

sich, dabei entstehen ebenfalls Natriumhydrid¹⁴⁾ und Ammoniak, und zwar wird $\frac{1}{3}$ des Stickstoffs zu NH_3 reduziert, während die anderen 2 Atome als N_2 fortgehen: $\text{NaN}_3 + 2\text{H}_2 = \text{NaH} + \text{N}_2 + \text{NH}_3$,

62.5 mg NaN_3 gaben bei der Reduktion 16.2 mg NH_3 ; ber. 16.3 mg.

Gegen trocknen Sauerstoff ist das Natriumnitrid bei Zimmer-Temperatur beständig, beim Erhitzen verbrennt es darin. Mit Ammoniak reagiert es bei gewöhnlicher Temperatur langsam unter Bildung von Amid. Kondensiert man aber bei etwa -60° sehr wenig NH_3 auf das rote Nitrid, so färbt es sich tief blau. Nach dem Vertreiben des Ammoniaks durch Erwärmen kehrt die rote Farbe zurück; es handelt sich also offenbar bei der blauen Verbindung um ein Ammoniakat des Nitrids. Läßt man das flüssige NH_3 einige Zeit darüber stehen, so verschwindet plötzlich der blaue Bodenkörper, und es bilden sich rote Tröpfchen, die auf dem farblosen Ammoniak schwimmen und sich allmählich darin auflösen unter Bildung des Endproduktes dieser Ammonolyse, von Natrium-amid.

Für das den Untersuchungen entgegengebrachte fördernde Interesse spreche ich Hrn. Prof. O. Hönigschmid meinen herzlichsten Dank aus, ferner der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft für die Unterstützung der Arbeit durch Gewährung von Mitteln.

250. Josef Lindner: Fehlerquellen in der organischen Elementaranalyse, VII. Mitteil.: Beeinflussung der Wasserstoff-Werte durch Kautschuk- und Kork-Material.

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

(Eingegangen am 22. Mai 1930.)

A. Vorbemerkungen.

Neben den verschiedenen Wirkungen des Bleisuperoxyds, die in der VI. Mitteil.¹⁾ behandelt wurden, sind für die Genauigkeit der Wasserstoff-Werte hauptsächlich die Einflüsse der Schläuche und Stopfen aus Kautschuk von Bedeutung. Dem Kork wurde in diesem Zusammenhang lediglich ein sekundäres, durch den Vergleich bedingtes Interesse beigemessen. Bezüglich Beeinflussung der Kohlenstoff-Werte durch Kautschuk und Kork sei auf die Mitteil. III und V²⁾ verwiesen.

Von den nachteiligen Eigenschaften des Kautschuks ist die Fähigkeit, Feuchtigkeit aufzusaugen und durchtreten zu lassen, seit langem bekannt und vielfach erörtert worden. Die hygroskopische Beschaffenheit wurde schon von Liebig erkannt³⁾, von H. C. Dibbits⁴⁾ experimentell festgelegt. Die Durchlässigkeit wird sehr eindringlich von Ad. Lieben⁵⁾ betont. Besondere Aufmerksamkeit schenkte man mit Recht der Verbindung des Verbrennungsrohres mit den Absorptionsapparaten. Kenzo Suto⁶⁾ schlägt

¹⁴⁾ Ein Verfahren, auf diese Weise NaH herzustellen, wird von E. Tiede in Dtsch. Reichs-Pat. 417508 [1925] gegeben.

¹⁾ B. 63, 1396 [1930].

²⁾ B. 60, 124 [1927], 63, 1123 [1930].

³⁾ s. Dennstedt, Entwickl. d. organ. Elementaranalyse (Stuttgart, 1899), S. 22.

⁴⁾ Ztschr. analyt. Chem. 15, 157 [1876].

⁵⁾ A. 187, 143 [1877].

⁶⁾ Ztschr. analyt. Chem. 48, 1 [1909].

eine besondere Vorrichtung vor, um die Temperatur des üblicherweise verwendeten Stopfens konstant zu halten, J. Marek⁷⁾ eine Verbindung ohne Kautschuk mit Quecksilber-Dichtung. Nach F. Kopfer⁸⁾ und in bekannter Weise nach Fr. Pregl wird das Verbrennungsrohr zur Verkleinerung der schädlichen Kautschukfläche zu einer Spitze verengt und zur Verbindung ein Schlauchstück verwendet. Von R. Ditmar⁹⁾ wurden besonders behandelte Kautschukstopfen empfohlen, die aber keinen Eingang gefunden zu haben scheinen. Von Fr. Pregl¹⁰⁾ wurde noch auf eine zweite, im Kautschuk gelegene Fehlerquelle, die Verflüchtigung von verbrennbaren kohlenstoff- und wasserstoff-haltigen Verbindungen hingewiesen.

In der eigenen ausführlichen Untersuchung¹¹⁾ über die maßanalytische Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs in der Elementaranalyse wurde dem Einfluß von Kautschuk auf die Wasserstoff-Werte ebenfalls schon eingehende Beachtung geschenkt, und für die Wirkungen konnten bereits mehrfache zahlenmäßige Angaben aufgestellt werden.

B. Die Verunreinigung des Luftstromes durch verbrennbare Wasserstoff-Verbindungen aus Kautschuk-Schläuchen.

Die quantitative Bestimmung der aus „Schlauchgas“ entstehenden Kohlensäure hat ergeben, daß diese Fehlerquelle bei den heutigen Kautschuk-Fabrikaten gering ist und gegenüber andern Einflüssen sicher überschätzt wird. Das Ergebnis kann, soweit es sich um Verunreinigungen handelt, die die Reinigungsapparate zu passieren vermögen, auch als maßgebend für die Wasserstoff-Bestimmung betrachtet werden, da sich hierin nur an Kohlenstoff gebundener Wasserstoff geltend machen kann. Die unmittelbare Bestimmung der aus dieser Quelle stammenden Wassermengen stößt eben auf die Schwierigkeit, daß die an den Verbindungsstellen des Apparates eindringenden Wasser-Spuren selbst unter ausgewählten Bedingungen gegenüber dem gesuchten Werte stets noch überwiegen.

Als Beleg für die Folgerung sei nachstehender Versuch angeführt: Eine Verbrennungs-Vorrichtung war nach dem Schema zusammengestellt: Gasometer → Kalilauge, Natronkalk, Calciumchlorid → erhitztes Kupferoxyd → Natron-Asbest, Phosphorperoxyd → Verbrennungsrohr → Phosphin-Apparat. Im blinden Versuch traten aus dem erhitzten Verbrennungsrohr bei 200 ccm Stromstärke in 1 Stde. 0.0049 mg Wasser aus. Wurde zwischen das erhitzte Kupferoxyd und den Natron-Asbest ein 2 m langer Schlauch eingeschaltet, so stieg der Wert auf 0.0056 mg, nach Entfernung des Schlauches fiel er auf 0.0047 mg ab. Die Vermehrung betrug rund 0.001 mg in der Stunde bei ca. 30°. Der Schlauch war von gleicher Sorte wie bei Versuch f und g in Mitteilung V, unbenutzt, aber länger gelagert. Die gleichzeitig entstehende Kohlensäure würde sich auf rund 0.005 mg schätzen lassen.

Die in zahlreichen Versuchen gesammelten Erfahrungen lassen die Zusammenhänge überblicken, die mit einer gewissen Zwangsläufigkeit zur Annahme organischer Verunreinigungen im Gasstrom führen. Voranzustellen ist, daß jede Verbindungsstelle zwischen Trockenmittel und Absorptions- (bzw. Phosphin-)Apparat merkliche Feuchtigkeits-Mengen in den trocknen Luftstrom eindringen läßt. Der Vorgang erfährt beim Erhitzen

⁷⁾ Journ. prakt. Chem. [2] **76**, 180 [1907].

⁸⁾ Ztschr. analyt. Chem. **17**, 1 [1878].

⁹⁾ C. **1906**, I 1287.

¹⁰⁾ Die quantitative organ. Mikro-analyse (Berlin, 1923), S. 19.

¹¹⁾ Ztschr. analyt. Chem. **66**, 305 [1925], s. S. 323—326, 332—334.

der hier eingeschalteten Verbrennungsröhre infolge der allgemeinen Erwärmung eine Steigerung, beim Abkühlen eine Verminderung, sowohl durch Verzögerung der Diffusion wie durch das gesteigerte Resorptionsvermögen des Kautschuks. Insbesondere wirkt aber auch die ausgeglühte Rohrfüllung nunmehr trocknend auf den Luftstrom. Die Erscheinungen sind geeignet, auf das Stattfinden und auf Unterbrechung eines Verbrennungsvorganges schließen zu lassen, der zwar mit Recht vorausgesetzt wird, aber nur eine untergeordnete Rolle spielt. Der Nachteil für den Analytiker ist natürlich hauptsächlich in der falschen Fährte gelegen, auf der er dem Fehler zu begegnen sucht.

C. Durchlässigkeit von Kautschuk und Abgabe von Feuchtigkeit. (Mitbearbeitet von Fr. Hernler.)

Die Abgabe von Feuchtigkeit aus unvollständig oder nicht getrocknetem Kautschuk an den Luftstrom und die Durchlässigkeit sind offenbar auf dieselbe Grundeigenschaft, das Resorptionsvermögen und die hygroscopische Beschaffenheit des Kautschuks zurückzuführen, praktisch treten jedoch die Wirkungen sehr verschieden hervor, indem die Abgabe von vorhandener Feuchtigkeit, zwar auch im Wege der Diffusion, sofort und in abnehmendem Maße zur Geltung kommt, während der konstante Durchtritt von Luft-Feuchtigkeit erst nach Einstellung eines Diffusionsgefälles in Erscheinung tritt und in der Ausführung der Elementaranalyse überhaupt nicht unabhängig vom ersteren Vorgang zur Wirkung gelangt. Die Untersuchung sollte ein Urteil über das Ausmaß dieser Wirkungen unter verschiedenen Voraussetzungen und damit über die Zweckmäßigkeit verschiedener Einrichtungen verschaffen. Es werden im folgenden zunächst alle einschlägigen Versuche, hierauf in zusammenfassender Diskussion die praktischen Folgerungen gebracht.

Für die meisten der folgenden Versuche diente ein einfacher Apparat, bestehend aus einem auf konstanten Druck eingerichteten Gasometer, Trockenröhren mit Calciumchlorid und Phosphorpentoxyd und dem Phosphin-Apparat. Zwischen Phosphorpentoxyd und Phosphin war das Versuchsobjekt eingeschaltet, ein Schlauch als Verbindungsstück, ein seitliches Ansatzrohr mit Stopfen oder dgl. Die Chlorwasserstoff-Entwicklung ohne Versuchsobjekt, d. h. bei Vermeidung einer Verbindungs- oder Verschuß-Stelle, konnte gegenüber den Wirkungen der Kautschukstücke vollständig vernachlässigt werden.

Die Schlauchproben wurden von ein und demselben vorrätigen Schlauch genommen und, soweit keine besondere Vorbehandlung angegeben ist, wurde auf übereinstimmende Verwahrung der Stücke vor der Prüfung geachtet. Es war ein rotbrauner Schlauch, Parakautschuk, spezif. Gew. 1.09 (s. u.), 4 mm weit, 2 mm Wandstärke.

Vers. 1, Gesamtwirkung des Schlauches bei Zimmer-Temperatur: Länge des Schlauches 7 cm, Röhrenabstand 5 cm, freie Innenfläche („schädliche Fläche“) daher 6.3 qcm. Stärke des Luftstromes hier wie in den folgenden Versuchen ca. 180 ccm in der Stunde. Der Schlauch wird luft-trocken in Verwendung genommen und die Abgabe von Feuchtigkeit bis zur Einstellung des konstanten Wertes verfolgt. Die in 1 Stde. abgegebene Wassermenge fällt wie folgt ab:

1.	8.	27—33.	48—58. Stde.	5.	7.	9.	16. Tag
0.18	0.065	0.040	0.033	0.025	0.022	0.021	0.020 mg

Der Schlauch wurde mit einem weiten Glasrohr umgeben, in das Calciumchlorid gebracht wurde. Die Werte fielen nun weiter ab:

18.	22.	24—25. Tag	im ganzen vom 16. bis zum 25. Tag
0.017	0.011	0.007 mg	ca. 3.4 mg

Das konstante Diffusionsgefälle hatte sich demnach nach rund 1 Woche eingestellt.

Vers. 2—15 nach Tabelle 1: Die Versuche sollten die Wirkung bei größter Einschränkung der schädlichen Fläche zeigen. Die Rohrenden sind 5.4 mm stark (außer Vers. 8), senkrecht und eben abgeschliffen und in Versuch 2—13 hart aneinander geschoben, auch bei den längeren Schlauchstücken. Die Versuche sind streng auf Vergleich angelegt und, abgesehen von den in der Tabelle angeführten Änderungen, möglichst übereinstimmend durchgeführt. Alle Schlauchstücke (einschließlich Vers. 13) wurden luft-trocken in Verwendung genommen, in Vers. 15 wurde ein Schlauchstück gleicher Sorte nach Art eines Stopfens mit freier Schnittfläche angebracht.

Tabelle 1.

Versuch Nr.	Schlauchlänge in cm	Gegenstand des Vergleiches und Vorbehandlung	Temp.	Abgabe von Feuchtigkeit in mg				
				Im ganzen in		auf 1 Stde. i. Durch- schnitt in weiteren		
				20'	45'	3 ^h 33'	ca. 9 ^h	üb. 14 ^h
2	2	Schläuche verschiedener Länge, luft-trocken	20°	0.008	0.014	0.015	0.010	—
3	4		22°	0.009	0.019	0.021	0.014	—
4	8		21°	—	—	—	—	—
			19°	0.006	0.017	0.017	0.013	—
5	3	Temperatur-Einfluß	15°	—	—	—	—	—
6	3		16°	?	0.013	0.009	—	—
			40°	?	0.029	0.029	0.019	—
7	4	Stärke des Glasrohres 5.4 mm	20°	0.028?	0.019	0.013	—	—
8	4		21°	—	—	—	—	—
		„ „ „ 6.5 „	19°	0.012	0.012	0.008	0.005	0.003
9	4	„ „ „ 5.4 „ Schlauch innen gereinigt	18°	0.012	0.008	0.008	0.004	0.004
10	2	Schlauch aufge kittet Kitt im Schlauch zerbrochen	19°	0.0015	0.001	0.001	0.001	—
			19°	—	—	—	—	0.001
11	4	Schlauch mit wenig Glycerin vorbehandelt in gleicher Weise	ca.	—	—	—	—	—
			20°	0.021	0.012	0.005	—	0.002
12	4	mit Vaseline vorbehandelt	ca. 19°	0.011	0.005	0.004	—	0.002
13	4	Schlauch mit Paraffin imprägniert	20°	0.006	0.011?	0.008	0.004	0.002
14	3	Schlauch-Enden aufge kittet, 1.3 cm Abstand der Rohr-Enden	21°	0.036	0.039	0.028	0.019	—
15		Rohr-Enden ineinander geschoben, Schlauchstück als Stopfen mit freier Schnittfläche nach innen	24°	0.029	0.018	0.011	0.005	0.003

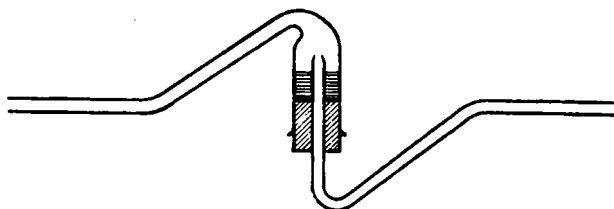
Versuch 16—18 nach Tabelle 2 betreffen die Wirkung von Kautschuk- oder Kork-Stopfen, wie sie für den Verschluss der Verbrennungsröhren verwendet werden. Die Versuchs-Temperatur entspricht ungefähr jener, die bei der Verwendung der Stopfen zur Verbindung von Verbrennungrohr und Absorptionsröhrchen anzunehmen ist (wobei aber direkte Erwärmung zur Verflüchtigung von kondensiertem Wasser nicht in Betracht gezogen ist!). Der seitliche offene Ansatz am Verbindungsrohr zwischen Phosphorpentoxyd und Phosphin war so kurz, daß der Luftstrom auf die Fläche des Stopfens unmittelbar einwirkte. Lichte Weite des Ansatzes 7.7 mm, schädliche Fläche daher 0.47 qcm, Höhe der Stopfen 21 mm. Die Kautschuksorte war grau, kompakt, spez. Gew. 1.15, der Korkstopfen ein ausgesucht tadelloses Stück. Der erste Kautschukstopfen war mehrere Monate, der Korkstopfen nur einige Tage über Calciumchlorid getrocknet.

Tabelle 2.

Vers. Nr.	Versuchsgegenstand	Temp.	Abgabe von Feuchtigkeit in mg					
			im ganzen in		im Durchschnitt auf 1 Stde. in weiteren			
			20'	40'	2 ^h	4 ^h	8 ^h	10 ^h
16	Kautschukstopfen, über Chlorcalcium getrocknet	53°	0.095		0.016	0.012	0.009	0.007?
17	Kautschukstopfen, luft-trocken	53°	0.092	0.064	0.036	0.023	0.016?	—
18	Korkstopfen, (kürzere Zeit) über Chlorcalcium getrocknet	54°	0.083	0.071	0.045	0.027	0.017	0.013

Für die Wirkung von gleichen Kautschuk-Stopfen bei schwach erhöhter Zimmer-Temperatur, die am Zuleitungs-Ende des Verbrennungsröhres herrscht, wurden am Verbrennungs-Apparat selbst die tieferen Werte von rund 0.05 mg bei luft-trocknen und rund 0.01 mg Wasser in 1 Stde. bei im Exsiccator getrockneten Stopfen als Anfangswerte ermittelt. Bei sehr langer Trocknung im Exsiccator fällt der Betrag aber unter 0.01 mg.

Vers. 19 betrifft die Rohrverbindung, die an früherer Stelle¹²⁾ für die Verbindung von Verbrennungrohr und Phosphin-Apparat vorgeschlagen worden war und durch die nebenstehende Figur wiedergegeben wird. Die Weite der äußeren Röhre war bei der vorliegenden Prüfung 7 mm, das Schlauchstück 5 mm hoch mit Quecksilber überschichtet.



Die Vorrichtung wurde entsprechend der früheren Vorschrift vor der Prüfung unter Evakuieren der Röhre erwärmt, bis Blasen vom Schlauch durch das Quecksilber aufstiegen. Der Versuch lieferte bei verschiedenen Schlauchsarten übereinstimmend gute Resultate, so daß die Angabe einer Versuchs-Reihe genügt. Angeführt sind die aufein-

¹²⁾ Ztschr. analyt. Chem. 66, 305 [1925], s. S. 332.

anderfolgenden Zeiten, die Temperatur der Vorrichtung und die auftretende Feuchtigkeit, wieder in mg auf 1 Stde.

9 ^h	9 ^h	10 ^h	10 ^h	7 ^h	7 ^h	8 ^h	14 ^h
27°	100°	136°	136°	173°	173°	177°	27°
0.0003	0.0005	0.018	<0.001	0.007	0.0043	0.003	0.0002 mg

Die vermehrte Abgabe von Wasser, wie sie sich bei 136° anfangs bemerkbar macht, tritt bei Erwärmung nach langer Abkühlung natürlich neuerdings auf. Die Erwärmung auf 170° hatte bei einer Versuchsreihe eine dauernde Störung zur Folge.

Der langsame Verlauf der Austrocknung von Kautschuk führte noch zu ein paar Versuchen, den Feuchtigkeitsgehalt nach dem Gewichtsverlust zu bestimmen. Die Ergebnisse werden dadurch ungenau, daß Kautschuk an sich an der Luft eine allmähliche Gewichtszunahme zeigt, wie schon von Dibbits (l. c.) festgestellt wurde.

Vers. 20: Ein Stück Parakautschuk-Schlauch von 1.3 g, in Streifen geschnitten, so daß die Oberfläche 30 qcm betrug, verlor in 24 Tagen im Exsiccator mit Calciumchlorid 1% an Gewicht, an freier Luft war das Anfangsgewicht in 21 Tagen wieder erreicht und in 12 Monaten um 1% überschritten. Der Feuchtigkeitsgehalt des luft-trockenen Schlauches wäre darnach mit rund 1.1% anzunehmen.

Vers. 21: Ein fester, grauer Kautschuk-Stopfen von 2.3 g verlor im Exsiccator in 5 Monaten 0.16% des Gewichtes, in 3 weiteren Monaten trat keine merkliche Änderung ein, nach 6 weiteren Monaten betrug der Gesamtverlust nur noch 0.12%. Die ursprüngliche Feuchtigkeit könnte auf etwa 0.2—0.25% geschätzt werden.

Vers. 22: 2 Korke von insgesamt 6.1 g verloren im Exsiccator 3% an Gewicht, an der Luft trat in einigen Tagen wieder eine Zunahme von 2.5% ein, das Anfangsgewicht wurde aber nicht mehr erreicht. Feuchtigkeits-Gehalt im luft-trocknen Zustand daher rund 2.5%.

Vier weitere Versuche über Durchlässigkeit bringen zur Ergänzung von Vers. 2—18 hauptsächlich die Verschiedenheit der Materialien zur Geltung.

Vers. 23: In einen Para-Schlauch von 8 mm Weite und 1.5 mm Wandstärke wurde eine Filtrierpapier-Rolle mit Calciumchlorid geschoben und beide Öffnungen mit Glasröhrchen verschlossen. Ein gleich hergerichtetes Schlauchstück mit Tonscherben diente als Gegengewicht. Die freie Innenfläche war 7.5 qcm. Die Gewichtszunahme wurde über ein Jahr verfolgt und schwankte mit der Zimmer-Temperatur zwischen 1.0 und 0.4 mg an 1 Tag.

Ferner wurden 6 flache zylindrische Glasgefäße von 19 mm Weite paarweise mit gleichen, festsitzenden Stopfen verschlossen. Das eine Gläschen enthielt Calciumchlorid, das andere war als Gegentara mit Tonscherben auf ungefähr gleiches Gewicht gebracht. Die Stopfen waren übereinstimmend 7.5 mm hoch und vollständig in das zylindrische Rohr versenkt.

Vers. 24: Verschuß-Stücke aus dunkelgrauem, sehr festem Kautschuk. Das Gewicht des Behälters mit Calciumchlorid zeigt über 1 Monat nur unregelmäßige Schwankungen im Bereich von 0.1 mg, erst nach 2 Monaten zeigt sich eine eindeutige Zunahme von 0.25 mg. Die weitere Zunahme, über 1 Jahr verfolgt, war je nach Zimmer-Temperatur und Luft-Feuchtigkeit 0.015—0.025 mg an 1 Tag.

Vers. 25: Verschuß-Stücke aus lichtem, ausgesucht weichem Kautschuk. Die Gewichtszunahme ist am 3. Tag deutlich merkbar und schwankt im weiteren Verlauf zwischen 0.10 und 0.15 mg an 1 Tag.

Vers. 26: Verschuß-Stücke aus porenfreiem Kork. Am 2. Tag (gleich bei der ersten Nachprüfung) zeigt sich schon eine bedeutende Gewichtszunahme, weiter an jedem Tag 0.8—1.5 mg.

Zum unmittelbaren Vergleich sind in Tabelle 3 die Diffusionswerte eingetragen, die unter gleichen äußeren Umständen und zwar in den Sommermonaten ermittelt wurden. Zum Vergleich wurden ferner die Werte von Versuch 23 und die konstanten Endwerte von Versuch 1 so umgerechnet, wie sie sich nach den Diffusionsgesetzen für Verschuß-Stücke von 19 mm Durchmesser und 7.5 mm Stärke ergeben müßten. Der Berechnung wurde nicht die Innenfläche der Schläuche, sondern der Mittelwert der inneren und äußeren Zylinderfläche zugrunde gelegt. In die Tabelle sind außerdem noch die spezif. Gewichte der Materialien eingesetzt, die eine deutliche Parallelität mit der Diffusions-Geschwindigkeit zeigen.

Tabelle 3.

Vers. Nr.	1	23	24	25	26
Material	Kautschuk-Schläuche		Kautschuk-Stopfen		Kork-Stopfen
Spez. Gew.	1.09	1.09?	1.17	0.98	ca. 0.2
mg H ₂ O auf 1 Tag.	0.04	0.06	0.025	0.15	1.5

Bei der zusammenfassenden Diskussion der Versuche 1—26 ist an erster Stelle der Vergleich mit dem Versuch über die Wirkung von „Schlauchgas“ in Abschnitt B von Bedeutung. Der Austritt von Feuchtigkeit aus Kautschuk macht bei sorgfältiger Verminderung der freien Kautschukfläche stets mehr, im allgemeinen ein Vielfaches der geringen Wasser-Menge aus, die aus „Schlauchgas“ bei absichtlicher extremer Vergrößerung der freien Fläche gebildet wurde. Der schädliche Einfluß auf die Wasserstoff-Bestimmung liegt ähnlich, aber noch eindeutiger als bei der Kohlenstoff-Bestimmung in der Durchlässigkeit und im Aufnahme-Vermögen für die stets vorhandene Luft-Feuchtigkeit, soweit nicht besondere Verunreinigungen des Kautschuks vorliegen.

Verschiedene Kautschuksorten enthalten bei gleicher Luft-Feuchtigkeit verschiedene Wasser-Mengen (Vers. 20 und 21) und lassen das Wasser mit sehr verschiedener Geschwindigkeit hindurchtreten (Tab. 3). Die schädlichen Wirkungen sind bei lockeren, spezifisch leichten Sorten um ein Vielfaches größer als bei härteren, spezifisch schweren; doch kann nach den wenigen untersuchten Fällen nicht entschieden werden, ob das spezif. Gewicht unmittelbar als Kriterium für die Durchlässigkeit brauchbar ist. Bei festen, schweren Sorten muß sich eine Trocknung vor der Verwendung zu Verschlüssen oder zu Verbindungen noch dadurch in erhöhtem Maße bemerkbar machen, daß sich das Diffusionsgefälle zwischen der getrockneten Innen- und der feuchten Außen-Luft erst nach langer Zeit einstellt (s. Vers. 1, ferner 24—26), d. h. auch das erste Eindringen von Feuchtigkeit erfordert mehr Zeit als bei weichen Sorten.

Die festgestellten Unterschiede ließen einen Versuch, für Zwecke der Elementaranalyse und ähnliche Fälle Spezialsorten von Schläuchen und Stopfen herzustellen, bei denen die fehlerhaften Wirkungen weitgehend vermindert sind, aussichtsvoll erscheinen.

Korkstopfen eignen sich nach eindeutigen Ergebnissen nicht für Zwecke der Elementaranalyse. Die Aufnahme von Wasser aus der feuchten

Luft ist jedenfalls nicht geringer als bei lockeren Kautschuksorten (Vers. 16—18 und 20—22), die Durchlässigkeit um ein Bedeutendes höher (Vers. 23—26, Tab. 3). Das Eindringen von Feuchtigkeit aus der Außenluft durch einen vorher getrockneten Stopfen scheint nach Vers. 18 schon nach wenigen Stunden mitzuspielen. Ein ähnlich ungünstiges Urteil hat sich auch für die Kohlenstoff-Bestimmung in der III. Mitteilung (l. c.) ergeben.

Temperatur-Erhöhung ruft, wie zu erwarten, durch Beschleunigung der Diffusions-Vorgänge eine Steigerung der Durchlässigkeit hervor (Vers. 5 und 6).

Die Abgabe von Feuchtigkeit an den vollständig (mit P_2O_5) getrockneten Luftstrom kommt in allen Fällen, nicht nur bei lufttrocknen Kautschuk- und Kork-Stücken zur Geltung, sondern auch nach Trocknung mit Calciumchlorid (z. B. Vers. 16).

Der übliche Vorgang, die schädliche Kautschukfläche durch Aneinanderstoßen der Rohr-Enden im Verbindungsschlauch auf ein Mindestmaß zu bringen, erweist sich bei einem Vergleich von Vers. 2—13 mit 1, 14—18 usw. als vorteilhaft und wirksam, doch lassen sich die Wirkungen des Kautschuks dadurch keineswegs vollständig ausschalten.

Praktisch vollständig erscheint die Wirkung bei der Einrichtung nach Vers. 19, Überschichten der Kautschukfläche mit Quecksilber, aufgehoben (ältere Versuche, ein gleiches Ergebnis durch Stanniol-Überzüge zu erreichen, hatten wenig Erfolg). Die Art der Verbindung bewährt sich sicher bei Temperaturen bis 100^0 und noch merklich darüber, wenn die nach sehr langem Stillstand bei Temperatur-Erhöhung anfänglich entweichende Feuchtigkeit berücksichtigt wird.

Überraschend wirksam erwies sich das Aufkitten des Schlauchstückes auf die beiden Rohr-Enden nach Versuch 10. Der Vorgang dürfte in manchen Fällen, wo höhere Temperaturen nicht in Frage kommen, einen einfachen und praktischen Ausweg bieten. Das Schlauchstück wurde unter Verwendung eines erwärmten Glasstabes auf der Innenseite gleichmäßig mit Krönigschem Glaskitt (Wachs und Kolophonium) überzogen und über die erwärmten Rohr-Enden geschoben. Der Durchtritt von Feuchtigkeit ist fast ganz aufgehoben und zeigt auch nur eine geringe Steigerung, wenn die zusammenhängende Kittkruste zwischen den Rohr-Enden durch Biegen zerbrochen wird.

Selbstverständlich könnte für den Zweck auch noch nach geeigneteren Kittsorten gesucht werden.

Das Schlauchstück von Versuch 13 war mit Paraffin bei Wasserbad-Temperatur getränkt, nachträglich aber wieder der Zimmer-Luft ausgesetzt worden. Die Wirkung der Behandlung ist deutlich, doch erscheint die Verwandtschaft des Kautschuks zum Wasser nicht gänzlich aufgehoben.

Bei Beurteilung der Durchlässigkeit von „vorschriftsmäßigen“ Rohrverbindungen nach Vers. 2—13 war auch die Frage von Interesse, wie weit hier eine Diffusion längs der Berührungsfläche von Glas und Kautschuk mitspielen könne. Durch den Vorgang würde die Maßnahme, die Rohr-Enden unmittelbar aneinanderstoßen zu lassen, zum Teil unwirksam gemacht werden. Der Gedanke war insbesondere durch die ausgiebige Wirkung des Aufkittens in Vers. 10 nahegelegt. Versuch 14 beweist, daß der Wasser-Austausch tatsächlich durch die Kautschukmasse selbst erfolgt und durch Aufkitten der Schlauch-Enden die Wirkung einer freien (kitt-freien) Kautschukfläche nicht

beeinträchtigt wird. Dafür sprechen auch die Versuche 2—4, in denen die Schlauchstücke 1—4 cm über die Rohr-Enden gezogen sind, wodurch sich aber keine regelmäßigen Unterschiede in der Durchlässigkeit ergeben.

Ein Vorgang der angegebenen Art scheint aber bis zu einem geringen Abstand von den Rohr-Enden doch mitzuwirken, wenn trotz dichtem Verschuß Ungleichmäßigkeiten im Aufliegen des Schlauches bestehen. Strammeres Aufliegen bei Verwendung stärkerer Röhren (Vers. 8), Entfernung des pulverigen Innenbelages neuer Schläuche (Vers. 9) und Anwendung von Gleitmitteln (Vers. 11 und 12) vermindern in merkbarer Weise die Diffusion, wirken also im Sinne einer Verminderung der freien Fläche. Die schwach vermehrte Feuchtigkeit zu Beginn des Versuches dürfte in den beiden letzten Fällen wohl auf den Feuchtigkeits-Gehalt der Gleitmittel zurückzuführen sein, obzwar sie in geringsten Mengen angewendet wurden.

Für den Fall der praktischen Analyse werden von den aufgezählten Diffusions-Wirkungen zumeist die geringsten Endwerte, die hier in den Dauer-Versuchen erreicht wurden, nicht in Frage kommen, dagegen erfahren die Wirkungen bei der geringeren Versuchsdauer eine gewisse Verminderung gegenüber den vorliegenden Befunden, wenn der Luft- oder Sauerstoff-Strom nicht mit Phosphorpentoxyd, sondern mit Calciumchlorid, d. h. nicht vollständig, getrocknet ist. Die Unsicherheiten in den Anfangswerten, die nach Tabelle 1 auch bei genau übereinstimmenden Versuchen nicht ganz vermieden werden konnten, werden bei neu hergerichteten Verbindungs-Stellen oder Verschlüssen an Analysen-Apparaten natürlich noch stärker hervortreten. Nicht nur das Ausmaß, sondern auch die Ungleichmäßigkeiten der störenden Einflüsse vermindern sich, wenn der Apparat länger im Gang ist.

Weitergehende Schwankungen in den untersuchten Wirkungen, als in Tabelle 3 durch die Versuche 1 und 23—25 angezeigt werden, dürften bei anderen Kautschuksorten im allgemeinen nicht auftreten, geradezu größenordnungsmäßige Steigerungen sind jedoch zu gewärtigen, sobald starke Temperatur-Erhöhungen wie z. B. zur Verflüchtigung von Kondenswasser vorgenommen werden.

Für das dem Analytiker wohl bekannte Eindringen von Feuchtigkeit in den Apparat während des Stillstandes sind die Werte der Tabelle 3 maßgebend; das Eindringen wird durch die Durchlässigkeit des Kautschuks ermöglicht. Das Ausglühen vor der Analyse ist nicht allein, wie es scheinen könnte, zur Verdrängung der Feuchtigkeit aus der Röhre nötig und unvermeidlich, auch die Stopfen und Schläuche bedürfen einer Trocknung von der Innenseite, weil die Feuchtigkeit in der ganzen Kautschukmasse eine gleichmäßige Verteilung angenommen und sich mit der Feuchtigkeit der Außenluft ins Gleichgewicht gesetzt hat. Für die Trocknung der Schläuche ist aber eine viel längere Zeit als für die Trocknung der Röhre nötig.

D. Wasser-Verluste durch Eindringen in Kautschuk.

Der Verlust von Wasser, das als Verbrennungs-Produkt zur quantitativen Bestimmung gelangen sollte, durch die aufsaugende Wirkung von Kautschuk-Verbindungsstücken zwischen Brennrohr und Absorptionsapparat stellt die Umkehrung der oben behandelten Einflüsse dar, und es werden dafür die bereits gewonnenen Gesichtspunkte teilweise Geltung haben. Grundsätzlich ist an dieser Stelle des Apparates natürlich mit den

Diffusions-Vorgängen nach beiden Richtungen zu rechnen. Das plötzlich auftretende Verbrennungs-Wasser wird von der trocknen Kautschukfläche zum Teil aufgesogen. Da das Eindringen in die Kautschukmasse langsam vor sich geht, wird die Hauptmenge davon rasch wieder an den folgenden trocknen Luftstrom abgegeben werden, ein Teil wird sich jedoch durch Diffusion in der Kautschukmasse verteilen und eine Änderung des früheren Diffusionsgefälles bewirken. Es wird also der ersten raschen Fortleitung der Hauptmenge des Wassers ohne scharfen Übergang eine langsam abfallende vermehrte Abgabe von Feuchtigkeit aus dem Kautschuk an den Luftstrom folgen. Ein vollständig trockner Schlauch in trockner Außenluft müßte offenbar einen dauernden Verlust von Wasser ergeben, während unter den praktisch herrschenden Umständen je nach dem ursprünglichen Feuchtigkeits-Gehalt des Kautschuks, der Diffusions-Geschwindigkeit usw. früher oder später ein Ausgleich eintreten und bei längerem Verlauf überschritten werden muß. Die folgenden Versuche sollten einen Maßstab für das Ausmaß dieser Nachwirkungen ergeben.

Für die Versuche diente der oben skizzierte Apparat, doch war zwischen der Trockenröhre mit Phosphorperoxyd und dem Versuchsobjekt (Kautschukstück) noch eine mit Quecksilber verschließbare Öffnung zum Einführen von Wasser-Proben angebracht wie in Mitteil. VI (l. c.), ferner zwischen dem Versuchsobjekt und dem Phosphin ein Hahn mit einer Längsrinne im Kücken, durch die dem Luftstrom der Austritt aus dem Apparat ohne Berührung mit dem Phosphin freigegeben werden konnte. Die Kautschuk- und Korkstücke wurden in Anlehnung an die Verhältnisse bei der Analyse auf 53—55° erwärmt, wozu ein Blechkasten mit Thermoregulator diente. Die Vorrichtung blieb vor den eigentlichen Versuchen so lange in Gang, daß die auftretende Feuchtigkeit ungefähr konstante Werte annahm (diese Werte sind in den Tabellen unter „im blinden Versuch“ angeführt). Die Versuchsobjekte müssen demzufolge als gut getrocknet aufgefaßt werden. Die Wasser-Proben wurden wie in der Mitteil. VI, aber ohne genaue Wägung in den Luftstrom gebracht, verflüchtigt und mit dem Luftstrom durch die Verbindungs- oder Verschlus-Stellen fortgeleitet.

Die Schlauchstücke waren demselben Para-Schlauch wie die früheren für die Versuche 1—15 entnommen, desgleichen waren die Schlauch-Verbindungen, sofern nichts anderes angegeben ist, nach den Angaben zu Versuch 2—13 hergerichtet, d. h. mit möglichst weitgehender Einschränkung der schädlichen freien Fläche.

Tabelle 4.

Vers.-Nr.	Art der Schlauch-Verbindung	cm Luft in 1h		Wasser-Mengen in mg					
				40'	30'	30'	1h	im ganzen	in 1h im blinden Versuch
27	Vergleichsversuch ohne Schlauch	170	unkorr. korr.	1.255 1.254	0.009 0.008 ₃	0.004 0.003 ₃	0.002 ₇ 0.001 ₃	1.271 1.267	0.001 ₆
28	Schlauch nur getrocknet	160	unkorr. korr.	1.643 1.627	0.055 0.043	0.023 0.011	0.027 0.002	1.748 1.683	0.025
29	Schlauch mit Paraffin behandelt	160	unkorr. korr.	1.527 1.524	0.061 0.058	0.010 0.007	0.009 0.004	1.607 1.593	0.005
30	ders. Schlauch, 1 cm Ab- stand der Rohr-Enden	155	unkorr. korr.	1.748 1.732	0.102 0.090	0.037 0.025	0.043 0.020	1.930 1.867	0.023

Die Versuche 27—30 zeigen das Zusammenwirken der Diffusionsvorgänge nach obiger Darlegung in ihrer Gesamtheit. Versuch 27 zeigt den Verlauf

der Wasser-Bestimmung nach der Phosphin-Methode ohne Beeinflussung durch Kautschuk oder Kork (nicht ganz ohne Einfluß erwies sich jedoch der Glashahn). In den Versuchen 28—30, im letzten Fall absichtlich durch freie Fläche gesteigert, macht sich die beschriebene Nachwirkung bemerkbar. Weitere Diskussion s. u.

Da für die quantitative Fortleitung des Chlorwasserstoffs aus dem Phosphin gemäß Vers. 27 ebenfalls eine gewisse Zeit erforderlich ist, wurden die Versuche 31—41 so durchgeführt, daß der Luftstrom nach Verflüchtigung des Wassers 5', 10' usw. je nach Angabe der Tabelle 5 ohne Berührung mit dem Phosphin abgeleitet wurde. Im weiteren Verlauf der Versuche kommt also nur jene Wassermenge zur Geltung, die nach den 5', 10' usw. in den Verbindungs-Stücken noch festgehalten war.

Tabelle 5.

Vers. Nr.	Art der Verbindung oder des Verschlusses	cem Luft im 1 ^a	Strom abgeleitet	Wasser-Mengen in mg					
				40'	75'	2h	im ganzen	in 1 ^h im blinden Versuch	
31	Schlauch nur getrocknet	160	5'	unkorr. korr.	0.035 0.023	0.027 0.006	0.035 0.002	0.097 0.031	0.016 ₃
32	ebenso	160	10'	unkorr. korr.	0.027 0.015	0.027 0.006	0.038 0.004	0.092 0.025	0.017
33	ebenso	160	20'	unkorr. korr.	0.025 0.013	0.026 0.002	0.040 0.002	0.091 0.017	0.019
34	ebenso	160	40'	unkorr. korr.	0.014 0.004	0.022 0.003	0.034 0.003	0.070 0.010	0.015 ₃
35	ders. Schlauch, 1 cm Abstand	160	5'	unkorr. korr.	0.154 0.136	0.058 0.024	0.069 0.015	0.281 0.175	0.027
36	der Rohr-Enden	160	10'	unkorr. korr.	0.080 0.062	0.054 0.020	0.066 0.012	0.200 0.094	0.027
37	Schlauch mit Paraffin behandelt,	160	10'	unkorr. korr.	0.019 0.013	0.017 0.006	0.019 0.001	0.055 0.020	0.009
38	1 cm Abstand der Rohr-Enden	160	10'	unkorr. korr.	0.038 0.030	0.027 0.013	0.030 0.008	0.095 0.051	0.011
39	Verschuß mit Kautschuk- Stopfen nach Vers. 16	150	10'	unkorr. korr.	0.018 0.015	0.014 0.008	0.015 0.005	0.047 0.028	0.005
40	Verschuß mit Kork nach Vers. 18	150	10'	unkorr. korr.	0.069 0.063	0.037 0.025	0.031 0.013	0.137 0.101	0.009
41	Verschuß mit Quecksilber nach Vers. 19	150	10'	unkorr. korr.	0.003 0.002	0.001 ₅ 0.000	0.003 0.000	0.007 ₈ 0.002	0.001 ₆
42	ohne Kautschuk und Kork	150	5'	unkorr.	0.002	0.002		0.004	0.001

In beiden Tabellen sind unter „unkorr.“, d. h. unkorrigiert, die tatsächlich bestimmten Wassermengen in mg angegeben. Bei den korrigierten Werten der zweiten Zeile sind jene Wassermengen in Abzug gebracht, die nach Maßgabe des blinden Versuchs im gleichen Zeitraum durch den Kautschuk eindringen.

Der Vergleich der korrigierten und nicht korrigierten Werte in Tab. 4, Vers. 28—30, zeigt, daß der richtige Betrag für das Wasser an sich erst nach langer Zeit erreicht würde, durch die Gegenwirkung der eindringenden Feuchtigkeit aber in den unkorrigierten Werten früher erreicht wird. Für die

Erlangung des richtigen Resultates kommt es in der Analyse auf die Einhaltung der richtigen, empirisch ermittelten Zeit an, die aber wieder stets gleiche Vorbedingungen voraussetzen würde. Die Unsicherheit wird um so geringer, je mehr beide Wirkungen eingeschränkt werden, es müssen sich hier notwendig dieselben Maßnahmen wie im Abschnitt C als vorteilhaft erweisen. Den Vorteil der kleineren Korrektur zeigt deutlich Vers. 27 im Vergleich zu 28—30.

Nach Vers. 31—34 kommt die Wirkung des Schlauches auch bei aneinander-stoßenden Rohr-Enden noch zur Geltung, und die Nachwirkung ist nach mehr als 40 Min. noch deutlich nachweisbar. Vergrößerung der Kautschukfläche ruft eine starke Steigerung hervor (Vers. 35 und 36).

Durchtränkung des Schlauches mit Paraffin (und ähnlich jedenfalls mit Vaseline) nach Fr. Pregl (l. c., S. 51) hat eine ausgiebige Verminderung der nachteiligen Eigenschaften zur Folge, wie der Vergleich von Vers. 29 mit 28, ferner von 37—38 mit 36 beweist.

Der paraffinierte Schlauch von Vers. 37 ließ bei der Versuchs-Temperatur von 53° reichlich aufgenommenes Paraffin austreten. Nach mechanischer Entfernung des Belages zeigt sich in Vers. 38 ein vermehrtes Festhalten von Feuchtigkeit. Ebenso wirkt Vermehrung der schädlichen Fläche in Vers. 30 gegenüber 29 trotz dem Paraffin-Gehalt nachteilig. Die Verwandtschaft des Kautschuks zum Wasser ist stark vermindert, aber nicht gänzlich behoben.

Die Wirkung des festen (spez. schweren) Kautschukstopfens in Vers. 39 ist in Anbetracht der großen freien Fläche von 0.47 qcm gering im Vergleich zum weicheren Schlauch im Vers. 32. Der lockere Korkstopfen von Vers. 40 erweist sich auch hier als nachteilig.

Am ausgiebigsten erscheinen die Wirkungen des Kautschuks wieder in Vers. 41 durch Überschichtung mit Quecksilber behoben.

Zusammenfassung.

Die Nachteile des Kautschuks bei der üblichen Verwendung in der Elementaranalyse liegen ganz überwiegend in der Resorptions-Fähigkeit und Durchlässigkeit für Wasser. Die Störungen durch Verflüchtigung organischer Substanz treten dagegen in der Wasserstoff-Bestimmung noch mehr in den Hintergrund als in der Bestimmung des Kohlenstoffs.

Das Ausmaß der bewirkten Störungen konnte unter verschiedenen, der praktischen Analyse entnommenen Voraussetzungen zahlenmäßig festgestellt und zum Vergleich der verschiedenen apparativen Einrichtungen verwertet werden. Die praktischen Folgerungen sind in den zusammenfassenden Diskussionen der Abschnitte C und D enthalten.

Bei der Durchführung der Untersuchungen, die den Mitteilungen IV—VII zugrunde liegen, hat mir Hr. Priv.-Doz. Dr. Fr. Hernler auch abgesehen von jenen Teilen, in denen er als Mitarbeiter angeführt ist, durch stets bereitwillige Übernahme von Bestimmungen wertvolle Dienste geleistet, wofür ich ihm hier aufrichtigen Dank ausspreche.

Innsbruck, Mai 1930.