

war die höhere zweite Zahl für Fluor mindestens zum Teil durch die Gegenwart von Alkalifluorid neben Osmiumfluorid bedingt.

Wenn hiernach ernste Zweifel darüber, daß in den Rückständen, die bei unvollständigem Fluorieren von Osmium hinterbleiben, Osmium-tetrafluorid enthalten ist, auch kaum angebracht sind, so zeigen unsere Analysen doch eine erhebliche Unsicherheit bezüglich des Umfangs der Hydrolyse dieses Fluorids bei der Behandlung mit Wasser, die bei einer weiteren Bearbeitung des Gegenstandes berücksichtigt werden muß.

Zusammenfassung.

Das Osmium setzt sich mit elementarem Fluor zu den 3 Fluoriden Osmium-octafluorid Os F_8 , Osmium-hexafluorid Os F_6 und Osmium-tetrafluorid Os F_4 um.

Das Osmium-octafluorid entsteht bei Verwendung eines entsprechend reaktionsfähigen Osmiumpräparates in gutem Fluorstrom und bei etwa 250° als Hauptprodukt, das Osmium-hexafluorid als Nebenprodukt. Das Osmium-tetrafluorid behält man neben unverändertem Osmium im Rückstand immer dann, wenn die Fluorierung eine unvollständige bleibt, sei es, daß das Metall weniger reaktionsfähig gewählt wird, sei es, daß die Temperatur eine niedrigere ist.

Die chemischen und physikalischen Eigenschaften der 3 Fluoride wurden nach Möglichkeit ermittelt, desgleichen auch Dampfdruck und Schmelzpunkt von Osmiumtetroxyd, dessen Gegenwart die Reindarstellung des Hexafluorids empfindlich stört. Ein analytisches Verfahren zur Bestimmung von Osmium neben Fluor wird mitgeteilt, sowie ein oxydimetrisches Verfahren zur Bestimmung der Wertigkeit des Osmiums in seinen Fluoriden.

111. Siegfried Hilpert: Notiz über die Kohlenstoffbestimmung durch Verbrennung mit feuchtem Sauerstoff.

[Aus dem Anorgan.-chem. Laboratorium der Techn. Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 25. Februar 1913.)

Daß die Anwesenheit von Wasserdampf Verbrennungsvorgänge beschleunigt, ist seit langem bekannt. Für analytische Zwecke scheint man jedoch von dieser Erscheinung, wohl mit Absicht, keinen Gebrauch gemacht zu haben; ich möchte daher kurz von einigen Fällen berichten, in denen sich die Befeuchtung des zur Verbrennung dienenden Sauerstoffs als vorteilhaft erwiesen hat. Die ersten Erfahrungen machte ich bei einer Arbeit, die ich gemeinsam mit Hrn. Paunescu über die Mangan- und Magnesium-carbide ausgeführt habe. Namentlich bei Produkten mit hohem Kohlenstoffgehalt verbrannte in trockenem Sauerstoff nur ein kleiner Teil desselben, selbst wenn längere Zeit

auf Hellrotglut erhitzt wurde. Die Verbrennung gelang hier sofort vollständig, als der Sauerstoff vor dem Verbrennungsrohr eine mit Wasser beschickte Waschflasche passiert hatte. Selbstverständlich wurde bei der Kohlenstoffbestimmung der Wasserdampf durch eine gute, vor dem Kaliapparat eingeschaltete Chlorcalcium-Röhre absorbiert.

Die Bestimmung des Kohlenstoffs besitzt weitgehendes praktisches Interesse bei der Analyse von Eisen- und Stahlsorten, deren täglich eine große Zahl durchgeführt wird. Hierfür war bis vor kurzem die etwas umständliche Oxydation mit Chrom-Schwefelsäure allein üblich, da die für die vollständige Verbrennung mit gasförmigem Sauerstoff notwendige Temperatur von ca. 1200° nicht mit den gewöhnlichen Laboratoriumsöfen erreichbar ist. Seit Einführung der elektrischen Heizung hat die direkte Verbrennung ständig an Verbreitung gewonnen. Sie besitzt zugleich den Charakter einer Schnellmethode, da die Oxydation bei rascher Steigerung der Ofentemperatur auf 1200° in 10–20 Minuten beendet ist. Unterhalb dieser Temperatur bleibt die Verbrennung unvollständig. Hr. Dr.-Ing. Kurek hat im Einverständnis mit mir im Laboratorium der Werft von Blohm & Voß in Hamburg eine große Anzahl von Analysen ausgeführt, bei denen statt des trockenen der angefeuchtete Sauerstoff zur Anwendung gekommen ist. Es gelang jetzt in den meisten Fällen, die vollständige Verbrennung unterhalb 950° durchzuführen; untersucht wurden Kohlenstoff-, Chrom- und Chrom-wolfram-stähle. Nur bei einem 80-prozentigen Ferromangan mit 6.16% C war die Steigerung der Temperatur auf 1050° und längeres Erhitzen notwendig. Einzelheiten und Beleganalysen sollen in »Stahl und Eisen« veröffentlicht werden. Die Herabsetzung der Verbrennungstemperatur ist insofern von Bedeutung, als damit die Lebensdauer der Öfen und Porzellanröhren beträchtlich verlängert wird.

Auch bei der organischen Elementaranalyse läßt sich der feuchte Sauerstoff in manchen Fällen anwenden. Wir benutzen ihn zuerst bei der Verbrennung des Aluminiumphenyls¹⁾, das in der üblichen Weise behandelt, stets explodierte. Die Wirkung des Wasserdampfes erstreckt sich hier wohl in zwei Richtungen, Zersetzung der Substanz selbst und damit Verbinderung der Carbidbildung, ferner katalytische Beförderung der Verbrennung. Von der ersten dieser beiden Funktionen kann man vielleicht auch bei der Analyse mancher explosiven Verbindungen, wie z. B. bei Diazokörpern, Gebrauch machen. Besonders oxydationsbefördernd hat sich der Wasserdampf bei der Verbrennung stickstoffhaltiger Substanzen erwiesen. Hier bleibt bekanntlich in manchen Fällen Kohle zurück, die nur bei sehr hoher

¹⁾ Hilpert und Grüttner, B. 45, 2828 [1912].

Temperatur verschwindet, und selbst dann schwankende Analysenresultate herbeiführt. Es wurden hier einige vergleichende Versuche durchgeführt. Die reine Hippursäure gab bei Übungsanalysen im allgemeinen um etwa 1% zu niedrige Kohlenstoffzahlen und nur bei starker Temperatursteigerung und Mischung mit Kupferoxyd annähernd richtige Werte. Die Verbrennung wurde nun so geleitet, daß die Substanz zunächst ohne Kupferoxyd im Schiffchen und ohne Sauerstoffzufuhr verkohlt wurde. Dann wurde Sauerstoff oder Luft, die zunächst eine mit Wasser gefüllte Waschflasche passiert hatten, in das Rohr eingelassen, und nun verbrannte die Kohle spielend leicht bei ganz dunkler Rotglut. Die Analyse ergab richtige Werte. Auch Glykokoll, Alanin und Carbazol wurden bei ganz niedriger Ofentemperatur glatt verbrannt. Möglicherweise beruht die Schwerverbrennlichkeit der Kohle nur auf dem Mangel an Wasserdampf. Will man in derselben Portion den Wasserstoff bestimmen, so verbrennt man in der üblichen Weise fertig, wechselt die Chlorcalcium-Röhren und wendet nun den feuchten Sauerstoff an. Vorsicht muß man lediglich bei der Behandlung der reduzierten Kupferspirale anwenden, da auch diese etwas leichter als sonst oxydiert wird. Es läßt sich das jedoch leicht vermeiden. Ferner hat es sich als zweckmäßig herausgestellt, zur Absorption der letzten Spuren von Feuchtigkeit eine ca. 5 cm lange (nicht U-förmige) Röhre mit Phosphorpentoxyd zwischen Chlorcalcium-Turm und Kaliapparat einzuschalten.

Zuletzt wurde der feuchte Sauerstoff noch bei der Analyse der Phenyl-phosphorsäure angewandt¹⁾, von der eine Kohlenstoffbestimmung in der Literatur anscheinend noch nicht angegeben ist. Die Schwierigkeit bei phosphorhaltigen Substanzen besteht darin, daß die zurückbleibende Kohle sich mit Phosphorsäure überzieht und dadurch der Verbrennung entgeht. Im allgemeinen werden nur bei ganz sorgfältigem Mischen mit viel Kupferoxyd richtige Resultate erhalten. Die Phenylphosphorsäure wurde im offenen Schiffchen ohne Zusatz zuerst verkohlt und dann mit feuchtem Sauerstoff bei niedriger Temperatur ganz leicht verbrannt. Das Schiffchen blieb rein weiß zurück und enthielt nur die Metaphosphorsäure.

0.1053 g Stst.: 0.1611 g CO₂.

C₆H₇PO₄. Ber. C 41.57. Gef. C 41.73.

Ohne Wasserdampf mußte das Rohr lange Zeit aufs äußerste erhitzt werden, um die Kohle zu verbrennen.

¹⁾ Die reine Substanz wurde mir von Hrn. Prof. Dr. Woffenstein in liebenswürdiger Weise überlassen.

Ich beabsichtigte nicht, die Wirkungsweise des feuchten Sauerstoffs in allen Richtungen zu prüfen¹⁾. Diese Zeilen sollen nur darauf hinweisen, daß er in schwierigen Fällen vielleicht zu besseren Resultaten verhilft. Die nasse Verbrennung mit Chrom-Schwefelsäure läßt sich wohl stets dadurch umgehen.

112. E. Noelting und J. Saas: Zur Kenntnis der Triphenylmethan-Farbbasen.

[Dritte Abhandlung.]

(Eingegangen am 5. März 1913.)

In einer gemeinschaftlich mit K. Philipp veröffentlichten Arbeit²⁾ hat der eine von uns die Einwirkung von Kali und Ammoniak auf Krystallviolett beschrieben. Wir waren der Meinung, daß sich mit Kali zunächst, entsprechend den Versuchen von Hantzsch und Osswald³⁾, die gefärbte chinoide Base bildet, die sich nach und nach in das farblose Carbinol umlagert, während mit Ammoniak sofort das farblose Carbinol entsteht. v. Baeyer⁴⁾ und Homolka⁵⁾ sind der Ansicht, daß die Verhältnisse viel komplizierter liegen. Eine erneute Untersuchung hat gezeigt, daß dies tatsächlich der Fall ist. Wenngleich unsere Arbeit noch nicht in allen Richtungen abgeschlossen ist, möchten wir immerhin schon jetzt eine Anzahl von uns beobachteter Tatsachen mitteilen, um so mehr als Villiger und Kopetschni die weiter unten von uns erwähnten Aminbasen ebenfalls gefunden und in diesen »Berichten« ausführlich beschrieben haben.

Die Arbeit dieser Herren ist im Heft 13 vom 26. Oktober 1912 erschienen. — Die Dissertation von Saas war im Juli 1912 gedruckt. Die Resultate wurden von Noelting am 10. September auf der schweizerischen Naturforscher-Versammlung in Altdorf vorgetragen und sind kurz in der Chemiker-Zeitung Nr. 146 vom Dezember 1912, also erst nach der Veröffentlichung von Villiger und Kopetschni, referiert worden. Die beiderseitigen Beobachtungen decken sich vollkommen, insoweit sie sich auf die gleichen Verbindungen erstrecken. Wir werden also nur die Körper näher beschreiben, die von obigen Herren nicht studiert worden sind.

¹⁾ Auch bei der quantitativen Analyse läßt sich die vom Filter herrührende, im Niederschlag sitzende Kohle leichter verbrennen, wenn man feuchte Luft einleitet. Man arbeitet hierbei zweckmäßig im Rose-Tiegel. Schr. schön zeigte sich die Wirkung beim Magnesiumpyrophosphat.

²⁾ B. 41, 3909 [1908]. ³⁾ B. 33, 280 [1900]. ⁴⁾ A. 372, 115 [1909].

⁵⁾ Ibid., zitiert von Baeyer.