

Rückstand läßt sich auch im Vak. nicht destillieren (Zersetzung). Er wurde deshalb in 75 ccm Petroläther gelöst und in der Kälte mit 2-mal 25 ccm 89-proz. Phosphorsäure geschüttelt. Die rein grüne Petroläther-Lösung wurde dekantiert und die Phosphorsäure-Additionsverbindung mit Eiswasser und Äther zerlegt. Nach Waschen mit  $n/_{10}$ -NaOH wurde getrocknet, das Lösungsmittel verjagt und der Rückstand mit gesättigter, alkohol. Trinitrobenzol-Lösung versetzt. Nach kurzem Aufkochen fiel die Additionsverbindung aus. Sie wurde abgenutscht und mit wenig Alkohol gewaschen. Nach 2-maligem Umkrystallisieren Schmp. 166°. Ausb. 2.5 g, prismatische Nadeln.

$C_{19}H_{17}N_3O_6$  (383.1). Ber. N 10.96. Gef. N 10.76, 10.83.

Aus den grün gefärbten Azulenanteilen konnte durch fraktioniertes Ausziehen mit verd. Natronlauge eine tiefblaue Lösung erhalten werden, doch gelang es nicht, daraus ein reines Produkt zu gewinnen.

Der Chemiewerk „Homburg“ A.-G., Frankfurt a. M., danken wir für die Überlassung von Diazoessigester.

### 106. Josef Lindner: Der Wassergehalt und das hygroskopische Verhalten des gereinigten Asbests. XI. Mittel. über Fehlerquellen in der organischen Elementaranalyse\*).

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

(Eingegangen am 3. April 1943.)

Das Urteil über die Anziehung und das Festhalten von Feuchtigkeit durch „gereinigten Asbest“ ist nicht einheitlich. Schon die Angaben darüber, wie stark Kieselsäure bei der gravimetrischen Bestimmung erhitzt werden muß, sind einander widersprechend<sup>1)</sup>. Reiner Goochtiiegelasbest ist nach I. M. Kolthoff<sup>2)</sup> nicht hygroskopisch, wohl aber unvollständig gereinigter. Durch Auskochen mit Salzsäure könne er gereinigt werden. Für die Mikroelementaranalyse empfiehlt F. Pregl<sup>3)</sup> in den älteren Auflagen seiner Monographie käuflichen gereinigten Goochtiiegelasbest, der zuvor auf einem Platintiegeldeckel heftig zu glühen sei. Die neueste, von H. Roth bearbeitete Auflage schreibt Reinigung dieses Asbests mit Salzsäure, Waschen und vollständiges Trocknen bei 120°, aber auch noch Ausglühen auf Platin vor. So gereinigter Asbest halte kein Wasser fest. Dagegen erklären J. Unterzaucher und K. Bürger<sup>4)</sup> bei Beschreibung ihrer Sauerstoffbestimmung: „Die Anwendung von Asbest verbietet sich infolge seiner Hygroskopizität, wie wir durch Versuche feststellen konnten.“ M. Boëtius<sup>5)</sup> kommt bei der Untersuchung energisch gereinigten Asbests zum Ergebnis, daß die letzten Wasser Spuren beim Erhitzen im Luftstrom schwer und langsam abgegeben werden, eine wesentliche Zurückhaltung von Wasser im Verbrennungsrohr aber nicht zustande komme.

Eigene Untersuchungen über Asbest<sup>6)</sup> haben ein vollkommeneres Bild über den Verlauf der Wasserabgabe im Verbrennungsrohr gebracht. Von

\*) N. Mittel.: B. 67, 1652 [1934].

<sup>1)</sup> Vergl. F. P. Treadwell, Lehrbuch der analyt. Chemie, Bd. II, S. 415.

<sup>2)</sup> Pharm. Weekblad 58, 401 [1921] (C. 1921 IV, 165).

<sup>3)</sup> F. Pregl bzw. F. Pregl u. H. Roth, Die quantitative organ. Mikroanalyse, 3. Aufl., Berlin 1930, S. 30; 4. Aufl., Berlin 1935, S. 40, 48. <sup>4)</sup> B. 71, 429 [1938].

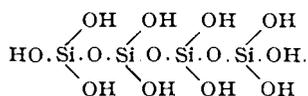
<sup>5)</sup> Über die Fehlerquellen bei der mikroanalytischen Bestimmung des Kohlen- und Wasserstoffes, Berlin 1931, S. 44.

<sup>6)</sup> VIII. Mittel.: B. 64, 1560 [1931]; vergl. auch Fußn. 7.

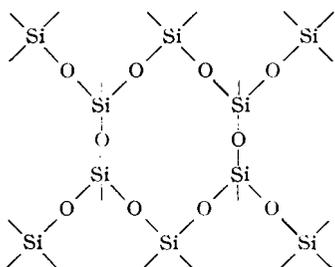
ausgeglühtem Asbest an der Luft wieder aufgenommene Feuchtigkeit wird z. Tl. auch wieder fest gebunden. Eine Verzögerung im Auftreten des bei der Verbrennung gebildeten Wassers war nachweisbar, aber nicht schwerwiegend. Dieser Befund war indessen mit der Vorbehandlung des verwendeten Asbests in Zusammenhang zu bringen. Es konnte nämlich später gezeigt werden<sup>7)</sup>, daß die Fähigkeit zur Wiederaufnahme von Wasser durch Glühen bei sehr hoher Temperatur weitgehend behoben werden kann. Die neuerliche Untersuchung sollte die vorliegenden Fragen endgültig klären. Dem Verhalten des gereinigten Asbests kommt aber außer dem analytischen noch ein theoretisches Interesse zu.

Es muß betont werden, daß der in der Analyse verwendete Asbest mit dem gleichnamigen Mineral nicht wesensgleich ist, sondern infolge der Behandlung mit Säure nur den Kieselsäureanteil des ursprünglichen Silicats mit mehr oder weniger Wasser darstellt. Als Ausgangskörper soll hier nur der Serpentin-asbest oder Chrysotil ( $H_4Mg_3Si_2O_9$  mit teilweiser Vertretung des Mg durch  $Fe^{II}$ ) in Betracht gezogen werden.

Nach einer von G. Tschermak<sup>8)</sup> stammenden, von anderer Seite angefochtenen Auffassung kann die Konstitution der den Silicaten zugrunde liegenden Kieselsäuren durch Zersetzung der Minerale mit Säuren und Untersuchung der freigemachten Kieselsäuren auf ihr Verhalten beim Entwässern erschlossen werden. Auf dieser Grundlage hat S. Hillebrand<sup>9)</sup> den Serpentin-asbest untersucht und für „Chrysotilsäure“ die Formel  $H_{10}Si_4O_{13}$  abgeleitet. Als Konstitutionsformel wurde nach der damaligen Auffassung aufgestellt:



B. E. Warren und W. L. Bragg<sup>10)</sup> sind mit Hilfe der röntgenometrischen Methode in der Silicatforschung zu einer Auffassung über den Aufbau des Chrysotils gelangt, dessen Prinzip durch die nebenstehende Kieselsäure-



formel zum Ausdruck gebracht wird. Das Krystallgitter enthält endlose Doppelketten aufeinanderfolgender Si- und O-Atome, die von der Faserstruktur des Asbests Rechenschaft geben. Die Art der Kettenbildung ohne Beteiligung der Metallatome erklärt aber auch den Fortbestand der Faserstruktur<sup>11)</sup> nach dem Herauslösen des Magnesiums und bestätigt damit die Annahme Tschermaks, daß die Konstitution der Kieselsäure bei der Säurebehandlung erhalten bleibe. Man erkennt ferner,

<sup>7)</sup> J. Lindner, Mikromaßanalytische Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs mit grundlegender Behandlung der Fehlerquellen in der Elementaranalyse, Berlin 1935, S. 98. <sup>8)</sup> Siehe u. a. Ztschr. physik. Chem. **53**, 394 [1905].

<sup>9)</sup> Sitz.-Ber. Akad. Wiss. Wien **115**, 697 [1906].

<sup>10)</sup> Ztschr. Kristallogr. Krystallogem. usw. **76**, 201 [1931].

<sup>11)</sup> Es muß hier unerörtert bleiben, wie weit der von B. E. Warren u. K. W. Hering in neuerer Zeit erwogene Aufbau des Chrysotils nach einem Schichtengitter den gleichen Anforderungen zu genügen vermag. Vergl. Physic. Rev. [2] **59**, 925 [1941]; Bull. Amer. phys. Soc. **16**, Nr. 2, 18 [1941] (C. **1941** II, 2419).

daß die Doppelkette zu einer Formel  $(\text{Si}_4\text{O}_8)_n \cdot (\text{H}_2\text{O})_m$  für die Kieselsäure führt, in der die Gruppe  $(\text{Si}_4\text{O}_8)$  der Chrysotilsäure Hillebrands  $\text{H}_{10}\text{Si}_4\text{O}_{13} = (\text{Si}_4\text{O}_8)(\text{H}_2\text{O})_5$  als Einheit des Multiplums auftritt. Muß demnach der Auffassung Tschermaks ein richtiger Kern und dem „gereinigten Asbest“ ein im wesentlichen einheitlicher chemischer Aufbau zuerkannt werden, so kommt dem Verlauf der Wasserabspaltung bis zur vollständigen Überführung in das Säureanhydrid, der Wiederaufnahme von Wasser und allfälligen Zusammenhängen mit der Strukturformel ein beachtenswertes theoretisches Interesse zu.

### Beschreibung der Versuche.

I) Als Ausgangsstoff diente, wie für die früheren Untersuchungen, ein fein- und langfaseriger Serpentin-asbest der folgenden Zusammensetzung:  $\text{SiO}_2$  38.83%,  $\text{MgO}$  38.33%,  $\text{FeO}$  2.31%,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  5.67%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  0.11%,  $\text{H}_2\text{O}$  (Glühverlust) 14.64%. Dieser Asbest wurde wie üblich durch Behandlung mit Salzsäure und etwas Salpetersäure auf dem Wasserbade und durch erschöpfendes Waschen gereinigt und bei  $110^\circ$  getrocknet. Das Reinprodukt blieb auch beim Glühen rein weiß und war mit Flußsäure praktisch vollkommen flüchtig. Zur leichteren Handhabung im Versuch wurden geeignete Mengen Asbest, je 250 mg  $\text{SiO}_2$  enthaltend, in feuchtem Zustand in Glasröhren zu Zylindern zusammengepreßt und wieder getrocknet. Unter Asbest 1, 2, ... usw. sind im folgenden solche Asbestzylinder zu verstehen.

II) Ein erster Gesamtversuch galt der Erfassung des hygrokopischen Verhaltens in Abhängigkeit von der Temperatur der Vorbehandlung sowie von der Luftfeuchtigkeit und der Temperatur beim Ausgleich des Wassergehaltes. Für diesen Zweck wurde Asbest 1 24 Std. bei rund  $20^\circ$  über  $\text{P}_2\text{O}_5$  getrocknet. Asbest 2—9 wurde einzeln in einem Quarzrohr im vollständig trocknen Luftstrom mittels eines elektrischen Röhrenofens je 1 Stde. auf Temperaturen zwischen  $110^\circ$  und  $1070^\circ$  erhitzt, in Wägeröhrchen gleiten gelassen und gewogen. Zur Einhaltung gleicher Versuchsbedingungen wurden alle Zylinder gleichzeitig in einem Exsiccator aufeinanderfolgend neben 69-, 64-, 58-, 47- und 30-proz. Schwefelsäure gestellt, die eine 5-, 10-, 20-, 40- und 75-proz. Sättigung des Luftraumes mit Feuchtigkeit bewirken. (Interpoliert nach Landolt-Börnstein, 5. Aufl., Erg.-Bd. II, S. 1288.) Zur Beschleunigung des Feuchtigkeitsausgleiches wurde mit der Wasserstrahlpumpe evakuiert. Der Ausgleich erforderte je nach Menge des zu übertragenden Wassers mehrere Stunden bis zu einem Tage, ohne Evakuierung ein mehrfaches der Zeit. Die zur Behebung des Vakuums in den Exsiccator eingeleitete Luft wurde mit Schwefelsäure übereinstimmender Konzentration getrocknet. Die Gewichtszunahme der Gläschen zeigte die Aufnahme von Wasser durch den Asbest an. Jeder Feuchtigkeitsausgleich wurde durch mehrmalige Wiederholung mit Säure gleicher Konzentration nachgeprüft. Nach dem Ausgleich mit 30-proz. Säure wurde der Versuch in umgekehrter Reihenfolge mit 47-, 58-, 64-, 69- und 92-proz. Säure durchgeführt. Die gesamte Dauer betrug über 2 Monate. In mehrfachen Versuchen wurde besonders festgestellt, daß das Gleichgewicht des Feuchtigkeitsausgleiches durch das Evakuieren des Exsiccators nicht merklich beeinflußt wird.

Die Genauigkeit der Bestimmungen litt unter der unvollkommenen Dichtigkeit der Glasschliffe an den Wägegläschen und besonders unter den Schwankungen der Zimmertemperatur, bei der die Ausgleichs verfolge wurden.

Die Temperaturmessungen im Röhrenofen, mit Hilfe eines Platin-Platin-Rhodium-Thermoelementes durchgeführt, dürften in den höheren Lagen noch auf 10—15° zutreffend sein. Die Wirkungen der berücksichtigten Einflüsse kommen dank der übereinstimmenden Behandlung eindeutig zur Geltung.

Die Ergebnisse sind in Tafel 1 auszugsweise zusammengestellt, unter den Nummern der Asbestzylinder zunächst die Temperaturen der vorangehenden Trocknung, in Zeile 1 die Wassergehalte nach dieser Trocknung, in Zeile 2—14 die Wassergehalte nach den Feuchtigkeitsausgleichen. Die H<sub>2</sub>O-Gehalte sind umgerechnet auf mg, die auf je 1000 mg SiO<sub>2</sub> entfallen.

Tafel 1.

H<sub>2</sub>O-Gehalt von Asbest in mg auf 1000 mg SiO<sub>2</sub> bei verschiedener Luftfeuchtigkeit.

Asbest-Nr. ....				1	2	3	4	5	6	7	8	9
Zeile	% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	% F	Stdn.	Trocknungs-Temp.								
				20°	110°	200°	390°	625°	760°	865°	970°	1070°
1	(P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ) <sup>1</sup>	0		62.0	60.6	57.1	36.2	14.7	7.9	4.1	3.5	1.8
2	69	5	62	101.2	102.1	98.3	69.2	26.1	11.6	6.9	5.8	3.7
3	64	10	67	115.3	116.8	113.7	85.5	35.7	14.6	8.95	6.9	4.5
4	58	20	2	136.6	132.0	129.1	100.1	43.7	17.2	10.5	7.9	4.5
5	58	20	68	136.3	132.0	129.2	102.8	48.9	19.0	11.3	8.4	4.55
6	47	40	4 <sup>1</sup> / <sub>3</sub>	181.5	178.8	176.0	149.5	89.9	41.2	22.3	12.8	7.2
7	47	40	89	181.2	177.8	176.4	153.7	104.5	57.8	35.3	20.1	11.0
8	30	75	20	332.2	332.2	330.0	305.7	256.5	204.8	173.9	121.8	68.7
9	30	75	226	332.2	332.8	331.0	312.5	269.0	228.9	203.0	155.8	97.0
10	47	40	77	184.6	183.4	182.3	167.3	138.3	112.4	97.5	75.5	49.1
11	58	20	69	140.7	139.3	137.9	123.5	94.9	72.9	60.3	45.0	28.2
12	64	10	67	116.7	114.7	113.6	99.6	72.7	53.7	43.8	32.9	21.5
13	69	5	85	102.8	101.3	99.9	86.0	61.4	45.3	36.7	28.6	18.9
14	92	0	163		64.7	63.8	53.4	39.2	31.0	26.3	21.6	14.8

Die neben 69- bis 30-proz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Zeile 2—9) aufgenommene Feuchtigkeit wird bei Umkehrung des Versuches (Zeile 10—14) nicht durchwegs in übereinstimmendem Maße wieder abgegeben. Bei gleicher Luftfeuchtigkeit

Tafel 2.

Betrag des festgebundenen H<sub>2</sub>O beim Ausgleich mit abnehmender Luftfeuchtigkeit, in mg auf 1000 mg SiO<sub>2</sub>.

Asbest-Nr. ....			1	2	3	4	5	6	7	8	9
% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	% F.		Trocknungs-Temp.								
			20°	110°	200°	390°	625°	760°	865°	970°	1070°
47	40		3.4	4.6	6.3	17.8	48.4	71.2	75.2	62.7	41.9
58	20		4.4	7.3	8.8	23.4	51.2	55.7	49.8	37.1	23.8
64	10		1.4	-2.1	-0.1	14.1	37.0	39.1	34.8	26.0	17.0
69	5		2.1	-0.8	1.6	16.8	35.3	33.7	29.8	22.8	15.2

wird ein Teil, von links nach rechts in zunehmender Menge, festgehalten. Diese Mehrbeträge sind in Tafel 2 zusammengestellt.

Um die Temperaturen festzustellen, bei denen die nach Tafel 2 festgehaltenen Wassermengen wieder abgegeben werden, wurden die Asbestzylinder wie bei Anfang des Versuches wieder einzeln im Quarzrohr auf steigende Temperaturen erhitzt. Tafel 3 gibt in Zeile 1 den Wassergehalt nach der einleitenden Trocknung an, in Zeile 2—7 die Temperaturen der neuerlichen Trocknung und die im Vergleich zu Zeile 1 verbliebenen Mehrgehalte an Wasser.

Tafel 3.

Überschüssiger Wassergehalt im Vergleich zur ersten Trocknung, in mg auf 1000 mg SiO<sub>2</sub>.

Asbest-Nr. ....		2	3	4	5	6	7	8	9
Ursprüngl. Trockn.-Temp.		110°	200°	390°	625°	760°	865°	970°	1070°
	Ursprüngl. H <sub>2</sub> O-Geh.	60.6	57.1	36.2	14.7	7.9	4.1	3.5	1.8
1									
2	110°	3.9 ?	7.4	17.1	25.0	23.9	22.6	17.4	13.2
3	200°	-2.7	0.4	11.8	20.9	20.9	18.6	14.0	9.7
4	300°			4.7					
5	390°			-2.9	8.8				
6	625°				-2.2	4.8	2.9	2.0	1.7
7	760°					-2.1	0.7	-0.1	-0.3

Abschließend wurden die Asbestzylinder zur Ermittlung des genauen SiO<sub>2</sub>-Gehaltes auf 1150° erhitzt.

III) Nach den Ergebnissen der früheren Untersuchung<sup>7)</sup> hätte der auf 1070° erhitzte Asbest 9 eine fast vollständige Behebung der hygroskopischen Eigenschaft zeigen sollen, während der Versuch nur eine beträchtliche Verminderung hervortreten läßt. Auffälligerweise nahmen dagegen zwei Asbestzylinder (10 und 11), die wie in der früheren Untersuchung in einem Glühofen nach Ferichs-Normann erhitzt wurden, und zwar je 1 Stde. auf 970° bez. 1080°, neben 30-proz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in 2 Monaten nur 41 mg bzw. 1.2 mg Wasser auf je 1000 mg SiO<sub>2</sub> auf, gegenüber 152 mg bzw. 95 mg im Falle von Asbest 8 und 9. Es wurden hierauf 2 Asbestzylinder (12 und 13) genau übereinstimmend (gleichzeitig, in zwei parallel eingeschobenen Quarzröhren) 1 Stde. auf 1030° erhitzt, ebenso zwei weitere Zylinder (14 und 15) auf 1080°, 12 und 14 jedoch in vollständig trockenem, 13 und 15 in stark angefeuchtetem Luftstrom, letzteres durch Einschaltung einer Waschflasche mit warmem Wasser. Die feuchte Luft wurde vor dem Abkühlen durch trockne verdrängt. Die Gewichtszunahmen neben 30-proz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> betragen, auf 1000 mg SiO<sub>2</sub> bezogen:

		mg nach		
		16 Stdn.	1½ Tagen	9 Tagen
bei Asbest 12 (1030°, trocken) .....		64.7	73.0	83.8
13 (1030°, feucht) .....		11.3	14.6	16.3
14 (1080°, trocken) .....		26.0	30.0	33.1
15 (1080°, feucht) .....		4.1	(5.8?)	5.3

Praktisch vollständige Behebung der Wasseranziehung wurde bei einem Zylinder (16) durch 2-stdg. Erhitzen auf 1170—1180° in einem elektrischen Glühofen erreicht. Es trat hierbei starke Sinterung ein.

IV) Ein käuflicher Goochtiiegelasbest hatte in einer vorangegangenen Untersuchung<sup>6)</sup> im hygroskopischen Verhalten Übereinstimmung mit dem Reinprodukt aus Serpentin-asbest gezeigt. Im Gegensatz dazu erwies sich ein neu bezogener Asbest für Goochtiiegel als kaum merklich hygroskopisch. Das Präparat war nicht einheitlich feinfaserig, nahm beim Erhitzen eine schmutzige Färbung an und gab an Salzsäure merklich Eisen ab, zeigte aber neben 30- und 92-proz.  $H_2SO_4$  eine ganz geringe Gewichtsveränderung, desgleichen nach Glühen kaum eine Gewichtszunahme. Nach Reinigung mit Salzsäure trat, im Gegensatz zur Beobachtung Kolthoffs, eine merkliche hygroskopische Wirkung in Erscheinung.

V) Die Auswirkung der hygroskopischen Beschaffenheit im Falle der Elementaranalyse läßt sich in vollkommener Art durch Fortleitung des Wassergehaltes aus dem Asbest durch einen vorher trocknen Luftstrom und Bestimmung der aufgenommenen Wassermengen nach der Phosphinmethode feststellen. Auf diese Weise wurde bereits in den früheren Untersuchungen<sup>6) 7)</sup> der allmähliche Verlauf der Wasserabgabe bei verschiedenen Temperaturen verfolgt. Neue Versuche haben zu übereinstimmenden Ergebnissen geführt. Je nach Höhe der Temperatur wird stets ein großer Teil des vorhandenen Wassers rasch, weitere Anteile in allmählich abnehmendem Verlauf abgegeben. Zur vollständigen Erschöpfung ist eine Temperatur von mehr als  $1100^{\circ}$  erforderlich.

Für den Fall der Elementaranalyse ist nach den Ergebnissen der im Abschnitt II angeführten Versuche eine teilweise Bindung des auftretenden Wassers durch den vorher ausgeglühten Asbest anzunehmen. Die Frage ist mit einem Asbest bekannter Vorbehandlung neuerlich untersucht worden, indem Wasser aus gewogenen Mengen von Bariumchlorid ( $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ ) im Quarzrohr verflüchtigt, über den Asbest geleitet und nach der Phosphinmethode bestimmt wurde. Für diesen Zweck wurde ein Asbestzylinder, 250 mg  $SiO_2$  enthaltend, im Rohr 6 Std. bei  $770^{\circ}$  getrocknet. Diese Asbestmenge entspricht einem reichlicher bemessenen Asbestgehalt einer Universalfüllung nach Pregl,  $770^{\circ}$  einer verhältnismäßig hohen Temperatur in der

Tafel 4.  
Beeinflussung der  $H_2O$ -Bestimmungen durch Asbest.

	$H_2O$ ber. in mg	Asbest- Temp.						
1	4.840	625°	Dauer in Min.	80	140	260	320	
			mg $H_2O$ . . . . .	4.538	4.622			
		765°	mg $H_2O$ . . . . .			4.763	4.863	
			% . . . . .	93.76	95.50	98.40	100.5	
2	4.932	765°	Dauer in Min.	85	115	175	280	340
			mg $H_2O$ . . . . .	4.707	4.764	4.880	4.923	4.959
			% . . . . .	95.44	96.59	98.95	99.82	100.55
3	4.933	760°	Dauer in Min.	75	125	190	310	700
			mg $H_2O$ . . . . .	4.716	4.793	4.853	4.912	5.032
			% . . . . .	95.60	97.16	98.38	99.57	102.00
4	4.999	ohne Asbest	Dauer in Min.	80	130	450		
			mg $H_2O$ . . . . .	4.982	5.018	5.054		
			% . . . . .	99.66	100.4	101.1		

Praxis der Analyse. Tafel 4 zeigt 3 solche Wasserbestimmungen und einen Vergleichsversuch 4, der nach Entfernung des Asbests in sonst genau übereinstimmender Art ausgeführt wurde. Die im ersten Zeitabschnitt (1 Stde. 20') erfaßte Wassermenge stellt in der Praxis das Analysenergebnis dar, im Fehlbetrag und Nachlauf kommt die Wirkung des Asbests zum Ausdruck. Die Abgänge sind, in % auf die Wassermenge bezogen, beträchtlich. Bei der Berechnungsart der Elementaranalyse mit Angabe des Wasserstoffgehaltes in Hundertteilen der organischen Substanz vermindern sich die Abweichungen zahlenmäßig auf Zehntelprozente.

### Versuchsergebnisse.

Der Wassergehalt von nicht erhitztem gereinigtem Serpentin-asbest stellt sich nach Tafel 1 bei 75% Luftfeuchtigkeit auf 332 mg H<sub>2</sub>O je 1000 mg SiO<sub>2</sub> ein. Chrysotilsäure H<sub>10</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>13</sub> würde 375 mg erfordern und müßte daher einen noch höheren Dampfdruck äußern. Zu beachten ist jedoch, daß die Zersetzung des Asbests durch S. Hillebrand in vorsichtig schonender Weise durchgeführt worden war.

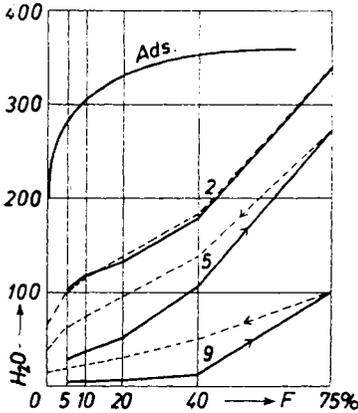
Bei geringerer Luftfeuchtigkeit zeigt der Wassergehalt des Asbests, von 332 mg abwärts, nach Tafel 1 einen ganz allmählichen Abfall, eine Stufe im Entwässerungsverlauf scheint sich aber bei 60—65 mg H<sub>2</sub>O auf 1000 mg SiO<sub>2</sub> auszuprägen, bei der der Gehalt von 20—200° ungefähr gleich bleibt. Die Formel (H<sub>2</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>9</sub>)<sub>n</sub>, der einige Wahrscheinlichkeit zugeschrieben werden könnte, würde 75 mg H<sub>2</sub>O erfordern. Die Abweichung könnte auf mangelnder Einheitlichkeit der Substanz beruhen, doch kann ein abschließendes Urteil darüber nicht ausgesprochen werden.

Die Wassergehalte bei höherer Temperatur getrockneter Präparate liegen unter jenem der Formel (H<sub>2</sub>Si<sub>4</sub>O<sub>9</sub>)<sub>n</sub>. Die Werte der Zeile 1 Tafel 1, nach 1 Stde. Trocknung erreicht, zeigen zwar keine endgültige Gleichgewichtseinstellung an. Der Wasserverlust würde jedoch bei längerer Trocknung größenordnungsmäßig nicht stark ins Gewicht fallen, im übrigen auch bei langdauernder Trocknung keine ganz exakten Grenzwerte liefern.

Die Wiederaufnahme von Wasser an feuchter Luft hängt in mehrfacher Hinsicht von der vorangehenden Trocknungstemperatur ab. Nicht oder mäßig erwärmter Asbest nimmt bei geringer Luftfeuchtigkeit beträchtliche Mengen von Wasser auf (Zeile 2) und gibt sie, im wesentlichen reversibel, wieder ab (Zeile 13), er folgt insofern den Adsorptionsgesetzen. Auffällig ist jedoch der starke Anstieg des Wassergehaltes bei höherer Luftfeuchtigkeit (Zeile 9). Erhitzter Asbest zeigt, je nach dem Grad der Erhitzung, ein vermindertes Aufnahmevermögen, das sich bei geringer Luftfeuchtigkeit besonders auffällig bemerkbar macht. Zum rasch sich einstellenden Adsorptionsausgleich tritt außerdem eine langsam verlaufende Nachwirkung hinzu (Zeilen 8 und 9). Damit geht Hand in Hand, daß ein Teil des Wassers nicht reversibel wieder abgegeben wird (Tafel 2). Beides weist auf eine chemische Bindung, vermutlich eine Rückbildung von Hydroxylgruppen, hin, die ihrerseits eine Rückkehr des physikalischen Adsorptionsvermögens zur Folge haben und die starke Wasseraufnahme bei hoher Luftfeuchtigkeit bewirken könnte.

Der Verlauf der Wasseraufnahme und -abgabe wird für Asbest 2, 5 und 9 durch das Kurvenbild veranschaulicht (s. Abbild.). Die willkürlich eingesetzte Adsorptionskurve Ads läßt die Abweichungen von einem normalen Adsorptionsvorgang klar hervortreten. Die feste Bindung des Wassers, das nicht

reversibel wieder abgegeben wird, geht deutlich aus Tafel 3 hervor. Es muß, um den Wassergehalt auf den ursprünglichen Stand (Zeile 1) zurückzuführen, im Bereich bis etwa 800° annähernd die frühere Trocknungstemperatur angewendet werden.



Abbild. Aufnahme und Abgabe von  $H_2O$  durch gereinigten Asbest bei 0 bis 75% Luftfeuchtigkeit  $F$  nach Trocknung bei 110° (2), 625° (5) und 1070° (9) im Vergleich mit einer Adsorptionskurve Ads.

Die Versuche in Abschnitt III zeigen und beweisen, daß das Aufnahmevermögen für Wasser unter der Mitwirkung der Flammengase im Glühofen bei tieferer Temperatur behoben wird als beim Glühen im trocknen Luftstrom, ein Einfluß, der ganz oder zum Teil dem Wasser in den Verbrennungsgasen zukommen muß. Die eigenartige Erscheinung kann hier nur als experimentelle Tatsache angeführt werden.

Zur vollständigen Aufhebung des Bindungsvermögens für Wasser ist im trocknen Luftstrom angenähert dieselbe Temperatur erforderlich wie zur Verflüchtigung der letzten Reste des Wassergehaltes. Im gleichen Temperaturbereich macht sich auch ein merkliches Schrumpfen des Asbests bemerkbar.

Über das Verhalten von käuflichem Goochtiiegelasbest kann kein allgemein gültiges Urteil abgegeben werden. Die fehlende hygroskopische Wirkung kann im vorliegenden Falle mit großer Wahrscheinlichkeit auf eine energische Erhitzung im Reinigungsverfahren zurückgeführt werden.

In der Elementaranalyse könnte dem Ausglühen des mit Säure behandelten Asbests ein dreifacher Zweck zugeschrieben werden: 1. Die leicht zu bewirkende Verflüchtigung der locker gebundenen Hauptmenge des vorhandenen Wassers. 2. Verflüchtigung der kleineren Mengen von fest gebundenem Wasser. Diese Wirkung wird beim Erhitzen auf dem Platinblech nur zum Teil erreicht. 3. Behebung des Aufnahmevermögens für Wasser. Der Erfolg tritt erst bei viel höherer Temperatur ein.

In der Praxis der Analyse trägt der Asbest, je nach Vorbehandlung, durch Abgabe von Wasser zum langwierigen Verlauf des erfahrungsmäßig notwendigen Ausglühens der Verbrennungsröhre bei. In den Zustand entsprechender Trockenheit gebracht, ein Zustand, der sich in der Praxis der Beobachtung entzieht, kann Asbest beträchtliche Anteile des zu bestimmenden Wassers festhalten. Bei der üblichen Berechnung des Wasserstoffgehaltes in Prozenten der verbrannten Substanz vermindert sich der Einfluß auf das Maß der als zulässig geltenden Abweichungen, er ist aber als eine der nachteiligen Quellen von Ungenauigkeiten zu betrachten. Zur Behebung der hygroskopischen Wirkung empfiehlt sich energisches Ausglühen des Asbests in einem Glühofen.

Für die Möglichkeit, die Arbeit im chemischen Institut der Universität durchzuführen, spreche ich dem Vorstande, Herrn Prof. E. Philippi, meinen Dank aus.