je određivati kisik u gore spomenutim spojevima s točnošću od 0,2 do 0,3%.

Ova metoda izravnog određivanja kisika ima mnogo slabih strana, jer je trebalo vrlo točno odrediti sadržaj ugljika, vodika i kisika, ako je trebalo postići točnost 0,5%. Točno određivanje količine kisika, utrošenog za izgaranje određenog spoja, vezano je opet sa skupom i kompliciranom aparaturom. Ako su u nekom spoju bili prisutni sumpor i dušik, trebalo je za njih praviti i posebne analize.

Na sasvim drugoj bazi počiva metoda, što ju je predložio Mitscherlich⁸⁶: organski se spoj destruktivno klorira kod crvenog žara, pa se određuju produkti i to: CO_2 , CO i HCl . Modificirana metoda⁸⁷ sastoji se u raspadanju spoja nad K_2PtCl_6 u dušikovoj atmosferi. Metoda zahtijeva dugotrajan rad i ne daje osobito točne rezultate.

II. METODE KOJE BAZIRAJU NA POTPUNOJ REDUKCIJI ORGANSKOGA SPOJA

Kao reducent upotrebljava se metal ili vodik, ili se primjenjuje proces termičkog raspadanja i reduciranja ugljikom.

Reduciranje metalom, t. j. sa Mg^{17} više je historijskog značaja i može se primijeniti samo kod spojeva, koji sadrže ugljik, vodik i kisik, pri čemu se postižu slabi rezultati.

Ter Meulen⁷⁶ je godine 1922. prvi izradio metodu za određivanje kisika u organskim spojevima na osnovu hidrogeniranja. Princip je te metode⁸³ piroliza spoja kod visoke temperature u atmosferi vodika, poslije čega dolazi hidrogeniranje piroliznih produkata u prisutnosti Ni-katalizatora kod 300—400°C. Tako se sav kisik iz organskoga spoja pretvara u vodu, koju apsorbiramo i važemo. Bitni je dio aparature površina kod crackinga i katalizator za hidrogeniranje. Kod pirolize organskog spoja u plinovitoj fazi na cracking-površini dobivaju se CO_2 , CO , H_2O , CH_4 i drugi ugljikovodici, te ugljik, a u prisutnosti drugih elemenata u organskom spoju dobivamo i druge produkte. Kod dodira s katalizatorom u atmosferi vodika pretvaraju se ugljikovi oksidi u vodu i metan. Ter Meulen je u početku upotrebljavao kao katalizator nikalj, suspendiran na azbestu kod 350°C^{76, 77} (kod 100 mg tvari rezultati s točnošću do 0,5%), a kasnije je uveo katalizator za cracking⁷⁸ te je upotrebljavao platiniran azbest ili čist azbest⁷⁹.

Poslije objave ove metode publicirani su mnogi članci, koji uvode različna poboljšanja, modifikacije te metode za spojeve, koji sadrže dušik, sumpor i halogene. Došlo je i do polemike o primjenljivosti te metode^{7, 24, 81, 134} kao takve, te u vezi s analizom ugljena i njegovih produkata^{2, 7, 9, 13, 14, 24, 48, 81, 93, 109, 110, 111, 127}, a većina članaka bavila se određivanjem optimalnih uvjeta i izbora pogodnog katalizatora.

Različite modifikacije te metode odnose se uglavnom na:

a) različite površine za cracking i odgovarajuće temperature. Tako su upotrebljavali: Pt-azbest kod 1000°C^{78, 84, 109}, azbest kod 1000°C⁸³ ili kod crvenog žara⁸⁰, Pt-kvarc kod 750°C^{72, 102, 103, 104} ili 1000°C¹²⁶ ili kod crvenog žara², Pt-silika gel kod 900—950°C ili 950°C^{50, 91, 92, 93, 94}, kvarcovu vunu kod 1100°C¹⁵, Pt-kvarc i Ni-spiralu (na 1000°C odn. 650°C)¹²⁷, plavac i Ni-spiralu kod 650°C³⁰, Ni-mrežu kod 1000°C⁵⁵, Ni-spiralu kod 950°C⁶⁹ ili kod crvenog žara⁶⁴ te Ni-kromit kod 750°C^{33, 113} ili kod crvenog žara⁶⁶;

b) različite katalizatore za hidrogeniranje i temperature, kao što su: nikalj kod 350°C^{69, 80, 84, 109}, Ni-azbest kod 350°C^{76, 77, 78, 83}, Ni-plavac^{30, 43}, Ni-kromit kod 400°C^{33, 113} i 450°C⁶⁶ te Th-Ni-katalizator kod 300°C^{15, 126, 127}, 350°C^{2, 48, 50, 55, 82, 91, 92, 93, 94, 102, 103, 104}, 400°C^{63, 64, 65} ili 450°C⁷²;

c) upotrebljivost metoda u prisutnosti drugih elemenata osim ugljika, vodika i kisika, i to u prisutnosti dušika¹⁰³, sumpora⁶⁴, dušika i sumpora^{50, 63, 83, 91, 92, 93, 94, 104, 127}, sumpora i klora⁸², dušika, sumpora i halogena^{15, 33, 66, 78, 80, 84}, te aplikacija za analize ugljena i ulja^{2, 48, 50, 72, 91, 92, 93, 94, 109, 127}.

Bila je objavljena i kritička diskusija o čišćenju vodika kod ter Meulenove metode⁷⁰.

Glavno poboljšanje metode bilo je postignuto, kad su Russel i saradnici^{102, 103, 72, 104} predložili umjesto Ni-katalizatora nikalj-torij-katalizator. I ter Meulen⁸² je odmah spoznao prednost toga katalizatora, a kasnije su i drugi upotrebljavali gotovo jedino taj katalizator kod optimalne temperature od 350°C.

Ako su, uz ugljik vodik i kisik prisutni i drugi elementi, potrebno je te elemente vezati prije apsorpcije nastale vode. Spojevi, koji sadrže dušik, daju kod hidrogeniranja dušik i amonijak, koji se može vezati sa sumpornom kiselinom⁷⁸, CaO¹²⁶, ili se pak upotrebi kruti KOH¹⁰³, koji veže samo vodu, a ne veže amonijak. Kad organski spoj sadrži halogene, mogu se nastali halidi ukloniti otopinom AgNO₃⁷⁸, Ag₂SO₄³³, Ag₂SO₄ i sumpornom kiselinom⁷⁸, amonijakom¹⁵ ili pak CaO^{69, 127}. Kod upotrebe posljednjeg treba uzimati u obzir činjenicu, da se kod vezanja halida oslobađa dodatna voda, te je zbog toga posebno posebno određivati halogene. Najvažnije je vezanje sumpornih spojeva, jer je dovoljno samo jedno određivanje da se otruje katalizator⁴⁸. Za uklanjanje upotrebljavamo Ni-mrežu kod 600°C¹²⁷, nikalj u prahu kod 150°C⁷⁸ ili Ag-vunu¹⁵. Općenito uzevši, Th-Ni-katalizator je manje osjetljiv za otrovanje sumporom.

Nastalu vodu, koja je mjerilo za sadržaj kisika u određenom spoju, možemo odrediti gravimetrijski — vežući je na CaCl₂^{48, 78, 80, 102}, CaO¹²⁷, CaSO₄^{2, 33, 55, 64, 72}, LiOH¹²⁷, NaOH^{48, 103} ili Mg-perklorat⁶⁴ ili titrimetrijski. Titrimetrijsko određivanje vode osniva se na reakciji između vode i naitildiklorfosfin oksida⁶⁹ ili klorida cimetne kiseline^{65, 66}, pri čemu se određuje oslobođeni klorovodik.

Metoda, što ju je za određivanje kisika u asfaltu izradio Sadtler¹⁰⁵, razlikuje se od gornjih po tome, što se u atmosferi vodika reducira asfalt, i to u prisutnosti Fe-vune, koja veže i sumpor. Boswell¹¹ je pak predložio redukciju u atmosferi vodika nad ugljikom kod crvenog žara, ali rezultati nisu osobito točni, jer se određuju tri konačna produkta: H₂O, CO i CO₂.

Glavna je prednost određivanja kisika u organskim spojevima po metodi katalitičkog hidrogeniranja u tome, što se pritom izravno i nezavisno određuje kisik u organskim spojevima, pa tu ne treba poznavati sadržaj ugljika i vodika. Jedino kad su prisutni halogeni, potrebno je znati kolik im je sadržaj, no i to nije potrebno znati kod primjene svih metoda. Ter Meulenova metoda ne zadovoljava kod dušikovih spojeva, čak i onda, kad za vezivanje vode upotrebljavamo KOH, jer taj spoj ne veže svu vodu. Slabe su strane kod tih metoda i u kratkotrajnom djelovanju katalizatora (za cca 12 određivanja) i u komplikacijama, koje nastaju u prisutnosti drugih elemenata, osim ugljika, vodika i kisika. Katalizator se vrlo lako otruje sumporom i halogenima, pa treba često mijenjati katalizator. Osim toga dolazi kod većine spojeva do voluminoznog izlučivanja ugljika u cijevi i na cracking-katalizatoru, a i faktor za kisik (O : H₂O = 0,88) nije ugodan. Netočni rezultati dobiveni su kod polihidroksilnih spojeva i kod ugljena, gdje se dio kisika iz pepela hidrogenira u vodu. Uprkos mnogim usavršavanjima ta metoda nije prihvaćena kao opće primjenljiva, u prvom redu zbog osjetljivosti katalizatora.

Bilo je više pokušaja određivanja kisika u organskim spojevima s pomoću metode termičkog raspadanja i redukcije ugljikom, no tek je Schütze, god. 1939., nakon višegodišnjih pokušaja i istraživanja, objavio svoju semimikrometodu^{106, 107, 108}.

Princip te metode sastoji se u tome, što se organski spoj termički raspada u atmosferi dušika, te se produkti raspadanja vode preko ugljika kod 1000°C; tako se dobiva CO, koji oksidiramo sa J₂O₅ : 5 CO + J₂O₅ = 5 CO₂ + J₂. Kao konačni produkt možemo odrediti ili ugljičnu kiselinu ili jod. Analiza traje 1 sat, točnost je 0,2% ili bolja, ali u prvom redu kod spojeva, koji sadrže 12—34% kisika. Odmah poslije toga preradio je Zimmermann¹³⁵ tu metodu u mikrometodu, ali je dobivao dosta velike slijepe vrijednosti (eng. blank value, njem. Blindwert) — uglavnom zbog nepotpune eliminacije uzduha iz aparature kod unošenja primjerka u cijev.

Unterzaucher¹²⁵ je godine 1940. usavršio Zimmermannovu metodu i aparaturu, te nije dobivao tako velike slijepe vrijednosti. On je k tome ustanovio, da tempera-

tura od 1000°C, kojom su se služili Schütze i Zimmermann, nije dovoljna za kvantitativno pretvaranje CO u CO₂, pa se služio temperaturom od 1120°C. Ta se metoda, uz neke promjene, primjenjuje uglavnom i danas, jer daje dobre rezultate.

Bitni su dijelovi aparature:

- naprava za uklanjanje tragova kisika iz dušika (vezanje na bakar kod 500°C);
- kvarcova cijev za izgaranje s punjenjem ugljika dugim 12 cm, ugrijanim na 1120°C, i s priključkom na kružni sistem za eliminiranje uzduha iz aparature;
- apsorpcijska cijev sa granuliranim KOH za vezanje halogenih, sumpornih i dušikovih spojeva;
- jod pentoksid (Unterzaucher, koji upotrebljava J₂O₅ prekrizaliziran iz HNO₃, ustanovio je da se radi zapravo o HJ₃O₈) za oksidaciju CO, s plaštem vrela octene kiseline (118°C).
- apsorpcijska cijev s lužinom za apsorpiranje joda.

Postupak je ovaj: organski spoj vaporiziramo kod 950—1000°C i piroliziramo u atmosferi dušika; produkte pirolize vodimo preko ugljena kod temperature od 1120°C, pri čemu se kisik kvantitativno pretvori u CO, koji nadalje oksidiramo sa J₂O₅ u CO₂; kod te reakcije oslobađa se jod, koji apsorbiramo u lužini i odredimo po Leipertovu⁶⁸ i Vieböck-Brecherovu¹³² postupku. 1 ml 0,02 n tiosulfata odgovara 0,1333 mg kisika, a to je vrlo ugodan faktor, tako da možemo određivati i vrlo male količine kisika.

Kasnije je Unterzaucher izradio na toj osnovi i metodu za određivanje ugljika i vodika u organskim spojevima^{128, 129}.

I drugi su autori ustanovili, da Schütze-Unterzaucherova metoda zadovoljava^{3, 8, 19, 20, 22, 34, 41, 61, 62, 75, 100, 133}. Neki su je primijenili za analize ugljena^{20, 115}, produkata nafte^{22, 28, 34}, kaučuka i polimera¹³³, ali su se borili s poteškoćama zbog više ili manje promjenljivih slijepih vrijednosti, premda sam Unterzaucher tvrdi, da tih poteškoća nema^{125, 130, 131}. Objavljeno je i više različitih konstrukcija aparatura^{3, 4, 16, 20, 28, 34, 41, 44, 45, 60, 62, 75, 119, 133, 136}. Pregled tih metoda daje nam tablica I.

Istraživanja različitih autora pokazala su različite uzroke slijepih vrijednosti. Aluisse³ je ustanovio, da je važna kakvoća ugljika, koji se upotrebljava za redukciju, jer ugljici s jakim sadržajem pepela daju kod određivanja kisika velike slijepe vrijednosti i promjenljive rezultate; Otting⁹⁵ pak tvrdi, da je uzrok prije svega primjesa željeza u ugljiku. Nadalje je ustanovljeno, da dobivamo preniske vrijednosti, ako J₂O₅ sadrži vlagu⁹⁸, te da različiti uzorci J₂O₅ imaju različitu aktivnost⁴⁶. Kirsten⁵⁸ je nadalje ustanovio, da je izvor stalnoj slijepoj vrijednosti u reakciji između kvarca i ugljika, koji se taloži na stijene kvarčeve cijevi. Ovo potvrđuje i istraživanja drugih istraživača^{20, 47}. Grube i Spiedel⁴⁰ su upozorili, da su reakcijski produkti između kvarca i ugljika kod 1200°C: SiO, CO SiC, a Lundquist⁷¹ upozoruje na činjenicu, da je reakcija između kvarca i ugljika ispod 1200°C moguća. Zbog toga je Unterzaucher¹²⁹ predložio ispiranje kvarčeve cijevi prije upotrebe sa HF, da se na taj način ukloni porozni površinski sloj i da se tako donekle spriječi dobivanje slijepe vrijednosti; drugi pak predlažu^{20, 59} da se unutarnje stijene kvarčeve cijevi oblože ugljikom. Unterzaucher nadalje tvrdi¹²⁹, da grijanje cijevi preko 1120°C uzrokuje devitrifikaciju i velike slijepe vrijednosti. Gouverneur³⁴ je istraživanjem ustanovio, da slijepoj vrijednosti pridonosi i kisik, koji je vezan za ugljik i koji se polako — vjerojatno zbog djelovanja piroliznih plinova — oslobađa. Kirsten⁶⁰ tvrdi, međutim, da je različite slijepe vrijednosti dobivao već prema tome, da li je upotrebljavao ugljik u prahu ili u kuglicama. Neki autori drže, da se tragovi kisika ne uklanjaju potpuno iz dušika, kad se upotrebljava bakar, pa stoga primjenjuju druge načine^{8, 20}, ili umjesto dušika upotrebljavaju helij¹³³. I vodik bi mogao prouzročiti pojavu slijepih vrijednosti^{59, 133}, jer se pokazalo, da vodik polako reagira sa J₂O₅^{16, 28, 34, 44, 45} (već Graham i Winmill⁹⁵, koji su određivali CO u smjesi s drugim plinovima, ustanovili su, da vodik i J₂O₅ reagiraju kod temperature iznad 135°C, a ako je u smjesi još CO, već kod temperature ispod 100°C). Negativni utjecaj vodika pokušali su stručnjaci ukloniti na više načina:

- vodik se uklanja is plinovite smjese selektivno, s pomoću difuzije, kroz ugrijanu Pd-cijev¹⁶;
- umjesto J₂O₅ upotrebljava se za oksidaciju CO: hopkalit¹¹⁵, HgO²⁰ ili CuO⁴⁵;
- kao konačni produkt određuje se CO₂, a ne jod.

TABELA I.

God.	Autor	Metoda	Temperat. ugljena °C	Upotrebljena atmosfera	Određivanje produkata	Prisutni elementi ili aplikacija	Napomene
1939.	Schütze ^{106, 107, 108}	semimikro	1000	dušik	CO ₂ gravimetrijski	C, H, O, N, S, halogeni	Dobri rezultati kod spojeva sa 13—34% kisika
1939.	Zimmermann ¹³⁵	mikro	1000	dušik	CO ₂ gravim.	C, H, O, N, S, halogeni	Velike slijepe vrijednosti, cca 100 γ CO ₂
1940.	Unterzaucher ^{125, 129, 130, 131}	mikro	1120	dušik	J ₂ volumetr.	C, H, O, N, S, halogeni	Uvodi kružni sistem
1946.	Koršun ^{61, 62}	mikro	1150	dušik	J ₂ volum. ili CO ₂ gravim.	—	
1947.	Spooner ¹¹⁵	makro	1200	dušik	CO ₂ gravim. ili volumetr.	ugljen	CO oksidira u CO ₂ hopkalitom
1947.	Aluise et al. ³	mikro	1150	dušik	J ₂ volumetr.	C, H, O, N, S, halogeni	
1948.	Walton et al. ¹³³	mikro	1120	helium	CO određuje apsorpc. gelom	kaučuk, polimere	Za spojeve sa 0,01—6% kisika
1949.	Dinerstein, Plipp ²²	semimikro	1120	dušik	J ₂ volumetr.	naftini produkti	Dobri rezultati još kod sadržaja 0,15% kisika
1949.	Berret, Poirier ⁸	semimikro	1100	dušik	CO ₂ gravimetr.	S, H, O, N, S, halogeni	
1950.	Deinum, Schouten ²⁰	semimikro	1050—1100	dušik	CO ₂ volumetr.	C, H, O, N, ugljen	CO oksidira u CO ₂ sa HgO
1950.	Renard, Jadot ¹⁰⁰	mikro	1150	dušik	J ₂ volumetr.	C, H, O, N	
1950.	Maylott, Lewis ⁷⁵	mikro	1150	dušik	J ₂ volumetr.	C, H, O, N, S, halogeni	Predlogom, hlađenom tekućim dušikom, uklanja sumporne spojeve
1950.	Harris et al. ⁴¹	makro	1100—1150	helium	CO s pomoću termoprovod.	C, H, O	H ₂ uklanja difuzijom kroz Pd-cijev (450°C)
1951.	Campanile et al. ¹⁶	semimikro	1120	dušik	J ₂ volumetr.	C, H, O, N, S, halogeni	H ₂ uklanja difuzijom kroz Pd-cijev (350°C)
1951.	Holowchak, Wear ⁴⁵	mikro, semimikro, makro	1150	dušik	CO ₂ manometr.	C, H, O, N	CO oksidira u CO ₂ s pomoću CuO kod 300°C
1951.	Dundy, Stehr ²⁸	semimikro makro	1125	dušik	CO ₂ gravimetr.	C, H, O, N, S, halog., naft. prod.	
1951.	Gouverneur et al. ³⁴	semimikro makro	1110	dušik	CO ₂ gravimetr.	C, H, O, N, S, halogeni ulja	Upotrebljava dvostruku aparaturu
1953.	Hinkel, Raymond ⁴⁴	semimikro	1120	dušik	CO ₂ volumetr.	C, H, O, N, S, halogeni	Dobri rezultati kod spojeva s 0,05—50% kisika

Schütze-Unterzaucherova metoda doživjela je niz modifikacija, koje su uglavnom nastale iz potrebe eliminacije gore spomenutih faktora; te se modifikacije odnose i na različito određivanje CO u konačnoj fazi. Tu treba istaknuti ove postupke:

a) CO oksidiramo sa J_2O_5 i određujemo:

- 1) jod volumetrijski^{3, 16, 22, 61, 62, 100, 125, 130, 131} ili
- 2) CO_2 : gravimetrijski^{8, 28, 34, 61, 62, 106, 107, 108, 115, 135}
volumetrijski^{20, 44, 115}
manometrijski⁴⁵

b) CO određujemo kolorimetrijski s apsorpcijskim gelom¹³³ po Shepherdovoj metodi¹¹²;

c) CO određujemo u smjesi s helijem s pomoću termovodljivosti⁴¹.

c) CO određujemo u smjesi s helijem s pomoću termovodljivosti⁴¹.

Jones⁴⁹ napominje, da su za određivanje malih količina kisika u organskim spojevima primjenjive samo četiri modifikacije Schütze-Unterzaucherove metode, i to modifikacije, kod kojih se primjenjuje manometrijsko⁴⁵, volumetrijsko⁴⁴ ili gravimetrijsko²⁸ određivanje CO_2 , ili pak originalna Unterzaucherova metoda, uz prethodno selektivno uklanjanje vodika¹⁶.

Negativan utjecaj drugih elemenata, osobito sumpora, može se najbolje eliminirati tako, da u aparaturu umetnemo posudu hladenu tekućim dušikom, jer se — kao što je ustanovio Maylott⁷⁵ — kod pirolize sumpornih spojeva dobiva H_2S , CS_2 i COS , koji iz J_2O_5 oslobađaju jod. Najviše smeta prisutnost fluora i fosfora, pa u tim slučajevima ne možemo dobiti točne rezultate.

Sumirajući sve što je izneseno, možemo kazati, da su slabe strane Schütze-Unterzaucherove metode: visoka temperatura i utjecaj vodika na J_2O_5 (koji možemo i spriječiti), te slabi rezultati, kad su prisutni fluor i fosfor. Ta metoda ima ipak mnogo dobrih strana: prije svega, faktor za kisik vrlo je ugodan, a negativni utjecaj sumpora, dušika i halogena lakše je eliminirati, nego kod metode hidrogeniranja; osim toga, i aparatura je dosta jednostavna, a rezultati zadovoljavaju. Schütze-Unterzaucherova metoda prešla je eksperimentalni stadij, te se sve više i više primjenjuje. Možemo stoga kazati, da ona predstavlja jedan od najvećih uspjeha u analitičkoj kemiji u posljednje vrijeme.

Zbog potpunosti naveo bih još neke metode, koje baziraju na sasvim drugim principima. Za semikvantitativno određivanje kisika u organskim spojevima upotrebljava Taylor¹²³ spektrograf masa, kojim analizira plinove, što nastaju kod izgaranja. Grosse i Kirshenbaum^{36, 37, 38, 39, 56, 57} služe se elementarnom izotopnom analizom: poznatu količinu određenog spoja ekvilibriraju s poznatim volumenom kisika, koji sadrži poznatu količinu O^{18} . Poslije ekvilibriranja određuju suvišak O^{18} . Pogreška je 3% s obzirom na sadržaj kisika. Ta je metoda primijenjena i za analizu fluorovih spojeva⁵⁶, kod kojih ne možemo primijeniti ter Meulenovu ili Schütze-Unterzaucherovu metodu. Osim toga, izotopna metoda ne traži potpuno raspadanje supstance; ona zahtijeva jedino potpunu izotopnu razmjenu između svih atoma kisika prisutnih u sistemu.

LITERATURA

1. B. N. Afanasjev, *Bul. Chim. Soc. Române Chim.* **38** (1935-6) 77.
2. B. N. Afanasjev, *Zavodskaja Lab.* **6** (1937) 551.
3. V. A. Aluise, R. T. Hall, F. C. Staats i W. W. Becker, *Anal. Chem.* **19** (1947) 347.
4. V. A. Aluise, *Anal. Chem.* **21** (1949) 746.
5. E. H. von Baumhauer, *Ann.* **90** (1854) 228.
6. E. H. von Baumhauer, *Z. anal. Chem.* **5** (1866) 141.
7. F. van Beek i S. de Waard, *Brennstoff-Chem.* **12** (1931) 402.
8. R. Berret i P. Poirier, *Bull. soc. chim. France* (1949) D 539.
9. C. Blacher, *Feuerungstechnik* **13** (1925) 69, 84, 95, 126, 148.
10. C. Blacher, *Feuerungstechnik* **26** (1938) 178.
11. M. C. Boswell, *J. Am. Chem. Soc.* **35** (1913) 284.

20. H. W. Deinum i A. Schouten, *Anal. Chim. Acta* **4** (1950) 286.
12. M. C. Boswell, *J. Am. Chem. Soc.* **36** (1914) 127.
13. G. A. Brender á Brandis, *Het Gas* **52** (1932) 57.
14. G. A. Brender á Brandis, *Z. Österr. Ver. Gas-Wasserfach.* **74** (1934) 181.
15. K. Bürger, *Chem. Fabrik* (1940) 305.
16. V. A. Campanile, J. H. Badley, E. D. Peters, E. J. Agazzi i F. R. Brooks, *Anal. Chem.* **23** (1951) 1421.
17. H. Cretier, *Z. anal. Chem.* **13** (1874) 1.
18. R. M. Dee, *The Hormone* **15** (1942) 40.
19. P. N. Degens i J. D. Kommer, *N. V. Bataafsche Petroleum Maatschappij Laboratorium*, Amsterdam, Rept. 11.746, 1947.
20. H. W. Deinum i A. Schouten, *Anal. Chim. Acta* **4** (1950) 286.
21. M. Dennstedt, *Die Entwicklung der organischen Elementaranalyse, Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge* **4** (1899) 90.
22. R. A. Dinerstein i R. W. Klipp, *Anal. Chem.* **21** (1949) 545.
23. M. Dolch, *Proc. Intern. Conference Bituminous Coal*, (1929) 425.
24. M. Dolch i H. Will, *Brennstoff-Chem.* **12** (1931) 141.
25. M. Dolch i H. Will, *Brennstoff-Chem.* **12** (1931) 166.
26. I. Dory i A. Messmer, *Magyar Kém. Lapja* **6** (1951) 66.
27. W. A. Dumke, *Quart. Colo. School Mines* **26** (1931) 5.
28. M. Dundy i E. Stehr, *Anal. Chem.* **23** (1951) 1408.
29. P. J. Elving i W. B. Ligett, *Chem. Revs.* **34** (1944) 129.
30. J. Gauthier, *Bull. soc. chim. France* **2** (1935) 322.
31. J. L. Gay-Lussac i L. J. Thenard, *Ann. chim.* **79** (1811) 60.
32. G. Glockler i L. D. Roberts, *J. Am. Chem. Soc.* **50** (1928) 828.
33. P. Goodloe i J. C. W. Frazer, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.* **9** (1937) 223.
34. P. Gouverneur, M. A. Schreuders i P. N. Degens, *Anal. Chim. Acta* **5** (1951) 293.
35. J. I. Graham i T. F. Winmill, *J. Chem. Soc.* **105** (1914) 1996.
36. A. V. Grosse, S. G. Hindin i A. D. Kirschenbaum, *J. Am. Chem. Soc.* **68** (1946) 2119.
37. A. V. Grosse, S. G. Hindin i A. D. Kirschenbaum, *Science* **105** (1947) 101.
38. A. V. Grose, S. G. Hindin i A. D. Kirschenbaum, *Anal. Chem.* **21** (1949) 386.
39. A. V. Grosse, i A. D. Kirschenbaum, *Anal. Chem.* **24** (1952) 584.
40. G. Grube i H. Spiedel, *Z. Elektrochem.* **53** (1949) 339.
41. C. C. Harris, D. M. Smith i J. Mitchell, *Anal. Chem.* **22** (1950) 1297.
42. S. Hellman, *Feuerungstechnik* **21** (1933) 136.
43. H. Hennig, *Chem. Fabrik* (1936) 239.
44. R. D. Hinkel i R. Raymond, *Anal. Chem.* **25** (1953) 470.
45. J. Holowchak i G. E. C. Wear, *Anal. Chem.* **23** (1951) 1404.
46. E. W. D. Huffman, *Anal. Chem.* **23** (1951) 531.
47. R. Iley i H. L. Riley, *J. Chem. Soc.* (1948) 1362.
48. T. Inaba i Y. Abe, *J. Soc. Chem. Ind., Japan* **39** (1936) 91.
49. W. H. Jones, *Anal. Chem.* **25** (1953) 1449.
50. T. Kimoto, K. Morikawa i R. Abe, *Bull. Chem. Soc. Japan* **16** (1941) 324.
51. W. R. Kirner, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.* **6** (1934) 358.
52. W. R. Kirner, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.* **7** (1935) 363.
53. W. R. Kirner, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.* **7** (1935) 366.
54. W. R. Kirner, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.* **8** (1936) 57.

55. W. R. Kirner, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.* **9** (1937) 535.
56. A. D. Kirschenbaum, A. G. Streng i A. V. Grosse, *Anal. Chem.* **24** (1952) 1361.
57. A. D. Kirschenbaum i A. G. Streng, *Anal. Chem.* **25** (1953) 638.
58. W. Kirsten, *Mikrochemie* **34** (1949) 151.
59. W. Kirsten, *Mikrochemie* **36/37** (1951) 609.
60. W. Kirsten, *Anal. Chem.* **25** (1953) 74.
61. M. O. Koršun, *Zavodskaja Lab.* **10** (1941) 241.
62. M. O. Koršun i N. E. Gellmann, *Zavodskaja Lab.* **12** (1946) 500.
63. A. Lacourt, *Bull. soc. chim. Belg.* **43** (1934) 78.
64. A. Lacourt, *Compt. rend.* **203** (1936) 1367.
65. A. Lacourt, *Compt. rend.* **205** (1937) 280.
66. A. Lacourt, *Bull. Soc. chim. Belg.* **46** (1937) 428.
67. A. Ladenburg, *Ann.* **135** (1865) 1.
68. T. Leipert, *Mikrochemie*, Pregl-Festschrift (1929) 266.
69. J. Lindner i W. Wirth, *Ber.* **70B** (1937) 1025.
70. J. Lindner i H. Eickhoff, *Mikrochemie* **30** (1942) 165.
71. D. Lundquist, *Acta Chem. Scand.* **2** (1948) 177.
72. M. E. Marks, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.* **7** (1935) 102.
73. F. Martin, *Ann. chim. anal.* **28** (1946) 185.
74. E. J. Maumene, *Compt. rend.* **55** (1862) 432.
75. A. O. Maylott i J. B. Lewis, *Anal. Chem.* **22** (1950) 1051.
76. H. ter Meulen, *Chem. Weekblad* **19** (1922) 191.
77. H. ter Meulen, *Rec. trav. chim.* **41** (1922) 509.
78. H. ter Meulen, *Rec. trav. chim.* **43** (1924) 899.
79. H. ter Meulen, *Chem. Weekblad* **23** (1926) 348.
80. H. ter Meulen, *Bull. Soc. chim. France* (4) **49** (1931) 1097.
81. H. ter Meulen, *Brennstoff-Chem.* **12** (1931) 401.
82. H. ter Meulen, *Rec. trav. chim.* **53** (1934) 118.
83. H. ter Meulen i J. Heslinga, *Neue Methoden der organisch-chemischen Analyse*, Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig, 1927.
84. H. ter Meulen, H. J. Ravenswaag i J. R. G. de Veer, *Chem. Weekblad* **27** (1930) 18.
85. H. Meyer, *Analyse und Konstitutionsermittlung organischer Verbindungen*, 6. Aufl., Julius Springer, Wien, 1938.
86. A. Mitscherlich, *Z. anal. Chem.* **6** (1867) 136.
87. A. Mitscherlich, *Ber.* **1** (1868) 45.
88. A. Mitscherlich, *Ber.* **6** (1873) 1000.
89. A. Mitscherlich, *Ber.* **7** (1874) 1527.
90. A. Mitscherlich, *Z. anal. Chem.* **15** (1876) 371.
91. K. Morikawa, T. Kimoto i A. Abe, *Bull. Chem. Soc. Japan* **16** (1941) 1.
92. K. Morikawa, T. Kimoto, i R. Abe, *Bull. Chem. Soc. Japan* **16** (1941) 33.
93. K. Morikawa, T. Kimoto i A. Abe, *Bull. Chem. Soc. Japan* **16** (1941) 229.
94. K. Morikawa, T. Kimoto i R. Abe, *J. Chem. Soc. Japan* **62** (1941) 1001.
95. W. Otting, *Mikrochemie* **38** (1951) 551.
69. J. Persoz, *Ann. chim. phys.* **75** (1840) 5.
97. I. K. Phelps, *Am. J. Sci.* **154** (1897) 379.
98. H. A. J. Pieters, *Chem. Weekblad* **43** (1947) 455.
99. Porret, *Schweigg. Journal* **17** 297; cit. iz ref. 21.
100. M. Renard i J. Jadot, *Mededeel. Vlaam. Chem. Ver.* **12** (1950) 43.

101. Round Table Discussion, *Anal. Chem.* **23** (1951) 530.
102. W. W. Russell i J. W. Fulton, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.* **5** (1933) 384.
103. W. W. Russell i M. E. Marks, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.* **6** (1934) 381.
104. W. W. Russell i M. E. Marks, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.* **8** (1936) 453.
105. S. P. Sadtler, *Orig. Com. 8 Int. Congr. Appl. Chem.* **25** (1912) 729.
106. M. Schütze, *Naturwissenschaften* **27** (1939) 822.
107. M. Schütze, *Z. anal. Chem.* **118** (1939) 241.
108. M. Schütze, *Z. anal. Chem.* **118** (1939) 245.
109. F. Schuster, *Gas u. Wasserfach* **73** (1930) 549.
110. F. Schuster, *Brennstoff-Chem.* **12** (1931) 403.
111. F. Schuster, *Het Gas* **52** (1932) 56.
112. M. Shepherd, *Anal. Chem.* **19** (1947) 77.
113. R. L. Shriner, *Quantitative Analysis of Organic Compounds*, 2nd edition, Urbana, Illinois, 1941.
114. M. S. Skanavi-Grigorjeva, *Uspehi Him.* **7** (1938) 713.
115. C. E. Spooner, *Fuel in Science and Practice*, vol. 26, No. 1—15 (1947).
116. C. E. Spooner, *Metallurgia* **37** (1948) 157.
117. V. Stanek i T. Nemes, *Chem. Ztg.* **56** (1923) 285.
118. V. Stanek i T. Nemes, *Z. anal. Chem.* **95** (1933) 244.
119. AlSteyermark, M. J. McNally, W. A. Wiseman, R. Nivens i F. P. Biava, *Anal. Chem.* **24** (1952) 589.
120. A. Stock, H. Lux i J. W. R. Rayner, *Z. anorg. algem. Chem.* **195** (1931) 158.
121. R. Strebinger, *Z. anal. Chem.* **58** (1919) 97.
122. A. Stromeyer, *Ann.* **117** (1861) 247.
123. R. C. Taylor, R. A. Brown, W. S. Young i C. E. Headington, *Anal. Chem.* **20** (1948) 396.
124. W. Trautmann, *Z. physik. chem. Unterricht* **53** (1940) 142.
125. J. Unterzaucher, *Ber.* **73B** (1940) 391.
126. J. Unterzaucher i K. Bürger, *Ber* **70B** (1937) 1392.
127. J. Unterzaucher, i K. Bürger, *Ber.* **71B** (1938) 429.
128. J. Unterzaucher, *Chem. Ing. Techn.* **22** (1950) 39.
129. J. Unterzaucher, *Mikrochemie* **36/37** (1951) 706.
130. J. Unterzaucher, *Analyst* **77** (1952) 584.
131. J. Unterzaucher, *Bull. Soc. chim. France* **20** (1953) C 71.
132. F. Vieböck i C. Brecher, *Pharmaz. Monatssh.* **10** (1929) 191.
133. W. W. Walton, F. W. McCulloch i W. H. Smith, *J. Research Natl. Bur. Standards* **40** (1948) 443.
134. H. Will, *Brennstoff-Chem.* **12** (1931) 423.
135. W. Zimmermann, *Z. anal. Chem.* **118** (1939) 258.
136. W. Zimmermann, *Reichsamt Wirtschafts-ausbau chem. Ber. Prüf. Nr. 15* (P 13-52012); *Chem. Abstracts* **41** (1947) 3705.