

sich selbst überlassen. Die abgeschiedenen Krystalle wurden aus Aceton und aus Benzol-Petroläther umgelöst; sie waren dann hellgelb gefärbt und schmolzen bei 149°.

0.1467 g Sbst.: 0.3839 g CO₂, 0.0531 g H₂O.

C₂₇H₁₄OCl₂. Ber. C 71.4, H 3.88. Gef. C 71.4, H 4.02.

Der eine von uns (E. de Barry Barnett) möchte auch an dieser Stelle den Imperial Chemical Industries Ltd. seinen Dank aussprechen für Überlassung von 1.8-Dichlor-anthrachinon und für eine finanzielle Unterstützung, mit welcher ein Teil der Kosten dieser Untersuchungen bestritten werden konnte.

166. Josef Lindner: Fehlerquellen in der organischen Elementaranalyse, V. Mitteil.: Über Sauerstoff, Kautschuk und verschiedene Hilfsmaterialien.

[Aus d. Pharmazeut.-chem. Laborat. d. Universität Innsbruck.]

(Eingegangen am 29. März 1930.)

Im Sinne der Vorbemerkungen zur vorangegangenen IV. Mitteilung¹⁾ über Fehlerquellen mußte außer der Kohlensäure-Entwicklung in der glühenden Rohrfüllung auch die Herkunft der geringen Spuren von Kohlenstoff-Verbindungen näher verfolgt werden, die verschiedenen anderen Teilen der Verbrennungs-Vorrichtung entstammen, aber im Verbrennungsrohr in Kohlensäure übergeführt werden. Mehrere ältere Beobachtungen dieser Richtungen sind in der Mitteilung III²⁾ zusammengefaßt. Das Bestreben mußte auch hier darauf gerichtet sein, die einzelnen Einflüsse einzeln und frei von Nebenwirkungen zu erfassen; zur quantitativen Bestimmung waren wieder Dauerversuche nötig. Bezüglich der Versuchs-Anordnung und Bestimmungsmethode kann auf die früheren Mitteilungen verwiesen werden, soweit bei den einzelnen Versuchs-Objekten nicht besonders Angaben gemacht sind.

A. Verunreinigungen von Sauerstoff.

Dieser Frage war in der Mitteilung III nicht nähergetreten worden. Die Fehlerquelle ist an sich naheliegend und von anderer Seite schon vielfach erörtert. Einige Feststellungen quantitativer Art dürften aber gleichwohl an dieser Stelle Erwähnung verdienen. Die Untersuchungen betreffen Sauerstoff aus verflüssigter Luft, wie er heute wohl fast allgemein zur Anwendung kommt. Bezüglich Elektrolyt-Sauerstoff sei auf Dennstedt, Anleitung zur vereinfachten Elementaranalyse, S. 136, verwiesen³⁾.

Der Feuchtigkeits-Gehalt ergab sich (in einer einzelnen Bestimmung) bei unmittelbarer Entnahme aus einer fast erschöpften Stahlflasche zu 0.2 mg auf 1 l Sauerstoff von Atmosphärendruck, der Kohlendioxyd-Gehalt bei einer neu gefüllten Flasche zu 0.05 mg (im Sauerstoff-Rest der vorerwähnten Flasche aber zu 1.0 mg?).

Von größerer Wichtigkeit sind bei den üblichen Verbrennungs-Vorrichtungen natürlich die geringen Mengen von Kohlenstoff-Verbindungen,

¹⁾ B. 63, 949 [1930].

²⁾ B. 60, 124 [1927].

³⁾ vergl. auch Hans Mayer, Anal. u. Konstitut.-Ermittl., 3. Aufl., S. 163, sowie Houben-Weyl, Methoden d. organ. Chem., 2. Aufl., Bd. 1, S. 110.

die von den trocknenden oder alkalischen Füllungen der Reinigungs-Apparate nicht aufgenommen werden. Die Menge dieser Verunreinigungen wurde bestimmt, indem der Sauerstoff mit einer Geschwindigkeit von 200 ccm in der Stunde über Kupferoxyd, dann über Natronkalk, weiter über erhitztes Kupferoxyd und in Barytlaug geleitet wurde. Wurde für den Vergleichs-Versuch auch das erste Kupferoxyd erhitzt, so zeigte die Kohlensäure-Entwicklung bei Verwendung des ganzen Analysen-Apparates eine gut erfäßbare Abnahme, während sie bei Verwendung der vereinfachten Vorrichtung (s. Mitteil. IV, S. 950/r) auf einen minimalen Korrekturwert abfiel. Die so ermittelten Kohlensäure-Mengen betragen:

in der Stunde	a) 0.003	b) 0.002—0.003	c) 0.003—0.0035 mg
im Liter O ₂	0.015	0.010—0.015	0.015—0.018 mg

Der Sauerstoff entstammte in allen Fällen ein und derselben Fabrik, aber drei verschiedenen Flaschen-Füllungen von weit auseinanderliegendem Datum. Die Verunreinigungen scheinen demnach verhältnismäßig konstant zu sein. In ihrem Betrage sind sie gering, aber nicht gerade belanglos. Selbstverständlich liegt das Auftreten bedeutend stärkerer Verunreinigungen im Bereich der Möglichkeit.

Der Natur dieser Verunreinigungen beizukommen, schien wegen der sehr geringen Mengen wenig aussichtsvoll; entstammten sie aber Schmiermitteln in der Verflüssigungs-Anlage, so müßte die Einschaltung eines Adsorptionsmittels in den Sauerstoffstrom eine Verminderung oder sogar eine Behebung der Kohlensäure-Entwicklung bewirken lassen. Für den Versuch wurde von der Firma E. Merck in zuvorkommender Weise „Gas-adsorptionskohle II“ empfohlen und zur Verfügung gestellt, das Ergebnis war aber rein negativ. Die Kohlenstoff-Verbindungen müssen daher, wenigstens in der Hauptmenge, wohl in leicht flüchtiger (niedrig-molekularer) Form vorhanden sein.

B. Kautschuk-Schläuche.

Für die Kohlensäure-Entwicklung aus Kohlenstoff-Verbindungen, die von Schlauchleitungen an den Sauerstoff- oder Luftstrom abgegeben werden, sind bereits in der III. Mitteilung einige quantitative Werte angegeben worden, und es dürften dies die ersten konkreten Angaben bezüglich dieser vielfach besprochenen Fehlerquelle sein. Die Feststellung, daß Schlauch-Leitungen an sich nicht der vorwiegende Einfluß auf die Kohlenstoffwerte in der Elementaranalyse zukommt, den man gemeiniglich annimmt, hat sich neuerlich wiederholt bestätigt. Viel stärker macht sich die Wirkung von Kautschukflächen in den Wasserstoff-Werten bemerkbar.

In der Zwischenzeit wurden von Fr. Böck und K. Beaucourt⁴⁾, scheinbar ohne Kenntnis meiner einschlägigen Arbeit, ähnliche Untersuchungen bekannt gegeben, die 5 verschiedene Schlauch-Sorten betreffen. Die Ergebnisse stimmen mit den meinigen in drei Fällen insoweit überein, als sich die Verunreinigung des Luftstromes durch „Schlauchgas“ aus 1—1.6 m langen Schläuchen bei Verwendung der üblichen Absorptionsröhrchen der Feststellung entzog. In zwei Fällen werden dagegen Wirkungen konstatiert, die über das Maß der von mir an rund einem halben Dutzend verschiedener Kautschuk-Sorten quantitativ ermittelten Werte um das 10—100-fache hinausgehen. Da die quantitativ erfaßten Werte im übrigen in der Größenordnung übereinstimmen, könnten die starken Abweichungen kaum durch die Kautschuk-Sorte selbst erklärt werden, es wäre vielmehr auf einen Gehalt an leicht flüchtigen Kohlenstoff-Verbindungen infolge eines ganz besonderen Fabrikations-Verfahrens zu schließen.

⁴⁾ Mikrochemie 6, 133 [1928].

Eigenartig und nicht ohne Interesse ist die Tatsache, daß die von Schläuchen abgegebenen verbrennbaren Verunreinigungen der Länge des Schlauches oder der freien (schädlichen) Kautschukfläche nicht annähernd proportional sind. Handelte es sich um leicht flüchtige Stoffe, die vom Luftstrom nach Maßgabe der Diffusions-Geschwindigkeit aufgenommen werden, so müßte annähernde Proportionalität bestehen. Die Abweichung davon wäre begründet, wenn man eine Einstellung im Sinne des Henry'schen Gesetzes voraussetzte; aber auch dann müßte sich die Flüchtigkeit darin geltend machen, daß der Alterungsprozeß eine praktisch vollständige Erschöpfung der flüchtigen Produkte bewirken würde, was tatsächlich nicht zutrifft. Erwägt man, was eine einfache Berechnung ergibt, daß ein Isopren-Polymeres der Formel $[C_5H_8]_{10}$, wenn es nur bis zu einem Partialdruck von 10^{-4} mm in den Luftstrom übergeht, unter den gegebenen Versuchs-Bedingungen (200 ccm Luft in der Stunde) 0.0025 mg Kohlendioxyd in der Stunde ergeben würde, so erscheint es nicht unmöglich, daß die normale Verunreinigung des Luftstromes durch Kautschuk-Schläuche, soweit es sich um den Kohlenstoff handelt, auf die Verflüchtigung von wahren Kautschuk-Stoff oder vielleicht von minder hoch polymerisierten Kautschuk-Bestandteilen zurückzuführen ist. Durch Annahme verschiedener Polymerisationsgrade fände offenbar auch die teilweise Verminderung der Verflüchtigung nach dem Altern der Schläuche eine einleuchtende Erklärung.

Von einschlägigen Versuchen seien nur solche angeführt, bei denen der durch Kautschuk verursachte Kohlenstoff-Gehalt der verunreinigten Luft oder des Sauerstoffs quantitativ bestimmt wurde. Wiederholt wurde auch bei blinden Versuchen mit einem vollständigen Verbrennungs-Apparat der Eingriff vorgenommen, daß aneinanderstoßende Rohrenden an Verbindungsstellen zur Schaffung freier Kautschukflächen mit Absicht auseinander gezogen wurden, stets mit dem Ergebnis, daß die rätselhafte Kohlensäure-Entwicklung mit solchen Verbindungsstellen wenig zu tun haben könne.

Die in Mitteilung III näher angeführten Versuche hatten bei einer Versuchs-Temperatur von rund 20° ergeben (unter Länge der Schläuche ist der wirksame, freie Teil zu verstehen):

Länge des Schlauches	a) 100	b) 100	c) 200 cm
Freie Kautschukfläche	150	130	300 qcm
mg CO_2 in der Stunde	0.0035	0.0025	0.006 neu 0.0025 gealtert

d) Ein Schlauch wie jener unter c), von Reithoffers Söhne, Wien, aber durch lange Verwendung für eine Luftleitung „gealtert“, ebenfalls 200 cm, gab bei 43° in gleichem Sinne.... 0.007 mg.

e) Ein Schlauch von einer Münchner Firma, angeblich Parakautschuk, 4 mm weit, 2 mm Wandstärke, ferner

f) Ein Schlauch gleicher Qualität, 5 mm weit, 1.5 mm Wandstärke, beide unbenützt, nicht gealtert, aber rund ein Jahr in einer Lade gelagert, ergaben folgende Werte:

Länge	e) 50	f) 170	17 cm
freie Kautschukfläche	63	270	27 qcm
Temperatur	24°	30°	30°
CO_2 in der Stde.	0.0035	0.0043	0.0025 mg

g) Ein Schlauch von gleicher Qualität (Parakautschuk), 5 mm weit und 2 mm Wandstärke, im Institut in einer dichten Blechdose verwahrt. Die Schlauchstücke werden wie auch bei f) für jeden Versuch frisch dem Vorrat entnommen, um ganz überein-

stimmende Versuchs-Bedingungen zu schaffen. Durch jedes Stück wird zunächst 2 Min. Luft hindurchgesaugt. Alle Bestimmungen erfolgen bei 30°.

Länge	g) 200	12.5	1.25 qcm	Rohr-Enden hart
freie Kautschukfläche	390	20	2 cm	aneinander
CO ₂ in der Stde.	0.008	0.0035	0.0015 mg	etwa 0.0005 mg

Die Werte dürften zugleich als Maßstab für die normale Wirkung von Schläuchen gelten können.

h) Bei Einschaltung eines Behälters mit grauen Kautschuk-Stopfen von 90 qcm gesamter Oberfläche an Stelle der Schlauchproben und bei einer Versuchs-Temperatur von 40° betrug die Kohlensäure-Entwicklung in der Stunde.... 0.008 mg.

Die entsprechenden Werte von Böck und Beaucourt wären:

Länge	Nr. 1—3) 100—160	4) 200	5) 100 cm
CO ₂ in der Stde.	< 0.02	ca. 0.07	ca. 0.30 mg

Für die Durchlässigkeit von Schläuchen und die Fehler, die dadurch auch bei einwandfreien Verbindungsstellen auftreten können, dienen noch folgende Angaben: Zwei Rohrenden von genau gleichem Durchmesser, beide eben abgeschliffen und fest aneinanderstoßend, waren durch ein Schlauchstück dicht verbunden. Darüber war ein weiteres Rohr mit seitlichem Ansatz aufgesetzt, das für den ersten Versuch mit Kohlendioxyd, für den zweiten mit Leuchtgas gefüllt wurde. Der Durchtritt der Kohlensäure durch einen weichen Schlauch von 2 mm Wandstärke betrug bei 10° 0.006, bei 40° 0.024 mg⁵⁾. Ein fester Schlauch von gleicher Stärke gab einen wenig niedrigeren Wert von 0.017 mg bei 40°. Das durchdringende Leuchtgas bewirkte beim letzteren Schlauch, ebenfalls bei 40°, eine Kohlensäure-Entwicklung von 0.023 mg, stets auf 1 Stde. berechnet.

C. Asbest.

Die Frage, um die es sich bei der Untersuchung dieses Hilfsmaterials handelte, war die, ob Asbest als Bestandteil von Rohrfüllungen merkliche Mengen von Kohlensäure beim Erhitzen abgeben oder Kohlensäure aus der Analysensubstanz festhalten könne. Die Prüfung erfolgte in Hartglas-Röhren in gleicher Weise wie jene von Kupferoxyd und Bleichromat in Mitteilung IV, nur wurde in das Rohr, und zwar im Bereich des Langbrenners, noch eine Spirale aus Platindraht gegeben.

Wie die nachfolgenden Zahlen zeigen, wird von nicht besonders gereinigtem Asbest Kohlensäure anhaltend und in recht merklichen Mengen abgegeben, mit Säure gereinigter und auch ausgeglühter, aber lange in Vorrat gehaltener Asbest gibt geringe, aber deutlich feststellbare, frisch ausgeglühter Asbest höchstens minimale Spuren von Kohlensäure im Rohr noch ab. Eine merkliche Bindung von Kohlensäure scheint bei gereinigtem Asbest nicht einzutreten. Bei der Beurteilung der experimentellen Daten ist zu berücksichtigen, daß die untersuchten Proben ein vielfaches jener Asbestmengen enthalten, die bei einer Rohrfüllung für die Analyse in Verwendung kommen können. Eine merkliche schädliche Wirkung durch Asbest ist daher nicht zu fürchten, doch wird man grundsätzlich natürlich nur gereinigtes Material verwenden.

⁵⁾ vergl. hierzu III. Mittel. S. 126, ferner die Feststellungen von G. Hüfner und von F. Kobbe, Ztschr. analyt. Chem. 28, 78 [1889], 30, 221 [1891].

Welchen Ursprungs die geringen Kohlensäure-Mengen im gereinigten, aber lange gelagerten Asbest sind, ist eine mehr theoretische, aber nicht uninteressante Frage. Organischer Staub müßte natürlich viel rascher der Zerstörung verfallen, und eine derartige Verunreinigung war auch nicht wahrscheinlich. Möglicherweise handelt es sich um eine spurenweise oberflächliche Umsetzung von der Art, wie die Umsetzung von Silicaten in Carbonate in der Natur zustande kommt. Jedenfalls hat gerade diese Feststellung einen Kohlensäure-Gehalt in der weniger resistenten Glaswolle voraussetzen lassen.

Zur Untersuchung stand ein Asbest zur Verfügung, der vor rund 2 Jahren durch gründliches Auskochen mit Säure, Waschen und Glühen gereinigt worden war, ein Präparat von feinfaseriger, flockiger Beschaffenheit. 2 g davon gaben im Rohr bei Rotglut in aufeinanderfolgenden Zeitabschnitten:

	1h30'	1h	24h	22h	
im ganzen	—	0.047	0.029	0.023	mg Kohlensäure
in 1 Stde.	—	0.004	0.001	0.001	„ „

2 g vom selben Asbest, aber vor dem Einfüllen in die Röhre im Glühofen 1 Stde. kräftig geblüht:

	1h?	6h	24h	
im ganzen	—	0.010	0.008	mg CO ₂
in 1 Stde.	—	0.002	0.0003	„ „

Wurde die Röhre für einige Zeit mit Kohlensäure gefüllt, die freie Kohlensäure verdrängt und der Versuch zur Bestimmung etwaiger gebundener Kohlensäure fortgesetzt, so ging der Wert rasch auf den minimalen Betrag zurück.

Zum Vergleich wurden 2 g vom gleichen Asbest, aber vom nicht gereinigten Instituts-Vorrat ohne vorheriges Glühen in die Röhre eingefüllt. Dieses rohe Präparat war von guter, fein-faseriger Beschaffenheit, aber stark schiefergrau gefärbt. An Kohlensäure wurde nachgewiesen:

	50'	45'	9h	16h	24h
im ganzen	—	0.078	0.090	0.065	0.063 mg
in 1 Stde.	—	0.104	0.010	0.004	0.0026 „

D. Glaswolle.

Auf einen Kohlensäure-Gehalt in der Glaswolle war aus dem oben erwähnten Verhalten des Asbests geschlossen worden; die Wahrscheinlichkeit, daß in feuchter Atmosphäre eine Bindung von Kohlensäure eintreten müsse, war aber auch schon dadurch gegeben, daß Glaswolle an Wasser dauernd ganz beträchtliche Mengen von Alkali abgibt. Obgleich eine Abspaltung durch Erhitzen, wie beim Asbest, für dieses Hilfsmaterial nicht in Frage kam, war ein Kohlensäure-Gehalt doch dann von Bedeutung, wenn Glaswolle als Träger für Phosphorpentoxyd als Trockenmittel Verwendung findet.

Dementsprechend wurde auch die Prüfung durchgeführt, indem ein Bausch von 5 g Glaswolle zunächst in den Hals eines Kjeldahl-Kolbens gebracht wurde, der verd. Salzsäure enthielt. Beim Durchleiten kohlensäure-freier Luft schien der Bausch, was nicht näher verfolgt wurde, schon ohne Berührung mit Säure Spuren von Kohlensäure abzugeben. Nachdem die Glaswolle in die Salzsäure hinuntergeschoben worden war, konnten beim Erwärmen im Wasserbade durch den Luftstrom 0.50 mg Kohlendioxyd fortgeführt und aufgefangen werden.

Es erscheint damit nachgewiesen, daß Glaswolle als Träger für Phosphor-pentoxyd kleine, aber unter Umständen vielleicht nicht belanglose Mengen von Kohlensäure an den Luftstrom abgeben kann. Man kann ferner voraussetzen, daß wenigstens ein Teil der gebundenen Kohlensäure erst in dem

Maße entbunden werden wird, in dem das Pentoxyd mit Feuchtigkeit in Berührung kommt. Eine Vermeidung dieser Fehlerquelle, wo es sich um die Bestimmung von Kohlensäure handelt, wird offenbar durch Reinigen der Glaswolle: Erwärmen mit Salzsäure, Waschen mit Wasser und Trocknen im Trockenschrank, zu erreichen sein.

E. Silbertressen.

Die Prüfung des fein verteilten Silbers, das zum Festhalten von Halogen verwendet wird, wurde ausschließlich im Interesse der Vollständigkeit vorgenommen. Zur Verfügung standen Silbertressen, die von P. Haack, Wien, für den speziellen Zweck der Elementaranalyse nach Pregl geliefert werden. Mit Absicht wurden zwei Sendungen ganz verschiedener Bezugszeit herangezogen. Dem Verhalten dieser beiden Präparate nach liegt in kurz ausgeglühten Silbertressen keine Fehlerquelle für die Kohlenstoff-Bestimmung.

Wurden 20 g Tressen in der Röhre ohne jede Vorbehandlung zusammengepreßt und unter Beigabe eines Platin-Kontaktes im Sauerstoffstrom erhitzt, so fiel die Kohlensäure-Entwicklung nach 40 Min. fast auf den Minimalwert.

	40'	6h	40h
im ganzen	—	0.0055	0.020 mg CO ₂
in 1 Stde.....	—	0.0009	0.0005 „ „

Zusammenfassung.

Die kohlenstoff-haltigen Verunreinigungen von Sauerstoff aus flüssiger Luft wurden in mehreren Fällen quantitativ bestimmt. Der Gehalt ergab sich ungefähr konstant, nicht sehr bedeutend, aber doch nicht belanglos für die Genauigkeit der Kohlenstoff-Bestimmung.

Den von Schlauch-Leitungen an den Luft- oder Sauerstoffstrom abgegebenen Verunreinigungen kommt normalerweise eine ungefähr gleich hohe, aber nicht die vermeintliche überwiegende Bedeutung zu. Die quantitativ ermittelten Werte lagen bei mehreren Schlauchsorten in gleicher Größenordnung, die im wesentlichen durch die Natur der Kautschuk-Substanz bedingt zu sein scheint. Wird die freie Innenfläche eines Verbindungs-Schlauches, von hart aneinander stoßenden Rohrenden ausgehend, durch Vergrößerung des Röhren-Abstandes vermehrt, so erfahren die abgegebenen Verunreinigungen anfangs eine rasche Steigerung; sie erreichen aber bald einen Betrag, der auch bei sehr langen Leitungen nur noch mäßig anwächst.

Die Durchlässigkeit von Schläuchen für Kohlensäure und Leuchtgas konnte unter Schaffung extremer Bedingungen selbst bei einer Schlauchverbindung ohne freie Innenfläche des Schlauches nachgewiesen werden.

Die ermittelten Feststellungen können natürlich auf stets mögliche besondere Verunreinigungen des Sauerstoffes oder der Kautschuk-Leitungen keinen Bezug haben.

Bei Asbest als Hilfsmaterial für die Füllung des Verbrennungsrohres und bei Glaswolle als Träger für Phosphorpenoxyd kann Abspaltung von Kohlensäure durch Erhitzen, bzw. durch Einwirkung von Säure, nachgewiesen werden, wofür die Materialien nicht der entsprechenden Reinigung unterzogen wurden. Silbertressen wiesen nach kurzem Ausglühen im Sauerstoffstrom keine fehlerhaften Wirkungen hinsichtlich der Kohlenstoff-Bestimmung auf.

Innsbruck, März 1930.