

**451. Josef Lindner: Fehlerquellen in der organischen Elementaranalyse, II.: Das Verbrennungsrohr.**

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Innsbruck.]

(Eingegangen am 16. Oktober 1926.)

In der ersten Abhandlung<sup>1)</sup> über Fehlerquellen wurden einige Wirkungen des Bleisuperoxyds behandelt, die die Kohlenstoff-Werte in der Elementaranalyse beeinflussen. Die weitere Verfolgung der Frage, in gleicher Weise auf die Ursachen gerichtet, die die Genauigkeit der Kohlenstoff-Werte beeinträchtigen, hat mehrere ähnliche Erscheinungen kennen gelehrt, die zum Teil auch von praktischem Interesse sein werden. Es sollen hier einige Einflüsse Erwähnung finden, deren Grund in der Verbrennungsröhre, in der Rohrfüllung und in der Art der Heizung gelegen ist. Den Ausgang nahm die Untersuchung von der Feststellung, daß aus den praktisch verwendeten Verbrennungsröhren<sup>2)</sup>, die eine Füllung von Silberpressen, sehr wenig Asbest und hauptsächlich von drahtförmigem, mit Bleichromat überzogenem Kupferoxyd<sup>3)</sup> enthielten, ein absolut kohlen säure-freier Luftstrom beim Erhitzen schlechterdings nicht zu erhalten war. Die Auffindung der Kohlen säure-Quelle schien von Interesse, obgleich es sich um geringe, nach der üblichen Beurteilung belanglose Mengen handelte.

Die zur Untersuchung erforderlichen Kohlen säure-Bestimmungen wurden ebenso wie in der ersten Arbeit über Fehlerquellen vorgenommen.

**A. Über Hartglas-Röhren. (Nebenwirkung der Heizung.)**

Zur Ermittlung der Kohlen säure- oder Kohlenstoff-Quelle war geplant, von den einfachsten Verhältnissen ausgehend, alle Materialien zu prüfen. Die Versuche stießen schon am ersten Anfang auf Schwierigkeiten und zwangen zur Annahme, daß ein Luftstrom selbst aus einer leeren Glasröhre bei hoher Temperatur geringe Kohlen säure-Spuren aufnehmen könne, sei es daß die Glasmasse geringe Reste von Carbonat enthalte oder vermöge ihrer alkalischen Bestandteile Kohlen säure-Spuren aus den Flammgasen aufnehme und diffundieren lasse.

Ein Makro-Verbrennungsrohr wurde in der Mitte mit einer U-förmigen Einsenkung versehen, in die feuchter Natronkalk gebracht wurde. In den geraden Schenkel auf der Seite des Luft-Zutrittes wurde eine oxydierte Kupfer-Drahtnetzrolle gegeben und mit einem Preglschen Langbrenner erhitzt, der andere Schenkel enthielt ein eingerolltes Platinblech. An der zweiten Öffnung der Röhre wurde die Vorlage mit Barytlauge angebracht. Der Luftstrom mußte in den zweiten Schenkel frei von Kohlen säure und von Kohlenstoffverbindungen eintreten, und er trat auch vollständig kohlen säure-frei aus der Röhre aus, solange der Schenkel mit dem Platinblech nicht erhitzt wurde. Wurde aber dieser Schenkel ebenfalls erhitzt, so kamen meist geringe Kohlen säure-Mengen zum Vorschein. Reinigen der ganzen Röhre mit heißer Chrom-schwefelsäure, Ausglühen bis zu den Öffnungen, Erhitzen des Natronkalks im Vakuum und ähnliche Tastversuche waren ganz erfolglos. Als eindeutig maßgebend stellte sich heraus, daß der Luftstrom rein blieb, wenn die Stelle des Platinblechs mit einem einfachen Teclu-Brenner schwach, aber hinreichend zur Kontaktwirkung erhitzt wurde, dagegen einen Kohlen säure-Gehalt aufwies, wenn man mit einem zweiten Langbrenner zum starken Glühen erhitzte. Es ergab sich bei aufeinanderfolgenden Versuchen:

<sup>1)</sup> B. 59, 2561 [1926].    <sup>2)</sup> Fr. 66, 330 [1925].

<sup>3)</sup> Nach Fr. Pregl, Die quantitative organische Mikro-analyse, 2. Aufl., S. 30

	Dauer	CO <sub>2</sub> -Menge	BaCO <sub>3</sub> -Beschlag
a) mit Langbrenner	7 Stdn.	0.11 mg	sehr deutlich;
b) mit Teclu- „	17 „	<0.04 mg	nicht sichtbar;
c) mit Lang- „	16 „	0.15 mg	sehr deutlich;
d) mit Teclu- „	30 „	0.00 mg	nicht sichtbar.

Daß die Erwärmung des Kontaktkörpers genügte, wurde festgestellt, indem der Teclu-Brenner nach dem Versuch d) etwas kleiner gestellt, der Langbrenner unter der Kupferspirale abgedreht und ein Tropfen Petroleum in die Röhre gebracht wurde. Es trat alsbald Fällung von Bariumcarbonat ein.

Zur Überprüfung der Annahme und zur Entscheidung der Frage, ob die Kohlensäure aus dem Glase selbst oder aus der Flamme stammte, wurden Hartglas-Röhren in weitere Röhren aus Porzellan oder Eisen einmontiert und mit elektrischen Heizwiderständen erhitzt, wobei sie mit kohlenensäure-freier Luft oder mit Kohlensäure umgeben werden konnten. Zur Reinigung des Luftstroms diente ein zweites, ebenfalls elektrisch geheiztes Glasrohr mit einer oxydierten Kupferspirale und ein Natronkalk-Rohr, das zwischen die beiden Hartglas-Röhren unter vollständiger Vermeidung freier Kautschuk-Flächen eingeschaltet war. Die Versuche mit dieser Vorrichtung schienen zunächst zu ganz geänderten Resultaten zu führen. Obgleich die Heizwiderstände eine Länge von 40 cm besaßen und die Einstellung auf die höchsten zulässigen Temperaturen ermöglichten, konnte bei einer Sorte von dünnwandigen Glasröhren, die eine Diffusion um so stärker hervortreten lassen sollten, in 24-stdg. Versuchen keine Kohlensäure-Abgabe beobachtet werden, gleichgültig ob sie sich in einer Luft-, Kohlensäure- oder Leuchtgas-Atmosphäre befanden. Bei einigen auf 50 Stdn. ausgedehnten Versuchen konnten aber geringe Kohlensäure-Mengen von 0.02—0.04 mg verlässlich nachgewiesen werden. Leere Röhren von jener Sorte, die zu den oben erwähnten praktischen Analysen verwendet worden waren, zeigten bei wiederholten 12-stdg. Versuchen keine Spur einer Kohlensäure-Abgabe. Mit einem älteren, vorrätigen Hartglas-Rohr wurden dagegen positive Erfolge erzielt. Dieses Rohr hatte einen inneren Durchmesser von 16—17 mm, der erhitzte Teil eine Länge von 35—40 cm, so daß eine erhitzte Innenfläche von 175—200 qcm gegeben war. Die Kohlensäure-Menge betrug zunächst in 12 Stdn. 0.02 mg und konnte durch Temperatur-Steigerung auf 0.06, 0.075 und 0.14 mg in je 24 Stdn. erhöht und durch mäßigeres Erhitzen wieder auf 0.025 mg herabgesetzt werden.

Die Widerstandsöfen wurden in üblicher Weise durch Aufwickeln von Chromnickeldraht mit Asbest-Zwischenlagen und Einbetten dieser Heizkörper in Kieselgur improvisiert. Die zwei Hartglas-Röhren liefen einerseits in enge Verlängerungen aus, deren Enden senkrecht nach oben gebogen waren. Diese Enden dienten zur Verbindung der beiden Röhren, indem das U-Rohr mit Natronkalk mit den Öffnungen nach unten darauf gesetzt wurde. Durch die seitlichen Ansatzröhrchen des U-Rohrs wurde soviel Quecksilber eingefüllt, daß der Luftstrom mit keiner Kautschukfläche in Berührung kam. Zum Festhalten des Natronkalks diente ausgeglühter Asbest, die Röhren waren mit heißer Chromschwefelsäure gereinigt, das U-Rohr vor dem Füllen im Luftstrom erhitzt usw. Die Versuche wurden meist bei sehr hohen Temperaturen durchgeführt, so daß die Glasröhren stark deformiert, vollständig entglast und porzellanartig wurden.

In Gesamtheit konnte also kein Anzeichen von Diffusion gefunden werden, wohl aber dürfte feststehen, daß manche Hartglas-Röhren bei starkem Erhitzen Spuren von Kohlensäure an den Luftstrom abgeben können. Eigenartigerweise schienen aber die Röhren bei Gasheizung unter sonst

gleichen Umständen trotz der geringeren Temperatur diese Eigenschaft allgemeiner zu zeigen. Eine befriedigende und in anderer Hinsicht wichtige Erklärung ergab sich für die Erscheinung daraus, daß die Temperatur der Umgebung durch elektrische Öfen kaum merklich beeinflusst wird, während das U-Rohr mit Inhalt bei Verwendung der Langbrenner trotz der Asbestschirme eine Erwärmung auf  $40^{\circ}$  erfuhr, wodurch minimale Verunreinigungen stärker zur Geltung kamen. Die Kohlensäure-Entwicklung konnte in einem solchen Fall tatsächlich durch neuerliche Reinigung des Materials von 0.04 auf rund 0.01 mg in 24 Stdn. vermindert werden.

Wird die Kohlensäure-Entwicklung von 0.14 mg in 24 Stdn., die im elektrischen Ofen im Maximum erreicht wurde, zugrunde gelegt, so ergibt sich für eine Analyse bei 2 Stdn. Dauer und bei der halben erhitzten Rohrlänge (20 cm) ein Kohlensäure-Überschuß von 0.006 mg oder ein Kohlenstoff-Überschuß von 0.01 % auf 17.5 mg Substanz bezogen. Der wahre Einfluß würde aber bei der gleichen Glassorte wegen der mäßigeren Temperatur noch kleiner sein. Eine merkliche Beeinflussung der praktischen Verbrennungs-Analysen durch diese Fehlerquelle ist daher unwahrscheinlich, bei schärferen und zeitlich ausgedehnten Versuchen ähnlicher Art dürfte die Erscheinung jedoch Beachtung verdienen.

Von praktischer Bedeutung auch für die Elementaranalyse ist zweifellos die Nebenwirkung der Gasheizung, die durch die starke Erwärmung der Umgebung hervorgerufen wird. Ist die Aufnahme kohlenstoffhaltiger Produkte durch den Luftstrom selbst bei ausgesuchten Bedingungen schwer gänzlich zu unterbinden, so ist eine geringe Verunreinigung dieser Art bei den praktisch verwendeten Behältern und Apparaten mit eingefetteten Schlifren, Kautschuk-Verbindungen usw. um so mehr unvermeidlich, und sie muß eine scharfe Steigerung erfahren, wenn die Vorrichtungen der Wärmewirkung des Ofens ausgesetzt werden.

### B. Rohrfüllungen.

Die Kohlensäure, die vom Luftstrom in den gebrauchsfertigen Röhren stets aufgenommen wurde, mußte hauptsächlich der Rohrfüllung entstammen, und tatsächlich zeigten diese Röhren im Gegensatz zu leeren Röhren gleicher Glassorte auch im elektrischen Ofen eine ständige Kohlensäure-Entwicklung. Die Wirkung lag am Hauptteil der Füllung, der aus rund 70 g drahtförmigem, mit Bleichromat überzogenem Kupferoxyd bestand, und ließ sich bei Röhren, die nur diesen Bestandteil der Füllung enthielten, in gleicher Weise verfolgen. Wird z. B. ausgeglüht, so ist die frei vorhandene Kohlensäure in einem Bruchteil von 1 Stde. durch den Luftstrom verdrängt, dann folgen geringere Kohlensäure-Mengen nach, die sich in 10 Stdn. auf etwa 0.01 mg pro Stunde vermindern. Der nähere Ursprung wurde im drahtförmigen Kupferoxyd gefunden.

Das Bleichromat war durch Fällen von Bleiacetat, Waschen usw. gewonnen worden und enthielt zwar geringe Spuren von Calcium und Magnesium, die jedoch in Form der Chromate keine Störung verursachen konnten. Dementsprechend hatte auch energisches Auskochen des Bleichromats mit Essigsäure auf den Wert einer neuen Füllmischung keinen Einfluß. Dagegen gaben 33 g des Kupferoxyds auch ohne Bleichromat-Überzug beim Erhitzen mit einem Preglschen Langbrenner in einem mehrtägigen Versuch ständig Spuren von Kohlensäure ab, schließlich rund 0.1 mg in 24 Stdn.

(Der restliche Vorrat wurde mit der Absicht, Anhaltspunkte für die Natur der Kohlenstoff-Quelle zu erhalten, im elektrischen Ofen sehr stark erhitzt. Die Kohlensäure-Ent-

wicklung schien im Laufe einiger Stunden stark zurück zu gehen, das Kupferoxyd war aber durch Temperatur-Überschreitung mit dem Glas verschmolzen und dadurch auch der Prüfung auf Verunreinigungen entzogen.)

Zur Verfolgung der Frage wurde vergleichsweise ein körniges, als rein vorausgesetztes Kupferoxyd herangezogen. Wider Erwarten kam aber diesem Präparat, das von einer namhaften Firma stammte und den Vermerk „zur Analyse“ trug, das nachteilige Verhalten in unvergleichlich höherem Maße zu. Die Untersuchung hat als naheliegende Erklärung einen beträchtlichen Gehalt von Calcium, Magnesium und merkliche Mengen von Natrium ergeben. Die Fehlerquelle ist keineswegs unbekannt, und eine Vorschrift zur Entfernung von Kalk bei der Herstellung von Kupferoxyd zur Analyse findet sich z. B. in Fresenius' Anleitung zur quantitat. chem. Analyse (6. Aufl., II, S. 15) angegeben. Mit der Herstellung des Kupferoxyds im Laboratorium scheint aber auch die Beachtung dieser Fehlerquelle aufgegeben worden zu sein.

Die Störung machte sich natürlich schon beim Ausglühen der Röhre mit der Kupferoxyd-Füllung und dann bei allen einschlägigen Versuchen bemerkbar. Als Beispiel für den Verlauf der Kohlensäure-Verdrängung in derartigen Fällen mögen die Werte b in der nachfolgenden Tabelle dienen.

Die Bedeutung, die der Frage vom Standpunkt der praktischen Analyse beizulegen war, ließ es zweckmäßig erscheinen, einen Vergleich zwischen verschiedenen Füllungsmaterialien anzustellen und den Einfluß der Kohlensäure-Bindung in der Röhre unabhängig von der vollständigen und unvollständigen Verbrennung festzulegen, die meist allein als ausschlaggebendes Moment gewürdigt wird.

Die Füllmittel wurden stets zuerst im Tiegel, dann in der Röhre möglichst vollständig ausgeglüht, darauf im Kohlensäure-Strom weiter auf Rotglut erhitzt. Die Röhren waren von gleicher Form und Größe und enthielten gleiche Volummengen der Füllungen. Der Luftstrom wurde zur Reinigung über glühendes Kupfer und Natronkalk geleitet, aber nicht getrocknet. Die Stromgeschwindigkeit war rund 250 ccm in der Stunde. Mit dem Auffangen der Kohlensäure wurde 10 Min. nach dem Einleiten des Luftstromes in die kohlenensäure-gefüllte Röhre begonnen.

Verglichen wurden:

- a) 70 g des oben beschriebenen Kupferoxyd-Bleichromats,
- b) 44 g des erwähnten körnigen Kupferoxyds zur Analyse (verunreinigt),
- c) 40 g körniges Kupferoxyd zur Analyse von Merck,
- d) 64 g körniges Bleichromat von Merck,
- e) 15 g Kobaltoxyd in groben, voluminösen Körnern.

Die Zahlen geben die aufgefangenen Kohlensäure-Mengen in mg an.

Zeit	10'	10'	15'	30'	1 <sup>h</sup>	1 <sup>h</sup> 10'	2 <sup>h</sup>	4 <sup>h</sup> 45'	6 <sup>h</sup>	5 <sup>h</sup>
a)	—	0.055	0.045			0.055		0.065		0.035
b)	—	1.35	0.80	1.07	0.82	0.155	0.10	0.095	0.08	0.055
c)	—	0.045		0.045		0.025 in 11 Stdn.				
d)	—	0.005		0.015		0.02	„ 11	„		
d)	—	0.01		0.00						
e)	—	0.06		0.06		0.06	„ 11	„		

Die Versuche zeigen zunächst, daß die Kohlensäure durch den Luftstrom ziemlich glatt fortgeschoben wird und die Rückdiffusion gegen den Strom selbst bei der Glühtemperatur keine starke Verzögerung bewirkt. Der freie Luftraum betrug in den Röhren rund 40 ccm, wovon ungefähr die Hälfte in den Bereich des Langbrenners fiel. Zur Ausfüllung waren daher 25—28 ccm Luft von Zimmer-Temperatur erforderlich, die vom Luftstrom in 6—7 Min. geliefert wurden. In 10 Min. ist aber die gesamte Kohlensäure-Menge von rund 50 mg bis auf den Bruchteil von 1% aus dem Rohr verdrängt mit Ausnahme vom Fall b.

Der Vorgang ist beim kompakten körnigen Bleichromat (d) deutlich am raschesten abgeschlossen und in 10 Min. praktisch fast vollständig. Der Unterschied gegenüber reinem Kupferoxyd c wird jedenfalls wenigstens zum Teil mit der Porosität des letzteren zusammenhängen. Dem Bleichromat dürfte aber ein Vorteil auch noch dadurch zukommen, daß zufällige Verunreinigungen mit alkalischen Substanzen durch Umwandlung in Chromat von selbst unwirksam werden können.

Dem Kupferoxyd-Bleichromat a, von dem man ein Verhalten nach Art des Bleichromats erwarten würde, dürfte eine rissige Struktur zukommen. Die starke Verzögerung gegenüber dem reinen porösen Kupferoxyd c spricht aber dafür, daß auch im drahtförmigen Kupferoxyd geringe alkalische Verunreinigungen vorhanden waren, und zwar nicht nur oberflächlich, da eine zufällige äußere Verunreinigung beim Überziehen mit schmelzendem Bleichromat zerstört worden wäre. Das zur beobachteten Wirkung erforderliche Alkali würde in der großen Kupferoxyd-Masse nur einige Zehntausendstel Prozent betragen, und tatsächlich wiesen auch neuere Sendungen von drahtförmigem „Kupferoxyd zur Elementaranalyse“ einen merklichen Calcium-Gehalt auf. Im übrigen dürfte vielleicht die Bevorzugung des drahtförmigen Kupferoxyds vor dem körnigen auf dem Gebiet der Elementaranalyse gerade in der geringeren Wahrscheinlichkeit alkalischer Verunreinigungen ihre Erklärung finden.

Kobaltoxyd wurde zum Vergleich herangezogen, weil es sich nach den vergleichenden Versuchen Kurtenackers<sup>4)</sup> als oxydierendes Füllmittel ganz besonders eignen soll. Es wurde durch Trocknen und Glühen von reinem, krystallisiertem Nitrat in Form grober, voluminöser und leicht zerfallender Körner erhalten. Das längere Festhalten von Kohlensäure gegenüber c dürfte nicht ausschließlich auf der Korngröße und Struktur beruhen. Das verschiedene Verhalten der beiden Kupferoxyd-Präparate a und c läßt erkennen, daß eine systematische Prüfung der Metalloxyde auf ihre Eignung, wie sie von Kurtenacker in Angriff genommen wurde, nur bei sorgfältiger Beachtung der Reinheit zu maßgebenden Resultaten führen kann.

In der Elementaranalyse werden alkalische Verunreinigungen des Kupferoxyds gemäß Versuch b bei normaler Analysendauer hauptsächlich Kohlensäure-Verluste bewirken; da aber die gebundene Kohlensäure je nach der Vorbehandlung der Röhre und Analysendauer bei der nächsten Verbrennung größere oder geringere Kompensationen ergeben muß, wird man gegenüber Rohrfillungen wie Bleichromat oder reinem Kupferoxyd auch noch mit größeren Schwankungen der Werte zu rechnen haben.

<sup>4)</sup> Fr. 50, 548 [1911].

Zur näheren Beurteilung sei noch ein quantitativer Versuch mitgeteilt, der in gleicher Weise wie die einschlägigen Versuche mit Bleisuperoxyd in der ersten Mitteilung vorgenommen wurde.

In einem Luftstrom von 250 ccm in der Stunde wurden 4.738 mg Kohlensäure (aus 11.415 mg  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) entwickelt und über das glühende Kupferoxyd b geleitet. Die Zeit wurde von der Zersetzung des Carbonates an gerechnet.

Zeit . . . . .	25'	26'	40'	57'	58'	im ganzen	3 <sup>h</sup> 26'
mg $\text{CO}_2$ . . . .	2.555	1.39	0.755	0.115	0.06		4.875
% $\text{CO}_2$ . . . . .	53.94	29.34	15.94	2.42	1.27		102.9

Ein Vergleich dieser Werte mit jenen im obigen Versuch b zeigt, daß nach gleichen Zeiten der Größenordnung nach gleiche Kohlensäure-Mengen noch gebunden sind, daß also die Menge der aufgewendeten Kohlensäure und die Berührungsdauer darauf keinen weitgehenden Einfluß hat. Es wird daher der nachfolgende Schluß zulässig sein: Nach 1-stdg. Versuchsdauer sind rund 12% der Kohlensäure noch festgehalten. Dieser Abgang würde bei 2 mg Substanz einen Fehler von 8%, bei 20 mg 0.8% und bei einer Makroanalyse mit 0.2 g Substanz nur noch eine Abweichung von 0.08% bedeuten. Da sich die Rohrdimensionen und die Füllung nicht im Verhältnis der Substanzmengen verringern lassen, muß in der Mikroanalyse trotz der sachgemäßen Anpassung der Apparate der Einfluß von Verunreinigungen mehr ins Gewicht fallen. Es sollte daher der Übergang zu kleineren Substanzmengen eine gesteigerte Beachtung dieser Fehlerquelle im Gefolge haben.

Im vorliegenden Fall ist unmittelbar ersichtlich, daß beim Kupferoxyd b die Wirkung der Verunreinigung durch Verminderung der Rohrfüllung nicht mehr ausgeglichen werden kann; das Präparat ist noch für die Makroanalyse<sup>5)</sup>, aber nicht mehr für die Mikroanalyse verwendbar. Die rasche und glatte Fortleitung der Kohlensäure, die beim reinen Kupferoxyd c und besonders beim Bleichromat d auch bei den angegebenen Rohrdimensionen zu beobachten ist, kann durch eine praktisch zulässige Verkleinerung der Füllung nicht erreicht werden. Beim Kupferoxyd-Bleichromat (a) beträgt die nach 1 Stde. noch festgehaltene Kohlensäure-Menge rund  $\frac{1}{10} - \frac{1}{20}$  von jener in b. Die Störung wird bei Anwendung der angegebenen Röhre und Füllung und bei 15—20 mg Analysesubstanz (nach der maÑanalytischen Methode) keine Fehler nach der üblichen Bemessung hervorrufen, aber (so wie das Präparat b in der Makroanalyse) die Genauigkeit der Werte ungünstig beeinflussen. Ganz allgemein dürften Abgänge an Kohlenstoff, die man kurzerhand auf unvollständige Verbrennung zurückzuführen pflegt, nicht selten auf dieser wenig beachteten Fehlerquelle beruhen.

Die Prüfung des Kupferoxyds auf alkalische Verunreinigungen kann natürlich im Wege der normalen Analyse erfolgen. Zweckmäßiger dürfte eine praktische Prüfung nach Art des obigen Vorganges sein, indem man eine größere Menge Kupferoxyd zuerst im Tiegel, dann in der Röhre gut ausglüht, die Röhre darauf mit Kohlensäure füllt und feststellt, ob sich letztere durch Luft wieder glatt verdrängen läßt. Die Prüfung wäre unmittelbar maßgebend, sie setzt aber größere Vorkehrungen voraus. Das zur vollständigen Verdrängung erforderliche Luft-Volumen dürfte auf das 4—5-fache Röhren-Volumen zu veranschlagen sein. Ob allmählich nachfolgende Kohlensäure-Mengen, die nie gänzlich verschwinden, eine mangelhafte Beschaffenheit anzeigen, müßte bei geringeren Störungen ein unmittelbarer Vergleich mit einer einwandfreien Füllung ergeben.

<sup>5)</sup> Nimmt man für eine Makro-Röhre das 2-fache der obigen Kupferoxyd-Menge an, so liegt der Fehler noch unter 0.2%.

## Zusammenfassung.

Wie der Luftstrom aus einer Verbrennungsvorrichtung mit angeheizter Röhre stets Wasser-Spuren fortführt, ist auch Freiheit von Kohlensäure äußerst schwer und nur bei besonderen Vorsichts-Maßnahmen vollständig zu erreichen.

Die Versuche sprechen dafür, daß manche Hartglas-Röhren bei starkem Erhitzen selbst Kohlensäure-Spuren abgeben können, die aber praktisch stets ohne Belang sein dürften.

Die Zufuhr von Spuren organischer Substanzen aus dem Luft-Behälter und Leitungssystem wird durch die Wärmewirkung des Verbrennungsofens gefördert.

Käufliches Kupferoxyd zur Analyse kann alkalische Verunreinigungen enthalten, denen bei Verbrennung kleiner Substanzmengen eine viel größere Bedeutung zukommt als in der Makro-analyse. Der Reinheit des Kupferoxyds wäre daher heute eine erhöhte Beachtung zu schenken.

#### 452. Ernst Börnstein, Herbert Schliewienschky und Georg Victor Szczesny-Heyl: Über Fritzsches Reagens ( $\beta$ -Dinitro-anthrachinon)<sup>1)</sup>.

(Eingegangen am 2. November 1926.)

Im Jahre 1869 beschrieb Fritzsche<sup>2)</sup> das durch Nitrieren von Anthracen mit Salpetersäure von ihm erhaltene  $\beta$ -Dinitro-anthrachinon und die aus diesem mit einigen höheren aromatischen Kohlenwasserstoffen — Anthracen, Chrysen, Stilben — entstehenden Doppelverbindungen. An diese Mitteilung, die nur durch wenige Angaben in der seitdem erschienenen Literatur<sup>3)</sup> ergänzt wurde, haben wir angeknüpft, um Art und Umfang der Fähigkeit des Dinitroproduktes zur Bildung solcher Doppelverbindungen eingehender zu studieren. Anlaß dazu bot der Wunsch des einen von uns, womöglich auf diesem Wege einwandfrei festzustellen, ob das von ihm vor vielen Jahren<sup>4)</sup> bei der Tieftemperatur-Destillation einer mageren Steinkohlenart gefundene *iso*-Methyl-anthracen identisch oder isomer mit dem noch früher<sup>5)</sup> von ihm aus technischem Methyl-anthrachinon aus (Hochtemperatur-) Steinkohlenteer erhaltenen Methyl-anthracen sei. Es möge hier gleich hinzugefügt werden, daß sich tatsächlich durch die Doppelverbindungen die Verschiedenheit der beiden Kohlenwasserstoffe nachweisen ließ, so daß man das Methyl-anthracen aus Hochtemperatur-Teer als  $\beta$ -, das bei der Tieftemperatur-Destillation gewonnene als  $\alpha$ -Modifikation bezeichnen kann.

Aber schon bei der Darstellung des Reagens zeigten sich Schwierigkeiten und die Notwendigkeit, die Vorschrift Fritzsches zu berichtigen

<sup>1)</sup> Eine vorläufige Mitteilung auf der diesjährigen Kieler Hauptversammlung des Vereines Deutscher Chemiker (Z. Ang. **39**, 678) wird durch obige Zeilen ergänzt und in einigem berichtet.

<sup>2)</sup> Ztschr. f. Chemie **1869**, 114; J. pr. [1] **101**, 340 [1867], **105**, 129 [1868].

<sup>3)</sup> Anderson, A. **122**, 302; E. Schmidt, J. pr. [2] **9**, 250; Nölting und Wortmann, B. **39**, 640 [1906].

<sup>4)</sup> B. **39**, 1238 [1906]. <sup>5)</sup> B. **15**, 1821 [1882].