

Beiträge zur C-H-Bestimmung nach Pregl.

Von **Franz Hernler**.

Aus dem Chemischen Institut der Universität Innsbruck.

(Eingelangt am 15. April 1930.)

Bei jahrelangem mikroanalytischen Betrieb in Innsbruck — der Stätte, an der F. PREGL seine Methoden geschaffen hat — habe ich Erfahrungen gesammelt, von denen ich glaube, daß sie vielleicht Kollegen, die Mikroverbrennungen durchführen, interessieren werden. Ich will gleich vorausschicken, daß die Mikroanalytik im allgemeinen zufriedenstellend funktionierte und daß wir von den in der heißen Jahreszeit von Fachgenossen manchmal beobachteten zu hohen Wasserstoffwerten dank der günstigen Nordlage unserer mikroanalytischen Abteilung verschont blieben. Um so mehr mußte es befremden, daß die Kohlenstoffwerte zeitweise nicht derart befriedigten, wie man es nach der ganzen Anlage unserer Mikroanalytik (Beheizung des Waagenzimmers elektrisch mit Thermostatregulator auf $22,5^{\circ}\text{C}$ [$\pm 0,5^{\circ}$], „chemische Asepsis“, strenge Nullpunktkontrolle beim Wägen usw.) erwarten durfte. Nach längeren Perioden ganz einwandfreien Funktionierens traten plötzlich, und zwar nicht nur bei mir, sondern auch bei den anderen Mikroanalytikern des Institutes, Kohlenstoffwerte auf, die auch bei Testobjekten oder im Blindversuch sämtliche um 0,2 bis 0,5 % die Theorie überstiegen. Das Nächstliegende, die Luft und den Sauerstoff auf einen Kohlenstoffgehalt zu prüfen, erwies sich als vergeblich. Diesbezüglich haben ja in letzter Zeit BÖCK und BEAUCOURT¹⁾ die Vorverbrennung der Gase empfohlen, wobei sie allerdings die Blindwerte gravimetrisch ermitteln. Dieses Verfahren scheint mir nicht nur wegen der geringen Kohlensäuremengen, die dabei zur Wägung kommen, unzweckmäßig, sondern auch deshalb,

¹⁾ BÖCK und BEAUCOURT, Mikrochemie, VI, 133 (1928).

weil dabei Fehler beim Wägen, die eventuell durch den Feuchtigkeitsgrad der Luft bedingt werden — darauf will ich sofort näher eingehen — nicht erfaßt werden können. Daher legte ich meinen Untersuchungen die titrimetrische Bestimmung der Kohlensäure zugrunde. Außerdem ist bei einer wirklich exakten Ermittlung des Kohlenstoffgehaltes der Luft auch noch erforderlich, daß man sich davor sichert, daß nicht etwa Kohlendioxyd der Rohrfüllung entstammt²⁾. In Berücksichtigung dieser Tatsachen bestimmte ich den Kohlenstoffgehalt von Luft und Sauerstoff bei Füllung des Rohres lediglich mit zwei Platinnetzrollen titrimetrisch durch Auffangen der Kohlensäure in überschüssiger n/10-Barytlauge und Zurücktitrieren des Laugenüberschusses mit n/10-Salzsäure, Phenolphthalein als Indikator³⁾, unter Benutzung von geeichten und überprüften Büretten, die die Schätzung von Tausendstel Kubikzentimeter erlaubten. Die Versuche wurden als Dauerversuche über 12 bis 14 Stunden angestellt und ergaben sowohl bei Luft wie auch bei Sauerstoff (Bombensauerstoff aus flüssiger Luft) und einer Stromgeschwindigkeit von 4 ccm in der Minute Werte, die sich zwischen 0,002 bis 0,003 mg Kohlenstoff pro Stunde bewegten. Bei Vorverbrennung der Gase durch glühendes Kupferoxyd sanken sie unter 0,001 mg Kohlenstoff pro Stunde herunter. Die Auswertung dieser Zahlen für die am hiesigen Institut üblichen Verbrennungszeiten und Gasmengen sowie Einwaagen zwischen 3 bis 5 mg ergab, daß sich diese Fehlerquelle lediglich in den Hundertstelprozenten auswirken kann. Der Befund blieb der gleiche, als ich an Stelle der Platinkontakte die normale Rohrfüllung nach PREGL verwendete. Damit war also keine Erklärung für die serienweise um einige Zehntelprocente zu hoch auftretenden Kohlenstoffwerte gegeben.

Bei dieser Sachlage machte mich der Vorstand unseres Institutes Prof. PHILIPPI darauf aufmerksam, der Mikroanalytiker des organisch-chemischen Institutes der Technischen Hochschule in Zürich Dr. MAX FURTER habe ihm mitgeteilt, daß nach seinen Erfahrungen der Feuchtigkeitsgehalt der Luft im Waagenzimmer

²⁾ LINDNER, Fehlerquellen i. d. org. Elementaranalyse, B. 59, 2561, 2806 (1926), B. 60, 124 (1927).

³⁾ LINDNER, Ztschr. analyt. Chem., 66, 305 (1925), 72, 135 (1927); LINDNER und HERNLER, Ztschr. f. angew. Chemie, 40, 462 (1927).

eine große Rolle spielen. Am günstigsten sei ein Feuchtigkeitsgehalt von 60 bis 70%; bei extrem tiefen oder hohen Werten ließen sich keine genauen Mikroanalysen ausführen. Die sofort bei der gerade vorliegenden Serie von zu hohen Kohlenstoffwerten angestellte Messung ergab, daß sich bei unserem elektrisch beheizten Waagenzimmer, wohl auch infolge des in Innsbruck häufig herrschenden trockenen Wetters, nur ein Feuchtigkeitsgehalt von etwa 45% vorfand. Bei einer Korrektur des Feuchtigkeitsgrades auf 60 bis 70% durch Aufstellen eines Wasserbehälters am elektrischen Ofen ergab sich sofort ein überaus genaues Stimmen aller Analysen. Die erste Serie von 16 Analysen ergab nunmehr als größten Fehler $C = +0,12\%$ bei vorverbrannten Gasen, und $+0,15\%$ bei nicht vorverbrannten Gasen, im Durchschnitt den Fehler $C = +0,06\%$. Die entsprechenden Wasserstoffwerte zeigten als größte Abweichung $+0,10\%$, im Durchschnitt der Serie $+0,02\%$.

Ich glaube also, daß der meines Wissens erstmalig von M. FURTER beobachtete Einfluß des Luftfeuchtigkeitsgehaltes eine besondere Beachtung bei Mikroverbrennungen verdient.

In letzter Zeit wurde in unserem Laboratorium der in PREGL's „Quantitative organische Mikroanalyse“, 3. Aufl., S. 48, erwähnte Natronasbest von MERCK (entsprechend dem amerikanischen Ascarite) eingeführt. Wir verwenden ihn nicht mit Natronkalk vermischt, sondern rein, da wir auf den großen Vorzug seiner geringen Wasserdampfspannung und großen Absorptionsfähigkeit nicht verzichten wollen. Da er aber leicht zerfließlich ist, empfiehlt es sich, das Trockensystem folgendermaßen zu beschicken: Blasenähler, Natronkalk, Chlorkalzium, Natronasbest, Chlorkalzium, welches letzteres selbstverständlich vollständig entwässert ist. Die beiden letzteren sind in einem besonderen U-Röhrchen untergebracht. Unter diesen Bedingungen hat sich der Natronasbest sehr gut bewährt.

Schließlich sei erwähnt, daß ich in Anlehnung an die auch von B. FLASCHENTRÄGER⁴⁾ gegebene Anregung die Absorptionsröhrchen nicht kühle und nur an den Enden mit Rehleder abwische. Ich gehe sogar einen Schritt weiter und verschließe die Röhrchen im Ruhezustand nicht mit Schlauch- oder Schliffkappen, sondern be-

⁴⁾ Ztschr. f. angew. Chemie, 39, 720 (1926).

wahre sie in langen Wägegläschen mit guten, aber nicht gefetteten Schliffen zum Schutze gegen Staub und Feuchtigkeit auf (siehe auch DUBSKY in HOUBEN, Methoden d. org. Chem., 3. Aufl., S. 154). Die Gewichtsänderung des Natronasbeströhrchens betrug dabei z. B. innerhalb acht Tagen nur 0,048 mg. Alle Apparate fasse ich nie mit der bloßen Hand, sondern stets nur mit Rehllederhandschuhen an.

Zum Schlusse möchte ich noch anführen, daß uns die Firma Wagner u. Munz, München, Karlstraße 43, schon vor längerer Zeit ein Muster vom Analysenschlauch „Durfix“ zur Verfügung gestellt hat, um es für Zwecke der Mikroanalyse zu versuchen. Der graue, sehr kompakte Schlauch, der in seinen Dimensionen den Absorptionsröhrchen recht gut angepaßt ist, hat sich sehr gut bewährt.
