

Hock auf eine Faserstruktur schließen zu müssen, um so mehr, als die röntgenoskopischen Untersuchungen keine Parallelorientierung verraten.

Besonders bemerkenswert sind die Versuche, welche Hock mit Vulkanisaten aus Methylkautschuk, Schwefel und Vulkacit P (88:10:2) anstellte. Diese weisen nämlich ein Verhalten auf, das weitgehend an das des natürlichen Kohlkautschuks erinnert. Dehnt man Muster des oben genannten Vulkanisats und kühlte unter der Wasserleitung, so behalten sie ihre Dehnung, ziehen sich aber sofort wieder zusammen, sobald man sie nur wenig erwärmt. Auch Spaltbarkeit nach Einfrieren in flüssiger Luft ist vorhanden. Hock gibt folgende Deutung für diese Erscheinungen:

„Der geringere Polymerisationsgrad des künstlichen Kautschuks läßt im Sinne der Gleichrichtungstheorie auch nur eine entsprechend kleinere Anzahl geeigneter großer Moleküllaggregationen annehmen, welche die für die Betätigung von der Waalscher Kräfte erforderlichen Berührungsflächen bieten. Erst bei tieferer Temperatur reichen diese zur Fixierung des Dehnungszustandes aus. Bei der Vulkanisation desselben Mate-

rials entstehen größere Moleküllaggregationen, so daß man nun Verhältnisse anzunehmen hat, die in gewisser Parallele zur Struktur des unvulkanisierten Naturkautschuks stehen. Der synthetische Kautschuk tritt durch Vulkanisation also gewissermaßen in das strukturelle Stadium des Naturkautschuks ein.“ Hieraus ergibt sich nach Hock für die spätere Fabrikation synthetischen Kautschuks die Forderung, daß die Polymerisation z. B. aus dem flüssigen Dimethylbutadien so zu leiten ist, daß ebenfalls größere Moleküllvergesellschaftungen erfolgen.

J. R. Katz formuliert das Problem der Kautschuksynthese in folgender Weise: „Es sind Polyprene zu bereiten, die in gelehntem Zustand die gleiche Faserstruktur und ein ähnliches Röntgendiagramm aufweisen, wie alle natürlichen Kautschuke sie besitzen.“ Katz glaubt, daß gleichzeitig mit dem Gelingen dieser Aufgabe auch der „Nerv“ beim synthetischen Kautschuk auftritt, dessen Fehlen ihn bisher für die Technik unverwendbar machte. Die Synthese des Kautschuks ist also noch nicht gelungen, erst die weitere Aufklärung der Struktur des natürlichen Kautschuks wird uns die Wege hierzu weisen.

[A. 345.]

## Analytisch technische Untersuchungen

### Maßanalytische Bestimmung der Kohlensäure in Carbonaten.

Von J. LINDNER und FR. HERNLER.

(Aus dem chemischen Institut der Universität Innsbruck.)

(Eingeg. 16. Okt. 1926.)

Im Vorjahr hat der eine von uns in einer ausführlicheren Abhandlung<sup>1)</sup> ein Verfahren zur maßanalytischen Bestimmung des Kohlenstoffes und Wasserstoffes in der Elementaranalyse beschrieben und der Meinung Ausdruck gegeben, daß sich die Einrichtung zum Auffangen und Titrieren der Kohlensäure auch auf anderen Gebieten bewähren müßte. Da indessen das Verfahren wenig beachtet wurde und die Exaktheit der maßanalytischen Kohlensäurebestimmung in der Elementaranalyse nicht voll zur Geltung kam, schien es uns angezeigt, auf Grund der gesammelten Erfahrungen einen Apparat für die Bestimmung der Kohlensäure in Carbonaten auszuarbeiten und bekanntzugeben. Diese Mitteilung soll in kurzer Darstellung die Einrichtung, die Durchführung der Bestimmung und die erreichbare Genauigkeit wiedergeben, bezüglich der theoretischen oder experimentellen Begründungen wird stets auf die einschlägigen Stellen obiger Arbeit verwiesen.

#### a) Einrichtungen und Behelfe.

1. Zum Auffangen der Kohlensäure verwendet man  $1/10$  n-Barytlauge mit einem Gehalt von 1% Bariumchlorid ( $\text{BaCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ), zum Zurücktitrieren  $1/10$  n-Salzsäure mit 3% Bariumchlorid<sup>2)</sup>, als Meßgefäße 50 ccm-Büretten mit  $1/10$ -Teilung, beide mit Schlauchverschlüssen und mit langen Spitzen von engem Lumen versehen<sup>3)</sup>. Vorratslösungen und Büretten sind in üblicher Weise zu geschlossenen Titriervorrichtungen mit Sicherung gegen Kohlensäurezutritt zu verbinden.

2. Als Indicator dient 0,1%ige Phenolphthaleinlösung, zum Entnehmen des Indicators ein Röhrchen mit Marke bei 0,3 ccm.

Ist der Titer beider Titriervorrichtungen in üblicher Weise genau ermittelt, so titriert man im unten beschriebenen Gefäß unter sorgfältigem Ausschluß der Zimmerluft 40 ccm der Lauge unter Zusatz von 0,3 ccm Indicatorlösung mit der Salzsäure in der Kälte auf schwach rosa. Daraus ergibt sich für die Salzsäure ein etwas größerer Titer, der den geringen Kohlensäuregehalt einschließt und der bei der Kohlensäurebestimmung zugrunde zu legen ist<sup>4)</sup>.

<sup>1)</sup> Ztschr. analyt. Chem. 66, 305 [1925].

<sup>2)</sup> I. c. S. 353-356. <sup>3)</sup> I. c. S. 357. <sup>4)</sup> I. c. S. 358.

3. Zur Herstellung eines gleichmäßigen Luftstromes kann ein Gasometer oder eine beliebige Vorrichtung gewählt werden.

4. Der eigentliche Kohlensäurebestimmungsapparat besteht aus dem Zersetzungssapparat a, dem Auffanggefäß b und dem Träger c nach Art der beigegebenen Skizze.

a) Der Sinn der Einrichtung geht von selbst aus der Figur hervor. Der Luftstrom wird von links durch ein Natronkalkrörchen zugeführt, die Säure zur Zersetzung des Carbonats fließt aus dem Tropftrichter mit Capillarröhre ab. Das Zersetzungskölbchen wird mit einer Drahtkammer am Apparat festgehalten und hat eine seitliche Abflachung, so daß es auf die Wagschale gelegt und das Carbonat, wenn erwünscht, unmittelbar eingewogen werden kann. Das aufsteigende Rohr ist weit, damit das Kondenswasser zurücklaufen kann, es ist ferner im oberen Teil mit einer Biegung an das Einleitungsrohr angelegt. Durch Anbringung einer Drahtligatur an dieser Stelle soll die Zerbrechlichkeit des Apparates behoben werden. — Die Vorrichtung kann unschwer auch improvisiert und besonderen Zwecken angepaßt werden.

b) Die größte Bedeutung kommt dem Apparateil b zu. Das Gefäß hat sich nach vielfacher Überlegung in dieser etwas absonderlichen Form ergeben und ermöglicht es, die Kohlensäure mit  $1/10$  n-Lauge quantitativ aufzufangen und unter Ausschluß der Zimmerluft zu titrieren. Die Röhren steigen in der Figur schräg von vorn nach hinten an und die Neigung kann ohne Unterbrechung des Luftstroms durch Drehen des Gefäßes um den wagrechten Schliff reguliert werden. Zum richtigen Funktionieren des Apparates ist die richtige gegenseitige Lage der Röhrenteile erforderlich, wie in der vorerwähnten Abhandlung eingehender angegeben ist.

Der Rauminhalt des Kölbchens ist rund 150 ccm, der ganze Fassungsraum der Absorptionsröhre ungefähr 50 ccm. Die Lauge wird aber nach Angabe der Figur so eingefüllt, daß der obere Teil der Absorptionsröhre nur zu rund einem Fünftel gefüllt ist. Die dazu erforderliche Flüssigkeitsmenge wird für das Gefäß durch Ausmessen bestimmt und soll 40-45 ccm betragen. — Die obere Öffnung des Kölbchens ist beim Gebrauch mit einem Natronkalkrörchen versehen. Der Kölbchenhals und der quer anliegende obere Teil der Einleitungsrohre werden ebenfalls mit einer Ligatur verbunden.

c) Der metallene Träger besitzt einen senkrechten Teil, der eine mit Stoff ausgelegte Rinne bildet und nach Angabe der Figur mit der aufsteigenden Röhre von a zusammen in

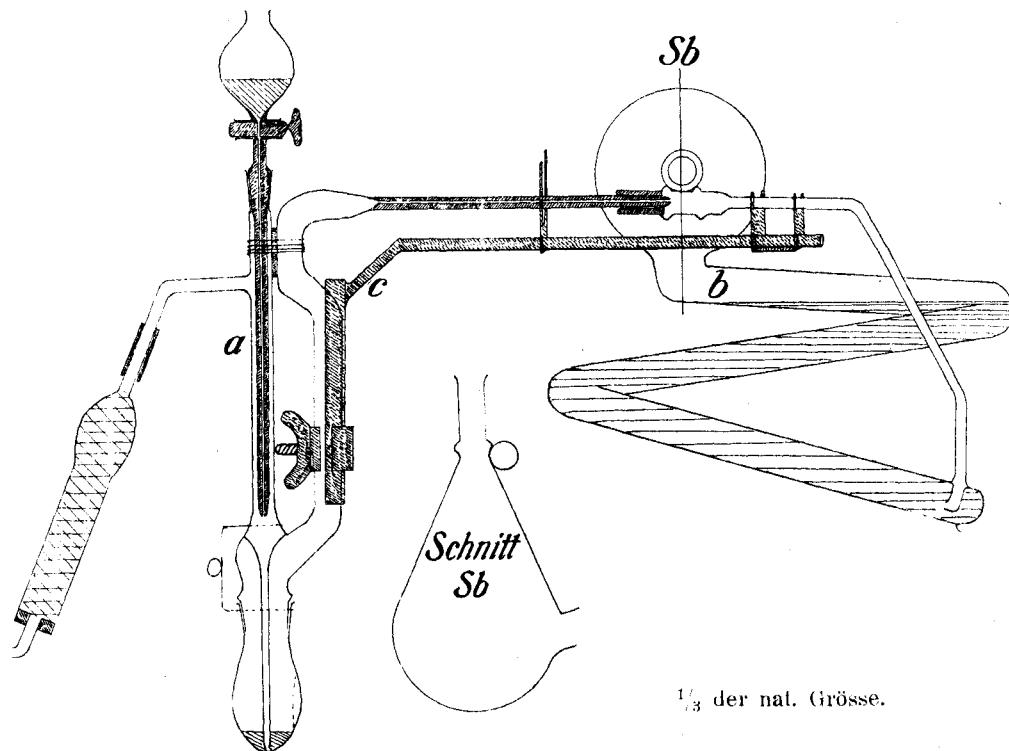
eine gewöhnliche Stativklemme eingespannt und auf die richtige Höhe eingestellt wird. Die einfache Gabel auf der wagrechten Stange dient zur Führung, der verschiebbare Körper rechts zum Auflegen des Absorptionsgefäßes.

Die ganze Vorrichtung kann in verlässlich richtiger Ausführung von der Firma R. Goetze in Leipzig bezogen werden. Bei Bestellung von einer anderen Firma müßte die Beschreibung des Absorptionsgefäßes in der früheren Abhandlung<sup>5)</sup> genau berücksichtigt werden.

5. Eine Vorrichtung zum Ausblasen der kohlensäurehaltigen Luft aus dem Absorptionsgefäß (vor dem Einfüllen der Lauge) erhält man, indem man eine Waschflasche mit Lauge einerseits mit einem Handgebläse aus Kautschuk, andererseits mit einem längeren Natronkalkrohr verbindet.

#### b) Ausführung der Bestimmung.

Der Zersetzungssapparat a und der Träger c werden eingespannt und so eingestellt, daß sich beim Anschalten des Auffanggefäßes b keine Zerrung bemerkbar macht. Der Tropftrichter wird mit 4—10% iger Salzsäure gefüllt,



mit stärkerer Säure bis zu 10% z. B. dann, wenn man mit dem Carbonat zugleich Wasser in das Zersetzungsgefäß bringen will, mit schwächerer, wenn ein feinverteiltes Carbonat vorliegt. Das Trichterrohr und das Einleitungsrohr von a muß frei von Säure sein.

Man wählt eine geeignete Menge Carbonat in das Zersetzungsgefäß ein, so bemessen, daß die vorgelegte Lauge nicht wesentlich über zwei Drittel erschöpft wird, und befestigt das Gefäß mit der Drahtfeder am Apparat. Überschuß an Schliffet ist zu vermeiden. Zur Carbonatprobe kann man eine kleine Menge Wasser und einen Tropfen Indicator geben, der den Zufluß der hinreichenden Säuremenge erkennen läßt.

Während man einen langsamen Luftstrom durch das vorgeschaltete Natronkalkröhrchen und durch den Apparat leitet, werden die Titrierflüssigkeiten in beiden Büretten auf dem Nullpunkt eingestellt. Man gibt in das Absorptionsgefäß 0,3 ccm Indicatorlösung, setzt das Natronkalkröhrchen auf und bläst durch das Einleitungsrohr etwa 400 ccm kohlensäurefreie Luft durch das Gefäß. Darauf verschließt man die Einleitungsrohre mit einem kleinen Stöpsel, füllt die entsprechende Menge

Baritlauge ein und verbindet das Gefäß mit dem Zersetzungssapparat. Der Schliff zwischen den beiden Apparaten muß sparsam, aber hinreichend zur Dichtung eingefettet sein, die Lauge darf beim Einfüllen keine Spur einer Trübung zeigen.

Ist das Absorptionsgefäß in die richtige Lage gebracht, so daß die Blasen ohne Stocken aufwärts wandern, so läßt man die Säure tropfenweise zufließen. Der Luftstrom bleibt mit einer Geschwindigkeit von 150—200 ccm in der Stunde im Gang. Nach Zufluß der erforderlichen Säuremenge stellt man unter das Zersetzungsgefäß ein bereitgehaltenes heißes Wasserbad. Die Kohlensäure ist, wenn sich keine große Flüssigkeitsmenge im Kölbchen gesammelt hat, in  $\frac{1}{2}$  Stunde vollständig fortgeleitet. — Das Aneinanderreihen der Blasen in der Absorptionsröhre zu Perlenschnüren beim Auftreten des Niederschlages liegt im Sinne der Einrichtung, es soll aber keine Stauung eintreten, bei der

die Lauge in das Kölbchen hinaufgedrückt wird. Der Absorptionsröhre kann durch Drehen um den wagerechten Schliff eine stärkere Neigung gegeben werden.

Das Absorptionsgefäß wird schließlich ohne Lüftung des Schliffes so gedreht, daß sich die Lauge im Kölbchen sammelt, vom Apparat getrennt und an der Öffnung der Einleitungsrohre verschlossen. Man bringt den Niederschlag durch Hin- und Herspülen der Lauge möglichst vollständig in das Kölbchen und titriert mit der Salzsäure auf schwach rot, wobei ab und zu umgeschwenkt, aber keineswegs stark geschüttelt wird<sup>6)</sup>. Die Absorptionsröhre wird wieder mit dem Kölbcheninhalt selbst nachgespült. — Man setzt nunmehr das Natron-

kalkröhrchen in die Öffnung des Einleitungsrohres ein, verschließt den Hals des Kölbchens mit einem Stöpsel und taucht das Gefäß, die Röhre nach oben gewendet, durch 10 Minuten in das heiße, fast siedende Wasserbad ein, wobei wieder starke Rötung eintritt. Der Inhalt wird durch Eintauchen in kaltes Wasser vollständig abgekühlt, die Absorptionsröhre nochmals nachgespült und darauf vorsichtig zu Ende titriert. Man kann dabei kleine Tropfen zum Abfallen bringen und den Tropfenfehler vermindern, indem man die Bürettenspitze gegen die Kölbchenwand schlagen läßt. Beide Büretten werden schließlich wieder gleichzeitig abgelesen<sup>7)</sup>. Die Titration wird auf ganz schwaches Rosa vorgenommen, das nur gegen lichten Hintergrund merkbar ist.

Man vermeidet das Eindringen von Luft beim Titrieren, indem man die Bürettenspitze bis zum Schlauch einführt und so einen lockeren Verschluß herstellt. Nachspülen der Absorptionsröhre bei offenem

<sup>5)</sup> I. c. S. 340—343.  
<sup>6)</sup> Der Vorgang gilt für die Verwendung der spezifisch schwereren bariumchloridhaltigen Salzsäure (I. c. S. 355—359). — Bei Verwendung der leichteren, salzfreien Säure wären die üblichen Vorschriften der Handbücher zu befolgen.

<sup>7)</sup> I. c. S. 366.

Einleitungsrohr hat Einsaugen von Zimmerluft in das Gefäß zur Folge. — Beim Entleeren und Reinigen mit verdünnter Salzsäure achtet man darauf, daß keine Säurespuren im Gefäß zurückbleiben.

Gramm Substanz	Lauge ccm	CO <sub>2</sub> ber.	CO <sub>2</sub> gef.	Fehler		
				I	II	III
1	0,10119 Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	19,08	41,509	41,48	-0,03	0,064
2	0,09214	17,375	41,509	41,49	-0,02	0,054
3	0,05528	10,44	41,509	41,53	+0,02	0,014
4	0,08933	16,885	41,509	41,585	+0,08	0,041
5	0,09058	17,13	41,509	41,61	+0,10	0,067
6	0,08018	16,14	41,509	41,53	+0,02	0,014
7	0,07326	13,845	41,509	41,58	+0,07	0,036
8	0,06934	13,095	41,509	41,55	+0,04	0,006
Mittelwert: 41,544				+0,035	0,037	
9	0,20169 BaCO <sub>3</sub>	20,49	22,289	22,35	+0,06	0,00
10	0,14807	14,96	22,289	22,23	-0,06	0,12
11	0,19872	20,24	22,289	22,405	+0,115	0,055
12	0,12464	12,68	22,289	22,385	+0,095	0,035
13	0,22113	22,50	22,289	22,38	+0,09	0,030
Mittelwert: 22,350				+0,061	0,048	
14	0,11508 CaCO <sub>3</sub>	23,085	43,969	44,13	+0,16	0,025
15	0,14794	29,80	43,969	(44,30)	(+0,33)	(0,195)
16	0,07861	15,77	43,969	44,13	+0,16	0,025
17	0,09746	19,52	43,969	44,06	+0,09	0,045
18	0,11213	22,46	43,969	44,07	+0,10	0,035
19	0,09936	19,93	43,969	44,13	+0,16	0,025
Mittelwert: 44,104				+0,134	0,031	

## Neue Apparate.

### Wasser-Bestimmungsapparat nach Spiehl-Striemann.

Mitteilung aus dem organisch-analytischen  
Laboratorium der I. G. Farbenindustrie,  
Aktiengesellschaft, Werk Höchst a. M.

Die verschiedenen Wasser-Bestimmungsapparate, die auf Austreibung von Wasser mittels Toluols oder Xylols beruhen, weisen alle mehr oder weniger Fehlerquellen auf. Wir haben nunmehr einen Apparat konstruiert, bei dem der Hauptfehler, das Hängenbleiben der feinen Wassertropfen an zu umfangreichen Wandungen, dadurch beseitigt wird, daß der sich kondensierende Wasserdampf sofort in einer Glycerin-Phosphor-Lösung absorbiert wird. Aus der Volumenzunahme unter Berücksichtigung der Temperatur errechnet sich der Wassergehalt. Der Apparat liefert sehr gute übereinstimmende Resultate und ist besonders zur Bestimmung von geringen Wassermengen zu empfehlen.

Er eignet sich zur Wasserbestimmung in pflanzlichen und tierischen Fetten und Ölen, Kohle, Teer, vielen organischen Substanzen und Nahrungsmitteln.

#### Beschreibung des Apparates.

Der Apparat besteht aus einem 200 ccm fassenden Destillierkölbcchen A mit einem seitlich eingeschmolzenen Bechertrichter B mit Hahn, dessen Trichterrohr etwa 1½ cm vom Kolbenboden endet. Der Kolben wird durch ein U-förmiges Überleitungsrohr, an dessen beiden Öffnungen sich Schlitze befinden, mit dem Absorptionsapparat verbunden. Ober- und unterhalb derselben sind Schliffhaken angebracht. Das Absorptionsgefäß C befindet sich in einem Glaskühler D, in den auch das Thermometer hineinkommt. Es besteht aus einem zweischenkligen Meßgefäß, dessen linker Schenkel E eine Graduierung von 2 ccm — in  $1/100$  ccm geteilt — enthält und durch eine feine Düse (1 mm Durchmesser), deren Öffnung nach unten geleitet ist, in das erweiterte Absorptionsgefäß F des rechten Schenkels G mündet. Dieses wiederum läuft in einer 5 ccm fassenden, in  $5/100$  ccm geteilten Graduierung aus und endet in einem erweiterten Gefäß H, das zur Aufnahme

Die Berechnung wird in einfacher Weise durchgeführt, indem man die abgelesenen Flüssigkeitsmengen auf genau  $1/10$  n-Lösungen umrechnet, die Säuremenge von jener der Lauge abzieht und auf 1 ccm der übrigen Lauge 0,002200 g CO<sub>2</sub> berechnet.

#### c) Probeanalysen.

Zur Erprobung der Genauigkeit stand als einziges Carbonat von genau bekanntem Kohlensäuregehalt nur reines Natriumcarbonat zur Verfügung. Verwendet wurde außerdem noch Calciumcarbonat in Form von Doppelspat und reines gefälltes Bariumcarbonat z. A. von Kahlbaum. Die Büretten erforderten keine Korrektur. Die Tabelle enthält 19 Bestimmungen in der Reihenfolge ihrer Durchführung und ohne Aussonderung von Fehlschlägen. — Als Fehler sind unter I die Abweichungen vom berechneten Wert in Prozenten, unter II die absoluten Abweichungen vom gefundenen Mittelwert eingetragen. Die Fehler sind überwiegend positiv. Beim Bariumcarbonat, wo diese positiven Abweichungen mehr hervortreten, konnte auch ein Gehalt von 0,5% an fremden Basen festgestellt werden. Die Untersuchung des Doppelspats auf Magnesium als wahrscheinlicher Ursache der hochliegenden Kohlensäurewerte konnte wegen Mangel an Material nicht vorgenommen werden. Die Genauigkeit dürfte übrigens im allgemeinen befriedigen.

[A. 293.]

überdestillierten Benzol-Toluolxylool-Gemisches dient. Oberhalb desselben befindet sich ein eingeschliffener Hahn I, der zum Einstellen des Niveaus vorhanden ist, während durch den rechtsseitigen Hahn K das Kohlenwasserstoffgemisch läuft und in einem Standzylinder aufgefangen wird.

Die Bedienung des Apparates geschieht nach folgender Anweisung: Nach einer gründlichen Reinigung mit einer Schwefelsäure-Kaliumbichromat-Lösung, Nachspülen mit Wasser, Alkohol und Trocknen wird durch den linken Schenkel E mittels eines langausgezogenen Glasröhrechens die Absorptionsflüssigkeit — je 1 Teil Glycerin und Phosphorsäure, spez. Gew. 1,3, sowie wenig Methylorange bis zur schwachen Rotfärbung — eingefüllt. Das Glasröhrechen muß lang genug und außen trocken sein, um möglichst ein Anhaften an der Meßbürette zu verhindern. Man beschickt den Apparat nur mit gerade so viel Flüssigkeit, daß beide Meßbüretten ablesbar sind. Alsdann füllt man dieselben mit der Destillationsflüssigkeit auf (evtl. auch 1—2 cm höher!) und läßt sie etwa  $1/4$  Stunde unter Wasserkühlung bei offenen Hähnen stehen. Inzwischen wird die zu untersuchende Substanz — je nach der Höhe des vermuteten Wassergehaltes 5 bis 25 g — in den Kolben gewogen und dieser mit 100 ccm der Destillationsflüssigkeit gefüllt. Ein Gemisch von Benzol 45 ccm, Toluol 25 ccm, Xylool 30 ccm, von dem etwa 35 bis 40% bis 100° C., ca. 80% bis 125° C. überdestilliert sind, hat sich als brauchbar erwiesen.

Es wird nun die Temperatur und der Stand beider Meßbüretten abgelesen — die Ablesung unbedingt kontrolliert, da hierin die größte Fehlermöglichkeit liegt — und beide Zahlen addiert. Nunmehr schließt man den Apparat mittels des Verbindungsstückes an den Kolben an, sichert beide Schiffe. Die Destillation beginnt nun bei kleiner Flamme, um die Luft langsam auszutreiben. Nach und nach wird die Flamme vergrößert, so daß nach 25 bis 30 Minuten alles Wasser durch vier Fünftel des Benzolgemisches überdestilliert wurde. Sobald das zur Entlüftung angebrachte Trichterrohr des Destillationskolbens nicht mehr in Flüssigkeit eintaucht, wird die Destillation unterbrochen. Die Flamme wird ausgedreht und der Überdruck durch langsames Öffnen des Sicherheitshahnes entfernt, sobald die Flüssigkeit im linken Schenkel etwa die Höhe der Meßbürette erreicht hat. Das Verbindungsstück wird abgenommen und nach etwa 30 Minuten der Stand der Flüssigkeit abgelesen, die Zahl der Kubikzentimeter in