

dung von Benzanilid zersetzt, nur daß das Reaktionsprodukt stark gelb gefärbt ist, aber nach 1-maligem Umkrystallisieren aus Petroläther sofort den richtigen Schmp. 162^o zeigt.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft danke ich dafür, daß sie mir durch ein Stipendium die Ausführung der Arbeit ermöglicht hat. Dem Direktor des Physikalisch-chemischen Institutes, Hrn. Prof. Dr. Max Bodenstein, danke ich für die Überlassung eines Arbeitsplatzes in seinem Institut. Hrn. Prof. Dr. G. Schroeter danke ich dafür, daß ich einen Teil der Versuche in seinem Institut ausführen durfte.

Der Chemisch-technischen Reichsanstalt danke ich für die freundliche Erlaubnis zur Benutzung des Kastschen Fallhammers.

240. Josef Lindner: Fehlerquellen in der organischen Elementaranalyse, VIII. Mitteil.: Das Ausglühen des Verbrennungsröhrchens und die Quellen der auftretenden Feuchtigkeit.

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

(Eingegangen am 16. April 1931.)

A. Vorbemerkungen.

Auf Grund der vorangegangenen Untersuchungen über Fehlerquellen¹⁾ angestellte Versuche zur Einrichtung eines möglichst einwandfreien Analysenapparates haben durch die Ausschaltung bereits erkannter störender Einflüsse noch einige Erscheinungen klarer hervortreten lassen, die für die Genauigkeit der Verbrennungs-Analysen von Bedeutung sind und nach ihrer näheren Feststellung insbesondere für die erfahrungsmäßige Praxis des Ausglühens eine weitgehende Aufklärung ergeben. Die in Mitteil. VII enthaltenen Angaben über das Auftreten von Feuchtigkeit haben damit eine genauere Präzisierung und zum Teil eine Ergänzung erfahren, insofern in der glühenden Verbrennungsröhre eine praktisch unbegrenzte Abgabe von geringen Wasserspuren nachgewiesen werden konnte, deren Ursprung nicht in der Unvollkommenheit von Verbindungsstellen, sondern im Rohr selbst und in Füllungsmaterialien zu suchen ist.

Das Ausglühen frisch beschickter Verbrennungsröhren ist eine dem Analytiker geläufige Forderung auf Grund praktischer Erfahrung und erweist sich auch bei Abwesenheit von Bleisuperoxyd als notwendig. Nach Verdrängung der von den luft-trockenen Materialien festgehaltenen Feuchtigkeit und der durch Verbrennung organischen Staubes gebildeten Wasserspuren, für die gemäß dem Verlauf einer Verbrennungs-Analyse ein rascher Abfall anzunehmen wäre, setzt ohne scharfen Übergang eine von der Art der Füllung abhängige, allmählich abnehmende Abfuhr von Wasser ein, die bei vorzeitiger Vornahme von Analysen positive Abweichungen in den Wasserstoff-Werten bewirkt. Eine genaue Verfolgung dieses aus der Praxis bekannten Vorganges zeigt, daß das Auftreten von Wasser einen außerordentlich langsamen Abfall aufweist, der sich über einen ganzen Tag und wesentlich darüber erstreckt und somit von der Fortbeförderung des Wassers in der Analyse

¹⁾ Mitteil. I und II: B. 59, 2561, 2806 [1926]; Mitteil. III: B. 60, 124 [1927]; Mitteil.: IV — VII: B. 63, 949, 1123, 1396, 1672 [1930].

grundsätzlich zu unterscheiden ist. Eine Verkürzung, aber keineswegs eine Ausschaltung des Trocknungsprozesses, läßt sich durch kräftiges Glühen der Füllmaterialien vor dem Einfüllen in die Röhre erreichen. Erfahrungsgemäß wird jedoch nach längerem Stillstand des Verbrennungs-Apparates ein neuerliches Ausglühen erforderlich, das einen ähnlichen Verlauf nimmt.

Als zweite wichtige Tatsache neben der Langsamkeit des Prozesses ergibt sich, daß sich die auftretenden Wasser-Mengen nicht dem Wert Null, sondern einem meßbaren Betrage nähern, der sich von der weiteren Dauer des Glühens weitgehend unabhängig, dagegen eindeutig abhängig von der Glüh-temperatur erweist. Temperatur-Steigerung hat eine bedeutende Vermehrung, bezeichnenderweise aber keine Erschöpfung der Feuchtigkeit für den Fall der späteren Erniedrigung der Temperatur zur Folge. Die vollkommenere Art der Verbindungen zwischen den Teilen des Apparates schloß eine erschöpfende Erklärung dieser Erscheinungen durch die Rückwirkung der Temperatur-Erhöhung auf die Verbindungs-Stellen nach *Mitteil. II, S. 2808* und *VII, S. 1673* aus. Die Aufklärung mußte wie in anderen, früheren Fällen in der getrennten Untersuchung der Glasröhre und der verschiedenen Füllungs-Materialien gesucht werden. Die einschlägigen Wirkungen des Bleisuperoxyds sind in *Mitteil. VI* behandelt worden.

Die Versuchs-Anordnung entspricht im wesentlichen jener in den vorangegangenen Arbeiten und ist durch die Reihenfolge der Apparat-Teile skizziert: Luft-Behälter (auf konstantem Druck eingerichtet) → Waschflasche als Blasen-zähler → Regulierventil²⁾ → Chlorcalcium-Röhrchen → Hartglas-Röhrchen mit Kupferoxyd → Phosphor-pentoxyd → Versuchsobjekt → Phosphin-Apparat. Unter Versuchsobjekt ist das zu prüfende Rohr oder das Rohr mit dem zu prüfenden Füllungs-Material zu verstehen.

Zwischen dem Versuchsobjekt und dem Pentoxyd einerseits, dem Phosphin-Apparat andererseits mußten Verbindungsstücke aus Kautschuk grundsätzlich vermieden werden, doch war eine einzelne Kautschuk-Verbindung zwischen dem zur Reinigung des Luft-Stromes dienenden erhitzten Kupferoxyd und dem zur endgültigen Trocknung dienenden Pentoxyd statthaft. Die Verflüchtigung verbrennbarer Produkte wurde überprüft und hat sich in Übereinstimmung mit den früheren Feststellungen (*Mitteil. VII*) als belanglos ergeben. Demzufolge wurde das Kupferoxyd in einem eigenen Hartglas-Röhrchen erhitzt, das mit einem Gummistöpsel in das für den Versuch bestimmte Rohr eingesetzt war. Letzteres war hinreichend lang, um das Pentoxyd im nicht erhitzten Teil unterzubringen. Auf der anderen Seite in der Richtung des Stromes lief es in eine enge, mit dem Ende senkrecht nach unten gebogenen Verlängerung aus. Hier wurde eine einfache und brauchbare Verbindung mit dem Phosphin-Apparat in der Weise hergestellt, daß das Zuleitungsrohr dieses Apparates mit dem dünnen Ende senkrecht nach oben gebogen und in die Öffnung des Hartglas-Rohres hineingeschoben wurde. Zur Abdichtung diente Quecksilber nach Art der bekannten Schliffe mit Quecksilber-Dichtung.

Zwischen Pentoxyd und dem Phosphin befand sich der Quecksilber-Verschluß und eine Schliffstelle am Phosphin-Apparat. Die im blinden Versuch, d. h. bei nicht erhitzter Röhre und bei einer Stromstärke von 200—400 ccm in der Stunde nachweisbaren Wasser-Mengen betragen weniger als 0.001 mg in der Stunde. Starke Temperatur-Erhöhung im Bereich des ganzen Apparates in der Art, wie sie auch durch das Anheizen der Röhre verursacht wurde, hatte eine nachweisbare Vermehrung zur Folge, die aber hinter der Wirkung einer Erhitzung der Röhre weit zurückblieb und kaum über 0.001 mg anstieg.

²⁾ Die umfangreichen Versuche mit Anwendung konstanter Luft-Ströme gaben Anlaß zur Konstruktion eines Fein-Regulierventils, das in der *Chem.-Ztg.* 55, 308 [1931] beschrieben ist.

Zur Erhitzung der Röhre diene, wo nichts anderes angegeben ist, ein vergrößerter Preglscher Langbrenner von 20 cm Länge. Die Röhren wurden dabei durch eine Umhüllung mit Asbestpapier und Drahtnetz geschützt. Eine Unvollkommenheit der Einrichtung lag in der Unsicherheit der Temperatur-Bestimmung, über die mit Rücksicht auf die übereinstimmenden Verhältnisse bei der Elementaranalyse hinweggegangen wurde.

B. Hartglas und Quarzglas.

Von Hartglas wurden nur die heute allgemein eingeführten „Supremax“-Röhren der Jenaer Werke zur Prüfung herangezogen, stets Röhren von 16—17 mm äußerem Durchmesser. Zum Vergleich wurde ein Rohr von vollständig durchsichtigem Quarzglas mit 13 mm innerem und 17 mm äußerem Durchmesser angeschafft. Die Feststellungen beziehen sich auf dieses einzelne Quarzrohr, aber auf eine beträchtliche Anzahl von Hartglas-Röhren.

Die für den Elementar-Analytiker vielleicht unvermutete, für den Silicat-Analytiker wahrscheinlich weniger überraschende Tatsache, daß Hartglas beim Erhitzen merkliche Mengen von Wasser abgibt, ließ sich qualitativ leicht und zuverlässig nachweisen. Die quantitative Bestimmung ergab beträchtliche Schwankungen, doch konnten wegen des vorherrschenden Einflusses der Temperatur mit den primitiven Heizvorrichtungen sekundäre Einflüsse nicht sicher ermittelt werden.

Wurden die Röhren mit dem Langbrenner mäßig erhitzt, so daß die Drahtnetz-Hülle auch auf der Oberseite schwach glühte, wie es für die Elementaranalyse noch ausreichend, so traten 2 Stdn. nach Beginn des Versuches, d. h. nach Entfernung der mehr zufälligen Anfangsmengen, im Durchschnitt etwa 0.010 mg Wasser in der Stunde auf. Nach mehreren Stunden oder nach einem Tag geht die Menge auf ungefähr die Hälfte zurück. Wird darauf rücksichtslos bis zur starken, gleichmäßigen Rotglut erhitzt, so steigen die Werte auf ein Vielfaches, etwa 0.050 mg an, um nach vielstündigem starken Erhitzen auf etwa 0.020 mg zurückzugeben. Wird darauf wieder mäßig erhitzt, so erweist sich die Quelle der Feuchtigkeit nicht erschöpft, es treten die früheren kleineren Werte wieder auf. Mit 0.005—0.020 mg können also die bei mäßigem oder heftigem Erhitzen in der Stunde dauernd auftretenden Wassermengen im Durchschnitt angenommen werden.

Einschieben der Glasröhre in ein Eisenrohr, um die unmittelbare Einwirkung der Flammgase zu beschränken, oder Erhitzen in einem elektrischen Ofen hat auf den Verlauf keinen Einfluß, soweit die Beurteilung der Temperatur nach dem Glühen einen Vergleich gestattet. Ausschlaggebend für die Feststellung der Herkunft des Wassers aus der Glasmasse ist dagegen eine noch weitere Steigerung der Temperatur. Bei einer 30 Stdn. erhitzten Röhre konnte die Wasser-Ausbeute durch Zuführung von Sauerstoff zum Langbrenner auf rund 0.10 mg in der Stunde gesteigert werden. Bei Annäherung an die Erweichungs-Temperatur im elektrischen Ofen stiegen die Mengen auf 2 mg in der Stunde, worauf jedoch bald eine Unterbrechung des Versuches durch Durchschmelzen der Röhren eintrat. Rohrstücken von 20 cm Länge, rund 100 g Glasmasse entsprechend, konnten so in zwei Versuchen 3.1 und 4.2 mg Wasser entzogen werden.

Bei Quarzglas konnte schon wegen der höheren Verarbeitungs-Temperatur des Materials eine geringere Abgabe von Wasser erwartet werden, doch war nach gelegentlich vernommenen Auffassungen vielleicht eher mit einer Durchlässigkeit zu rechnen.

Bei der Durchführung des Versuches entging das Verhalten in den ersten Stunden des Erhitzens durch eine Störung der Beobachtung. Das längere Zeit schon glühte

Rohr ergab bei einer vollständigen Versuchsreihe folgende Wassermengen auf 1 Stde. (die Zahlen in Klammern geben die Dauer in Stdn. an):

(8) Rohr nur unten schwach glühend	0.0009 mg
(4) Untere Hälfte des Rohres glühend	0.0012 mg
(2) Vollständig, aber auf der Oberseite nur dunkel glühend	0.002 mg
(2) Gleichmäßig glühend	0.0025 mg
(2) Höchste, mit dem Langbrenner erreichbare Glut	0.004 mg

Der mit dem Quarzrohr wiederholt erhaltene Wert von rund 0.005 mg bei starkem Glühen erwies sich indes mit dem oben für Supremax angegebenen Wert von 0.020 mg nicht als vergleichbar. Stufenweise stärkeres Erhitzen im elektrischen Ofen bis zu Temperaturen, bei denen Supremax-Glas glatt zusammenschmolz, hatten im Gegenteil nach anfänglicher Steigerung stets wieder einen Rückgang der Wassermengen, zuerst auf 0.002, schließlich bei ganz heller Glut noch auf 0.0035 mg zur Folge.

Es scheint demnach Quarzglas im Grunde mit dem Supremax-Glas ein übereinstimmendes Verhalten zu zeigen, wobei jedoch die gleich starke Wasser-Abgabe in das Gebiet bedeutend höherer Temperaturen verlegt ist. Außerdem scheint im Bereich der mit der Gasflamme erreichbaren Hitze die durch Temperatur-Erhöhung bewirkte Steigerung der Werte langsamer zurückzugehen. Ob bei noch höheren Temperaturen ein Emporschnellen der Werte wie beim Glas eintritt, konnte nicht ermittelt werden.

Sämtliche Erscheinungen, das gleiche Verhalten der Hartglas-Röhren in der Flamme und im elektrischen Ofen, der scharfe Anstieg der Werte bei der Erweichungs-Temperatur, endlich auch die viel tiefer liegenden Werte bei Verwendung der Quarzröhre, lassen das Auftreten der Feuchtigkeit eher auf eine Entwicklung aus der Glasmasse, vielleicht Zersetzung kleiner Hydroxyd-Mengen, als auf eine Diffusion durch die Glaswand zurückführen. Daß diese Auffassung mindestens zum Teil den Tatsachen entspricht, konnte für das Supremax-Glas bewiesen werden, indem ineinandergeschobene Supremax-Röhrchen im Quarzrohr erhitzt wurden. Die auftretende Feuchtigkeit betrug 0.0025 mg, wenn die Röhrchen im kalten Teil des Quarzrohres waren, stieg auf anfänglich 0.12 mg nach der Verschiebung in den heißen Teil und fiel nach 15 Stdn. auf 0.007 mg und nach der Entfernung aus dem heißen Teil des Rohres rasch wieder auf 0.0025 mg in der Stunde ab.

C. Kupferoxyd und Bleichromat.

Diese beiden wichtigsten oxydierenden Füllmittel wurden nur in Form einwandfreier Präparate geprüft, die mit Ausnahme von d bereits auf ihre Brauchbarkeit in anderer Richtung untersucht waren. Bei alkali-haltigem Kupferoxyd z. B. wäre ein abweichendes Verhalten zu erwarten. Kupferoxyd-Asbest wird wegen der vorwiegenden Wirkung der zweiten Komponente im nächsten Abschnitt behandelt; für die Erkennung der beiden Oxydationsmittel hat sich gerade die unbedingte Vermeidung von Asbest-Beigabe als notwendig erwiesen.

Die untersuchten Präparate waren: a) 50 g feinkörniges Kupferoxyd, dem Vorrat unmittelbar entnommen. Das Präparat war auf Grund früherer Untersuchungen von E. Merck besonders bezogen und vollständig alkali-frei. — b) 52 g feinkörniges, alkali-freies Kupferoxyd, das nach Angabe von Mitteil. IV mit Chromoxyd durchsetzt und bei den dort angegebenen Untersuchungen in Tiegel und Rohr erschöpfend ausgeglüht worden war. — c) 52 g drahtförmiges Kupferoxyd von E. Merck, alkali-frei, der Originalpackung unmittelbar entnommen. — d) 75 g Bleichromat von E. Merck, hirsekorn-groß, „zur Analyse“, direkt der Packung entnommen. — e) 52 g von einem gleichen Bleichromat, das aber wie b vor längerer Zeit nach Mitteil. IV ausgeglüht worden war.

— f) 65 g von drahtförmigem Kupferoxyd mit Bleichromat-Überzug nach Pregl, gleichfalls nach Mitteil. IV im Rohr ausgeglüht.

Präparat a, c und d wurden ohne jede Vorbehandlung in das Rohr eingefüllt. b, e und f können im Zustand einer Rohrfüllung angenommen werden, die erschöpfend ausgeglüht war, aber nach langem Stillstand eines neuen Ausglühens bedarf. Die Röhren wurden nach dem Einfüllen auf gleichmäßige Rotglut erhitzt und, wie unter Abschnitt A angegeben, ein Luft- oder Sauerstoff-Strom von rund 200 ccm in 1 Stde. durchgeleitet. Der Phosphin-Apparat wurde nach 30 Min. angeschaltet.

Die Kupferoxyd-Sorten verhielten sich fast übereinstimmend. Die vom luft-trockenen Material festgehaltene Feuchtigkeit ist in der ersten halben Stunde des Glühens fast vollständig verdrängt, in der zweiten halben Stunde treten nur noch Spuren von etwa 0.01—0.02 mg auf, die sich zum Teil aus der Art des Experiments erklären lassen. In der zweiten Stunde werden praktisch die Werte wie bei der leeren Röhre erreicht. Bei Bleichromat und Kupferoxyd-Bleichromat läßt sich eher eine Nachwirkung nachweisen, besonders beim nicht vorbehandelten Präparat d, bei dem eine stärkere Verzögerung z. T. auch durch die anfängliche Sauerstoff-Aufnahme bewirkt wird. Aber auch hier wurde nach 4 Stdn. der der Glasröhre entsprechende Grenzwert erreicht: 0.008 mg Wasser auf 1 Stde. Der Abfall entspricht in allen Fällen angenähert dem Verlauf einer Analyse, was durch Einbringen kleiner Wasser-Mengen in die Röhren und Wiederholung der Versuche nachgewiesen werden konnte.

Die Versuche zeigen, daß Ausglühen von gutem Kupferoxyd vor dem Einfüllen in die Röhre nicht sehr dringend ist und mehr als Vorsichtsmaßnahme erscheint. Wichtiger ist der Vorgang beim Bleichromat, was noch deutlicher aus den Versuchen von Mitteil. IV, S. 953 und 956 hervorgeht. Die Erscheinungen beim Ausglühen der fertigen Verbrennungsröhren finden jedoch weder im Verhalten des Kupferoxyds noch des Bleichromats eine Erklärung.

D. Asbest und Kupferoxyd-Asbest.

Obgleich der Asbest als wasser-haltig bekannt ist und die Vorschrift des Ausglühens vor dem Verwenden auf praktische Erfahrungen in dieser Hinsicht hinweist, dürfte er bei den Analytikern im allgemeinen doch als indifferenter Hilfskörper gelten. Dieser Auffassung entsprach wohl auch die Einführung von Platin-Asbest durch F. Kopfer³⁾ und von Kupferoxyd-Asbest durch E. Lippmann und F. Fleißner⁴⁾, wie zum Teil auch die heutige Anwendung in der Elementaranalyse.

Zur Untersuchung von Kupferoxyd-Asbest führte ein Mißgriff bei der Untersuchung des einheitlichen Kupferoxyds, die gleichzeitige Mitverwendung geringer Asbest-Mengen, die ein zähes Festhalten von Feuchtigkeit durch das Oxyd vortäuschte und die Verwendung möglichst kleiner Mengen des letzteren vorteilhaft erscheinen ließ. Da Kupferoxyd-Asbest in anderer Richtung tatsächlich Vorteile als Füllmittel besitzt und tatsächlich praktisch angewendet wurde, dürfte das Ergebnis der Untersuchung eine kurze Erwähnung verdienen. Zur Herstellung einer Rohrfüllung wurden (versuchsweise) 2 g Kupferoxyd in Salpetersäure gelöst, mit 3 g reinem Asbest aufgesogen, getrocknet und bis zur Dunkelfärbung erhitzt, dann zwischen zwei Stückchen Drahtnetz aufgelockert. Dieses Präparat gab, nach dem Vorgang wie unter C im Quarzrohr unter-

³⁾ B. 9, 1377 [1876].

⁴⁾ Ztschr. analyt. Chem. 7, 9 [1886].

sucht, nach $\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen auf gleichmäßige Rotglut in der Stunde noch über 1 mg Wasser ab (50 g Kupferoxyd unter C nur rund 0.02 mg). $\frac{1}{2}$ Stde. im Glühofen stark erhitzt, warm in das Rohr eingefüllt und weiter geglüht, lieferte es anfangs noch über 0.1 mg, nach 20 Stdn. noch 0.010 mg Wasser. Nach 2-stdg. heftigstem Erhitzen im Glühofen, wobei das Kupferoxyd in Oxydul umgesetzt wurde, und weiterem Glühen im Quarzrohr wurde nach insgesamt mehr als 40-stdg. Behandlung ein Wert von 0.006 bis 0.008 mg in der Stde. erreicht. Es kann daher das asbest-reiche Material vom Standpunkt der Wasserstoff-Bestimmung kurz als minder geeignet bezeichnet werden.

Von einheitlichem Asbest wurden darauf 3 Proben untersucht. Als besonders geeignetes Material standen 0.5 g Asbest von genau bekannter Vorbehandlung zur Verfügung, ein Rest der Proben, die vor $1\frac{1}{2}$ Jahren in den Untersuchungen nach Mitteil. V 30 bzw. 58 Stdn. im Rohr geglüht worden waren. Der Zustand kann also wieder mit jenem verglichen werden, dem sich eine Asbest-Zwischenlage im Verbrennungsrohr bei langem Stillstand des Apparates nähert. 0.5 g Gooch-Tiegel-Asbest von einem im Handel bezogenen Vorrat zeigten in der Art und Menge der Wasser-Abgabe eine nahe Übereinstimmung mit der ersterwähnten Probe. Ein im Laboratorium frisch bereitetes, rein weißes, feinfaseriges Reinprodukt, aus dem gleichen Instituts-Vorrat wie die Proben von Mitteil. V durch Auskochen mit Säure, erschöpfendes Auswaschen und energisches Ausglühen erhalten, einige Tage nach der Herstellung aus dem Vorratsgefäß genommen, unterschied sich nur durch die zu erwartenden geringeren Wasser-Mengen.

Die 0.5 g Asbest wurden im Quarzrohr, im übrigen genau wie die Proben von Kupferoxyd und Bleichromat behandelt, der Phosphin-Apparat wurde wieder nach $\frac{1}{2}$ Stde. angeschaltet. Beim Beginn des Erhitzens fiel die reichliche Ansammlung von Kondenswasser im kalten Teil des Rohres auf. Es wurden abgegeben:

Dauer des Erhitzens	$\frac{1}{2}$.	1	2	5	10	20	30 Stdn.
mg Wasser auf 1 Stde.	?	(ca. 0.4)	0.3	0.10	0.05	0.01	0.005

Die darauffolgende Wasser-Aufnahme in einem breiten, offenen Wägegölchen vollzieht sich langsamer, als bei einem normalen Adsorptionsvorgang anzunehmen wäre. Die Gewichtszunahmen waren:

nach . . .	15 Min.	1 Stde.	12 Stdn.	$1\frac{1}{2}$	10	14 Tagen
mg	3.3	6.4	10.8	12.1	15.5	16.6
in % . . .	0.66	1.3	2.2	2.4	3.1	3.3

Von den in 14 Tagen angezogenen 16.6 mg Wasser wurden im Exsiccator mit Calciumchlorid nur 3.6 mg wieder abgegeben, worauf nach ungefähr 1 Tage Gewichtskonstanz eintrat.

Mit der langsamen Bindung und Abspaltung des Wassers dürfte in Zusammenhang stehen, daß kleine Mengen Wasser, die im Quarzrohr verflüchtigt und über den ausgeglühten Kupferoxyd-Asbest fortgeleitet wurden, im Abtransport gegenüber dem Versuch mit Kupferoxyd wohl eine merkliche, aber keine schwerwiegende Verzögerung aufwiesen.

Für die Verwendung von Asbest im glühenden Teil der Verbrennungsröhre dürfte aus den Feststellungen Folgendes abzuleiten sein: Das langsame Schwinden der Feuchtigkeit beim Ausglühen der Verbrennungsröhre fällt mit dem Verhalten von Asbest zusammen. Eine wirksame Abkürzung des Vorganges kann nur bei sehr ausgiebigem Glühen vor dem Einfüllen in das Rohr erwartet werden. Flüchtigtes Glühen kann nur ein Austreiben der im obigen Versuch zu Anfang entweichenden, allerdings überwiegenden Feuchtigkeit zur Folge haben. Von ausgeglühtem Asbest kann Wasser wieder fest

gebunden werden, es dürfte neben der Adsorption noch eine sekundäre chemische Bindung anzunehmen sein. Der Abtransport des in der Verbrennungs-Analyse auftretenden Wassers wird in der Glühhitze nicht stark verzögert. Die obigen Versuche schließen aber nicht aus, daß kleine Mengen Wasser, die an sich merkbar wären, der Beobachtung entgingen, wenn sich die Wiedergabe infolge fester Bindung auf längere Zeit verteilte.

Eine etwas geänderte Rolle fällt dem Asbest zu, wenn er z. B. als Träger von Bleisuperoxyd bei tieferer Temperatur Verwendung findet. Eine gleich gereinigte, luft-trockene Probe von 0.5 g, nach dem Vorgang von Bleisuperoxyd in Mitteil. VI bei 200° untersucht, zeigte in der Wasser-Abgabe einen ganz ähnlichen Gang wie bei Glühtemperatur. In 46 Stdn. wurden 14.5 mg, d. i. 2.9% Wasser, abgegeben, zum Schluß noch 0.007 mg in der Stunde. Der Betrag kommt dem oben erreichten nahe, entspricht aber natürlich einem größeren, noch vorhandenen Wasser-Gehalt, und Glühen vor dem Einfüllen in das Rohr muß in diesem Fall wirksamer zur Geltung kommen. Die Adsorption macht sich bei der tieferen Temperatur stark bemerkbar. Beim Darüberleiten von Wasser nach dem obigen Vorgang konnte nach 8 Stdn. noch ein vermehrter Abtransport von Wasser aus dem Behälter nachgewiesen werden.

F. Feinverteiltes Silber.

Im Interesse der Vollständigkeit wurde auch die Wirkung von metallischem Silber, wie es zum Auffangen der Halogene Anwendung findet, ermittelt.

10 g der bei der Firma P. Haack (Wien) erhältlichen Silbertressen, 15 Min. im Quarzrohr geglüht, ließen nach Anschaltung des Phosphin-Apparates in der folgenden halben Stunde noch das Auftreten von etwa 0.010 mg Wasser erkennen. Im weiteren Verlauf war kein Unterschied gegenüber dem leeren Quarzrohr festzustellen.

Zusammenfassung.

Untersucht wurde, welche Materialien für das langsame und unvollkommene Schwinden der Feuchtigkeit beim Ausglühen von Verbrennungsröhren maßgebend sind, und zwar abgesehen vom Bleisuperoxyd, das wegen seiner stärker hervortretenden Wirkung schon in Mitteil. VI behandelt wurde.

Reines körniges oder drahtförmiges Kupferoxyd, fein verteiltes Silber, in fast gleicher Weise auch noch Bleichromat geben ihre Feuchtigkeit beim Glühen rasch an den Luftstrom ab.

Als maßgebend erwies sich in erster Linie der Asbest-Anteil der Rohrfüllung, sowohl im stärker erhitzten wie im mäßig erwärmten Teil der Röhre, in geringem Maße aber auch das Verbrennungsröhr selbst. Hartglas-Röhren geben bei Beginn des Erhitzens merkliche Wasser-Mengen ab, die sich allmählich vermindern und auf einen geringen, aber nicht belanglosen, im übrigen von der Glühtemperatur abhängigen Wert zurückgehen. Quarzglas verhält sich bei der Temperatur, die bei der Verbrennung eingehalten wird, ähnlich, die Werte liegen aber beträchtlich tiefer als bei Hartglas. Viel größere Mengen von Feuchtigkeit gibt luft-trockner oder flüchtig geglühter Asbest ab. Dem Verteilungsgrad zufolge gehen die hohen Anfangswerte verhältnismäßig viel stärker zurück als beim Glas, eine vollständige Erschöpfung konnte aber nicht erreicht werden.

Von ausgeglühtem Asbest langsam angezogene Feuchtigkeit kann nur durch langes Glühen wieder bis zum früheren Grad der Trockenheit ausgetrieben werden. Das im Gang der Verbrennung auftretende Wasser wird durch Asbest bei Glühtemperatur nur wenig, bei mäßiger Erwärmung, wie bei der Temperatur des Bleisuperoxyds (bis 200°), aber sehr merklich durch Adsorption zurückgehalten.

Innsbruck, April 1931.

241. J. W. Pette: Kondensationen von mehrwertigen Alkoholen, Zuckerarten und Oxy-säuren mit Aldehyden und Ketonen mittels Phosphorpentoxyds.

(Eingegangen am 4. Mai 1931.)

In einer Mitteilung „Aceton-Kondensation mit Phosphorpentoxyd“ im März-Heft dieser Zeitschrift beschreiben Lennart Smith und Johann Lindberg¹⁾ die Darstellung einer Reihe von Produkten aus Zuckerarten, Polyalkoholen und Mandelsäure mit Aceton, wobei sie als Kondensationsmittel das Phosphorpentoxyd verwenden. Dieses Verfahren ist nicht ganz neu, denn es wurde schon 1906, wenn auch in etwas anderer Form, von Alberda van Ekenstein und Blanksma²⁾ benutzt. Diese kondensierten damals eine Reihe von Zuckerarten, Glucosiden und Oxy-säuren mit Benzaldehyd und *p*-Toluylaldehyd, indem sie die Komponenten in einem Mörser mit P₂O₅ zusammenrieben und das so entstandene Produkt mit Eiswasser verdünnten. Im allgemeinen lieferte die Methode sehr gute Resultate und vielfach bessere, als sie bei Verwendung von konz. wäßriger Salzsäure oder von etwas verdünnter Schwefelsäure von Meunier³⁾ und später von E. Fischer⁴⁾ erzielt wurden.

Schon seit längerer Zeit bin ich auf Vorschlag von Hrn. Prof. Blanksma damit beschäftigt, näher zu untersuchen, ob das Phosphorpentoxyd wirklich immer der Salz- oder Schwefelsäure überlegen ist, wenn man Aldehyde und Ketone mit Polyhydroxyverbindungen kondensieren will. Es zeigte sich dabei, daß dies oft der Fall ist.

Als Beispiel wähle ich die Darstellung des Tribenzal-mannits. Meunier³⁾ erhielt diese Verbindung, als er eine Lösung von Mannit in konz. wäßriger Salzsäure mit Benzaldehyd schüttelte. Der Schmelzpunkt des sich bald absetzenden weißen Produktes lag nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 207°.

Die Elementaranalysen von Meunier hatten ergeben:

Gef. C 72.21, 72.03, 72.03, 72.06, 71.96, H 5.31, 5.77, 5.58, 6.05, 6.18; ber. für Tribenzal-mannit: C 72.65, H 5.80.

Der Kohlenstoff-Gehalt wurde mithin immer ca. 1/2% zu niedrig gefunden, worauf übrigens schon Meunier selbst hinwies; sein Tribenzal-mannit enthielt also wahrscheinlich immer noch etwas Dibenzal-mannit. Es gelang

¹⁾ B. 64, 505 [1931].

²⁾ Rec. Trav. chim. Pays-Bas 25, 153, 162 [1906]; C. 1906, II 22, 23.

³⁾ B. 23, Ref. 566 [1890]; Ann. Chim. Phys. [6] 22, 412 [1891].

⁴⁾ s. z. B. B. 27, 1524 [1894].