

**209. Josef Lindner: Fehlerquellen in der organischen Elementaranalyse, VI. Mitteil.: Die Wasserstoff-Bestimmung, Wirkungen von Kupferoxyd und Bleisuperoxyd.**

[Aus d. Pharmazent.-chem. Laborat. d. Universität Innsbruck.]  
(Eingegangen am 22. April 1930.)

**A. Vorbemerkungen.**

Aus Untersuchungen auf dem Gebiete der organischen Elementaranalyse, die auf eine Weiterentwicklung der im Jahre 1925 bekanntgegebenen maßanalytischen Methode<sup>1)</sup> abzielten, waren später 5 Mitteilungen<sup>2)</sup> über Fehlerquellen in diesen „Berichten“ hervorgegangen, die sich mit den Störungen in den Kohlenstoff-Werten befaßten. Diese Voranstellung hatte sich aus dem praktischen Gang der Arbeiten ergeben. Das Hauptgewicht war im Sinne der neuen Methode vielmehr auf höhere Genauigkeit der Wasserstoff-Werte zu legen, wofür a. a. O. bereits Gründe angeführt wurden.

Die gewöhnlich erreichte und gewohnheitsmäßig hingennommene Abweichung von rund 0.2 % sowohl in den Kohlenstoff- wie auch in den Wasserstoff-Werten bedeutet in Wahrheit für den zweiten Fall eine größere und bedeutsamere Ungenauigkeit. Die Abweichung macht bei einer Analysesubstanz von 5 % Wasserstoff-Gehalt nicht weniger als 4 Hundertteile des vorhandenen Wasserstoffes aus, und man könnte in diesem Sinne geradezu von einer rohen Bestimmung sprechen. Für die praktische Auswertung der Analyse bei Berechnung der Atomzahlen wäre tatsächlich in den Wasserstoff-Werten eine höhere Genauigkeit entsprechend dem kleinen Atomgewicht anzustreben<sup>3)</sup>.

Mittels der maßanalytischen Bestimmung konnte in den Wasserstoff-Werten eine mittlere Genauigkeit von etwa  $\pm 0.05$  % erreicht werden. Den unausweichlichen, in der Verbrennungs-Vorrichtung liegenden Störungen mußte aber dabei im Wege einer Korrektur Rechnung getragen werden. Die fehlerhaften Wirkungen traten weitaus deutlicher und klarer hervor als in den Kohlenstoff-Werten, insbesondere machten sich auch besondere, vorherrschende Fehlerquellen schon an der ganzen Vorrichtung eindeutiger bemerkbar als beim Kohlenstoff.

Die Erfahrungen bei der Ausarbeitung der maßanalytischen Methode lehrten, daß vollkommene Trockenheit des aus der Analysen-Vorrichtung austretenden Luftstromes bei Verwendung der üblichen Materialien überhaupt nicht zu erreichen ist. Bei neu hergestellten Apparaturen, neu gefüllten Röhren oder dergl., in geringerem Maße aber auch nach jedem Stillstand des Verbrennungs-Apparates, führt der Luftstrom aus dem Apparat an und für sich meßbare Mengen von Feuchtigkeit fort, die bei dauerndem Gang eine allmählich verlaufende Verminderung erfahren, praktisch aber stets größer bleiben als die gleicherweise auftretenden Mengen von Kohlenensäure. Die Mengen reichen aus, um für den Fall korrekter Wasserstoff-Werte in der Analyse die Annahme von Fehler-Kompensationen notwendig zu machen. Für die Größe der fehlerhaften Wirkungen erweisen sich mannigfache Umstände als maßgebend, wie allgemeine Zimmer-Temperatur, stärkeres oder schwächeres Erhitzen der Verbrennungsröhre, längerer oder

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

<sup>2)</sup> B. **59**, 2561, 2806 [1926], **60**, 124 [1927], **63**, 949, 1123 [1930].

<sup>3)</sup> Ztschr. analyt. Chem. **66**, 308 [1925].

kürzerer Stillstand des Apparates, Beschaffenheit der Trockenmittel im Reinigungsapparat, insbesondere aber auch Menge und Beschaffenheit des vorhandenen Bleisuperoxyds, sowie das Vorhandensein und die Art von Kautschuk-Verschluß- und -Verbindungsstücken.

Für das Ausmaß dieser Störungen konnten schon im Rahmen der Analysenmethode a. a. O. mehrfache Anhaltspunkte gegeben werden. Bei Verwendung eines Kautschuk-Stopfens zum Verschluß der Verbrennungsröhre an der Austrittsstelle des Sauerstoff-Stromes mußte für die Stunde eine Feuchtigkeitsmenge von 0.1—0.2 mg in die Korrektur eingestellt werden, bei Vermeidung dieser Fehlerquelle sank der Betrag auf 0.02—0.04 mg (S. 324); in einem Dauerversuch von 2 Wochen fiel die stündliche Entwicklung auf rund 0.01 mg ab, bei Einschaltung von Phosphorperoxyd zwischen Reinigungsapparat und Verbrennungsröhr auf 0.004 mg, um nach Entfernung dieses Trockenmittels auf den früheren Wert anzusteigen. Bezeichnenderweise bewirkt Phosphorperoxyd eine stärkere Abnahme der Feuchtigkeit, wenn es nicht zwischen Reinigungsapparat und Verbrennungsröhr, sondern zwischen Verbrennungsröhr und Phosphin-Apparat (s. S. 317 a. a. O.) untergebracht wird. Freie Kautschuk-Flächen verursachen auch eine weitgehende Verzögerung in der Ableitung von Feuchtigkeit in der Analyse (S. 323, 326), und in gleicher Weise hat Anwendung von Bleisuperoxyd eine vermehrte Feuchtigkeits-Entwicklung im blinden Versuch und zugleich eine verzögerte Ableitung der Feuchtigkeit zur Folge, wofür (S. 369—370) zahlenmäßige Belege gegeben werden konnten.

Alle derartigen Einflüsse müssen natürlich auch bei Anbringung empirischer Korrekturen doch notwendig zu einer Verwaschung der korrekten Analysenwerte führen. Als maßgebend für die Bedeutung der Wirkungen können natürlich nur die praktisch erreichbaren und nicht die im Dauerversuch erreichbaren Minimalwerte in Betracht gezogen werden.

Eine systematische Untersuchung der Fehlerquellen mußte hier wie beim Kohlenstoff auf Isolierung und einzelne Erfassung der Fehler verursachenden Umstände ausgehen, worin auch die getrennte Untersuchung der Kohlenstoff- und Wasserstoff-Fehler ihre unmittelbare Begründung findet. Die Mittel hierfür waren auch hier gerade in der für die Elementaranalyse ausgearbeiteten maßanalytischen Methode gegeben, die eine Erfassung und Messung der geringen, die Analysen störenden Feuchtigkeits-Mengen ermöglichte. Über Wesen und Ausführung der Methode s. a. a. O. S. 320—327.

## B. Hygroskopische Wirkung von Kupferoxyd.

(Mit Fr. Hernler.)

Die Untersuchung dieser Frage ergab sich aus der besonderen Erwägung, daß durch stärkeres Erhitzen der Verbrennungsröhre das fehlerhafte Auftreten sowohl von Kohlensäure als auch von Wasser eine Zunahme erfuhr. Man mußte daher diesem Fehler begegnen können, wenn man das Röhr nach der eigentlichen Verbrennung teilweise abkühlen ließ, bevor die Absorptionsapparate abgeschaltet wurden. Zur Durchführung dieser Maßnahme war aber ein Anhaltspunkt erwünscht, wieviel Zeit zum Abtransport des Wassers bei der Verbrennung nötig ist. Hygroskopische Wirkung von körnigem Kupferoxyd konnte grundsätzlich auch bei glühender Röhre nicht ausgeschlossen werden, bei mäßigerer Temperatur muß sie in irgendeinem Temperatur-Bereich ein zu Fehlern Anlaß gebendes Ausmaß annehmen.

Mehrere Versuche wurden ganz im Sinne der obigen Absicht so vorgenommen, daß mit einer Capillare eine Spur Wasser in das Verbrennungsröhr gebracht und wie bei der

Analyse über das Kupferoxyd weggeleitet wurde. Die Röhre war ausschließlich nur mit 50 g körnigem Kupferoxyd (alkali-freies Präparat) beschickt. Die Verbindung mit dem Phosphin-Apparat war nach der a. a. O. S. 332 angegebenen Art so hergestellt, daß eine Berührung des Luftstromes mit Kautschuk ganz vermieden war. Stromstärke 240 ccm in der Stunde. Die Röhre war im Versuch a dauernd stark glühend, im Fall b wurde 7 Min. nach Verflüchtigung des Wassers soweit abgekühlt, daß das die Röhre umgebende Eisendrahtnetz auf der Unterseite noch schwach glühte. Im letzten Zeitabschnitt von 2 Stdn. wurde wieder stark angeheizt.

		45'	30'	30'	30'	2 <sup>h</sup>
H <sub>2</sub> O-Menge	a) .....	0.90	0.040	0.012	0.008 mg	
	b) .....	1.03	0.037	0.015	0.011	0.095 mg.

Der raschere Abfall des Wasser-Abtransportes bzw. der Chlorwasserstoff-Entwicklung im Phosphin-Apparat bei höherer Temperatur erscheint in den Werten unter a angedeutet, doch erweist sich der Einfluß zu gering, um sicher erfaßt zu werden.

Die beiden Versuche sind beispielsweise angeführt, weil sie zugleich den Verlauf des Wasser-Abtransportes veranschaulichen. Größere Wassermengen würden sich lediglich im ersten Zeitabschnitt auswirken.

In eindeutiger Weise konnte die Adsorptionswirkung des Kupferoxyds durch folgenden Vorgang festgelegt werden: Durch dieselbe Vorrichtung mit 50 g Kupferoxyd wurde dauernd nicht ein trockner, sondern ein Luftstrom (165 ccm in der Stunde) von gleichmäßigem Wasser-Gehalt geleitet. Letzteres wurde mit hinreichender Annäherung erzielt, indem in den Luftstrom ein auf 0° gekühlter Behälter mit 73-proz. Schwefelsäure auf porösen Tonscherben eingeschaltet wurde. Die auftretende Feuchtigkeit (Chlorwasserstoff-Entwicklung) muß natürlich im Dauerversuch von der Temperatur der Röhre bis auf die geringe sekundäre Wirkung, die stärkeres Erhitzen auch im trocknen Luftstrom auslöst, unabhängig sein. Bei Temperatur-Steigerung muß dagegen adsorbiertes Wasser frei, bei Temperatur-Erniedrigung gebunden werden. Erhitzt wurde abwechselnd auf gleichmäßige starke Rotglut der Röhre und auf mäßige Wärme, die im Innern der Röhre 350—360° betrug. Der Versuch ergab:

Temp. der Röhre	nach der Temp.-Änderung			Endwert in mg auf 1/2 Stde.	Wasser-Abgabe durch Temp.-Änderung
	erste	zweite			
	halbe Stde.				
kühl	—	—	—	nach 4 <sup>h</sup> 0.028	—
heiß	0.18	0.053	—	nach 5 <sup>h</sup> 0.027	+ 0.17 mg
kühl	0.021	0.010	in 5 1/2 Stdn.	nach 7 <sup>h</sup> 0.023	— 0.16 mg
			0.14		
heiß	0.12	0.040	dritte 1/2 Stde.	nach 2 <sup>h</sup> 0.018	+ 0.13 mg
			0.026		

Die Versuche zeigen klar, daß die Adsorptionswirkung des Kupferoxyds bei Temperaturen unter 400° schon zu ernstlichen Störungen führen kann. Bei starker Rotglut ist der Einfluß auf jeden Fall gering, immerhin scheint die Fortleitung des Wassers auch hier nicht so glatt zu erfolgen wie jene des Kohlendioxyds.

Versuche über die Adsorptionswirkung des kompakteren Bleichromats wurden nicht angestellt. Bezüglich Kohlenstoff-Fehler durch Kupferoxyd und Bleichromat s. Mitteilung II und IV a. a. O.

### C. Wirkungen des Bleisuperoxyds.

Den Fehler verursachenden Wirkungen des Bleisuperoxyds war von Anfang auch in bezug auf die Wasserstoff-Werte eine ganz besondere Bedeutung zuzuschreiben. Über das Wesen der Wirkungen bestand bereits eine gewisse Klarheit sowohl durch Feststellungen von anderer Seite wie zum Teil auch durch die vorangehende eigene Untersuchung über die Wirkung von Kohlenstoff-Fehlern in der Abhandlung über maßanalytische Verbrennungs-Analyse, sowie in der I. Mitteilung über Fehlerquellen (I. c.). Auf die hygroskopische Beschaffenheit und Feuchtigkeits-Abgabe wurde schon von Kopfer<sup>4)</sup>, der es als erster in Verwendung nahm, später sehr nachdrücklich von Dennstedt<sup>5)</sup> und schließlich von Pregl<sup>6)</sup> hingewiesen. Quantitative Daten liegen aber auch in diesem Falle bisher nicht vor.

Die bei Bleisuperoxyd im Gang der Analyse stets feststellbare Abgabe von Feuchtigkeit ist teils auf Verbrennung organischer Substanzen, teils auf das Vorhandensein von fertigem adsorbiertem Wasser zurückzuführen<sup>7)</sup>. Beide Erscheinungen können kaum getrennt der Beobachtung zugänglich gemacht werden, und beide werden in weitem Ausmaß von der Art der Vorbehandlung des Superoxyds, aber auch von zufälligen Einflüssen abhängig sein. Einen Maßstab dürften gleichwohl die folgenden Angaben bieten. Untersucht wurden nur einwandfreie Präparate. Die organischen Verunreinigungen dürften in diesen Fällen der untersten praktisch erreichbaren Grenze nahekommen.

Ein zur Untersuchung dienendes Superoxyd-Präparat wurde aus den Rückständen von der vorangehenden Untersuchung (Mitteil. I) hergestellt. Die gesammelten Proben wurden zunächst 4 Stdn. auf 310—330° erhitzt, um organische Begleitstoffe möglichst vollständig zu zerstören. Darauf wurde nach dem gewöhnlichen Vorgang zur Entfernung des gebildeten Bleioxyds mit starker Salpetersäure behandelt, erschöpfend ausgewaschen und schließlich im Trockenschrank bei 160—170° 1 Stde. getrocknet.

Ein gut beständiges körniges Produkt wurde in der Weise gewonnen, daß die derben getrockneten Stücke mit einem Messer zerteilt und die kantigen Stückchen in einem Pulverglas geschüttelt wurden. Dadurch sollte eine Abrundung und zugleich eine absichtliche Zerstörung der minder widerstandsfähigen Körner bewirkt werden. Durch Sieben wurden die Knöllchen von Pfefferkorn- bis Erbsen-Größe ausgesondert (Probe a und b), der Rest diente zur Herstellung von Bleisuperoxyd-Asbest (Probe c).

Außerdem stand von den früheren Untersuchungen der Bleisuperoxyd-Asbest zur Verfügung, der von Dr. Hernler hergestellt worden war und von Anfang einen besonders geringen Gehalt an Kohlenstoff-Verbindungen aufgewiesen hatte (I. c., S. 2562) (Probe d).

#### α) Abgabe und Entwicklung von Wasser.

Zur Untersuchung auf Abgabe von Feuchtigkeit und auch zur späteren Prüfung auf Adsorption wurden die Superoxyd-Proben in zylindrische, allseits geschlossene Glasbehälter mit Zu- und Ableitungsrohr gebracht. Das Zuleitungsrohr war mit dem Trockenröhrchen, das Ableitungsrohr mit dem Phosphin-Apparat unmittelbar verschmolzen. Im ganzen System war

<sup>4)</sup> Ztschr. analyt. Chem. 17, 1 [1878], s. S. 28.

<sup>5)</sup> Anleitung zur vereinfachten Elementaranalyse (Hamburg, 1919), S. 39 und an vielen anderen Stellen.

<sup>6)</sup> Die quantitative organische Mikro-analyse (Berlin 1923), S. 29, 37, 80.

<sup>7)</sup> Dennstedt spricht auch von einem „Hydrat-Wasser“, das besonders schwer abgegeben werden soll; I. c., S. 68.

nur eine mit Quecksilber verschließbare Öffnung zwischen dem Superoxyd und dem Phosphorperoxyd im Trockenröhrchen (zur Einführung von Wasserproben, s. unten) vorhanden, ferner ein Hahn zwischen Superoxyd und Phosphin. Der Superoxyd-Behälter war in ein Wärmebad mit Thermoregulator eingebaut.

Die Geschwindigkeit des Luftstromes in den folgenden Versuchen beträgt rund 200 ccm in der Stunde.

a) 5 g des körnigen Produktes, vor dem Einfüllen in den Behälter einige Zeit in einem evakuierten Rundkolben auf 170—175° erwärmt, gaben beim Erwärmen auf 160° zunächst in der ersten Stunde das beim Umfüllen oberflächlich aufgenommene Wasser, rund 2 mg, in der folgenden Stunde noch ungefähr 0.15 mg, dann unter ganz allmählicher Abnahme in einem 43-stdg. Versuch im ganzen 2.6 mg Wasser ab, wobei anfangs auf 160°, später auf 180—190° erhitzt wurde. Endwert der Wasser-Abgabe 0.005 mg in der Stunde bei 188°.

b) 7.4 g desselben körnigen Produktes wurden (gelegentlich eines Adsorptionsversuches) im oben erwähnten Wärmebad 30 Stdn. auf 160°, 42 Stdn. auf 200°, schließlich nach dem Umfüllen in den zur Untersuchung dienenden Apparat zur Trocknung nochmals unter Evakuieren  $\frac{1}{4}$  Stde. auf 175° erwärmt. Die weitere Wasser-Abgabe wurde bei 200° verfolgt und betrug anfangs 0.09 mg nach 86-stdg. Versuch noch 0.010 mg in der Stunde, im ganzen in dieser Zeit 1.6 mg.

c) 2 g Bleisuperoxyd-Asbest nach obiger Angabe, 1.8 g PbO<sub>2</sub> enthaltend, im Untersuchungs-Apparat selbst 40 Min. bei 180—200° unter Evakuieren getrocknet, gaben nachher bei 190° in 41 Stdn. insgesamt 1.0 mg Wasser, anfangs ungefähr 0.05, schließlich 0.01 mg in der Stunde ab. Der relative Mehrbetrag gegenüber b) kann mit Annäherung auf Verbrennung organischer Begleitkörper zurückgeführt werden, die bei b durch das vorangehende Erwärmen weitgehend zerstört waren. Die Berechnung ist für den Beginn des Versuches unsicherer als für den späteren Verlauf, doch dürfte bei c) etwas mehr als die Hälfte des Wassers dem Verbrennungsprozeß entstammen.

d) 2 g des älteren Superoxyd-Asbests wurden mit Absicht luft-trocken eingefüllt, es sollte die Gesamtmenge des Wassers ermittelt werden. Der Gehalt an PbO<sub>2</sub> war ebenfalls rund 1.8 g. Das Präparat war im Verlauf der früheren Versuche schon 50 Stdn. auf 190° erwärmt und in der Zwischenzeit 2 $\frac{1}{2}$  Jahre in einem mit Kork verschlossenen Gefäß für den Gebrauch bereitgehalten worden. Der Versuch wurde wieder bei 200° durchgeführt. Der größte Teil des Wassers wurde rasch abgegeben, 6.85 mg in 45 Min., 0.7 mg in der folgenden Stunde, dann allmählicher Abfall bis auf 0.005 mg in der Stunde. Im ganzen wurden im Laufe von 60 Stdn. 8.5 mg Wasser nachgewiesen.

Für die Abschätzung der Auswirkung dieser Wasser-Abgabe bei frischen Superoxyd-Füllungen in der Analyse seien die am besten geeigneten Bestimmungen b) und d) herangezogen. Die Superoxyd-Mengen machen in beiden Fällen rund das Vierfache der in der eingeführten Mikro-elementaranalyse tatsächlich verwendeten Mengen aus. Der Bleisuperoxyd-Asbest d), der nach dem Vorgang bei der Elementaranalyse luft-trocken eingefüllt wurde, würde nach 12-stdg. Gang des Apparates im 1-stdg. blinden Versuch noch eine Wassermenge von 0.02 mg, nach 60-stdg. Gang noch eine solche von 0.006 mg ergeben. Tritt bei einem normalen guten Präparat noch die Verbrennung organischer Begleitkörper hinzu, so können die Beträge leicht auf das Zweifache oder darüber steigen. Die unten folgende Betrachtung ergibt aber, da die Adsorption auch hier eine wesentliche Rolle spielt, daß die Wassermengen bei Verwendung von  $\frac{1}{4}$  des Superoxyds zu den angegebenen Zeiten nur etwa 0.005 bzw. etwa 0.002 mg betragen würden. Das knollige Superoxyd würde trotz der radikalen reinigenden Vorbehandlung, die praktisch für Zwecke der Analyse nie zur Anwendung kommt, ungefähr

zu den doppelten Störungen Anlaß geben. Im ganzen wären die fehlerhaften Wirkungen der bisher besprochenen Art nicht sehr hoch einzuschätzen, wobei aber die sorgfältige Vorbehandlung und der verhältnismäßig lang angenommene Trockenprozeß (12 Stdn. für den ersten Wert) nicht zu übersehen ist. Im folgenden wird sich zeigen, daß diese Wirkungen in der Analyse durch die Adsorption des Wassers, das aus der Analysensubstanz hervorgeht, weitgehend überdeckt werden.

Zur Untersuchung der Frage, welchen Umfang Störungen durch Verbrennung zufälliger oder auch beabsichtiger organischer Begleitkörper, wie sie z. B. als Klebemittel denkbar wären<sup>8)</sup>, in der Praxis der Analyse annehmen können, ist offenbar schwer eine Handhabe zu finden; jedenfalls ist dieser Effekt im vorangehenden auf ein Minimum reduziert. Ein besonderes Interesse bot es aber noch, zu ermitteln, ob Fehler dieser Art nicht auch als Folge der Adsorptionskraft des Superoxyds entstehen können, indem durch Adsorption aufgefangene organische Substanzen in der Wärme der Verbrennung unterliegen. Die Frage war im Zusammenhang mit dem oben angeführten Reinigungsverfahren, dem Überhitzen des Superoxyds vor der Behandlung mit Salpetersäure, insofern von Bedeutung, als mit einer neuerlichen Aufnahme schädlicher Begleitkörper aus der Laboratoriums-Luft bei der weiteren Behandlung des Präparates gerechnet werden müßte.

Zur Prüfung dieser Frage diente das körnige Superoxyd b) nach Erledigung der unten dargestellten Adsorptionsversuche. Der Behälter mit dem Superoxyd wurde auf 35° abgekühlt, darauf im Luftstrom zwischen dem Trockenmittel und dem Superoxyd 12.6 mg trocknes Toluol verflüchtigt und durch den Luftstrom in den Superoxyd-Behälter befördert. Nach 1¼-stdg. Durchleiten von Luft bei gleicher Temperatur wurde im Laufe einer Stunde wieder bis auf 200° erwärmt. Das auftretende Wasser, nach Abschluß der Adsorptionsversuche 0.008 mg in der Stunde, betrug bei 200° anfangs 0.046 mg und ging äußerst langsam nach 80 Stdn. wieder auf den früheren Betrag zurück. Insgesamt wurde gegenüber einer gleichmäßigen Abgabe von 0.008 mg ein Mehrbetrag von 0.54 mg nachgewiesen, wonach von der angewendeten Toluolmenge 5.5 % der Verbrennung unterlegen wären. Der langsame Verlauf des Experimentes ist offenbar zum großen Teil mit der Adsorption des gebildeten Wassers in Zusammenhang zu bringen.

In einem zweiten Versuch wurden über dasselbe Superoxyd, wieder bei 35°, 200 ccm mit Calciumchlorid und Phosphorpentoxyd getrocknetes Leuchtgas und darauf ¾ Stdn. der konstante Luftstrom (von 200 ccm in der Stunde) geleitet. Die Temperatur wurde darauf in ½ Stde. wieder auf 200° gesteigert. Die Wasser-Entwicklung betrug anfangs 0.042 mg in der Stunde und fiel nach 70 Stdn. auf den früheren Wert ab. Der Mehrbetrag an Wasser machte 0.37 mg aus.

Es erscheint damit bewiesen, daß auch flüchtige und verhältnismäßig resistente Körper, wie z. B. das Toluol, infolge der Adsorptionskraft des Superoxyds vor der Verflüchtigung der Verbrennung unterliegen können. Der Einfluß auf die Analysenwerte würde in den vorliegenden Fällen nur zu Anfang des Vorganges merkbar sein, bei anderen, insbesondere bei leichter oxydierbaren Körpern, ist aber offenbar auch eine weitaus größere Wirkung auf dieser Grundlage denkbar.

Es wäre naheliegend, Erscheinungen der letzteren Art auch als Folge überhasteter Analysen anzunehmen, wenn Produkte unvollständiger Verbrennung vom Bleisuperoxyd aufgefangen werden. Es ist bei allen diesen Vorgängen noch zu beachten, daß Verbrennungsvorgänge am Superoxyd

<sup>8)</sup> s. hierzu Fr. Pregl, l. c., S. 29.

vorwiegend auf Kosten von Superoxyd-Sauerstoff erfolgen, d. h. also die Reduktion entsprechender Superoxyd-Mengen zur Folge haben werden. Damit muß jede Superoxyd-Füllung, an sich in geringem Ausmaß, aber grundsätzlich in unvermeidlicher Weise, unter besonderen Umständen aber offenbar auch in nicht mehr belanglosem Umfange, die Fähigkeit zur Bindung von Kohlensäure gewinnen. Der Vorgang würde sich damit zugleich in die in der I. Mitteilung untersuchten Erscheinungen einreihen.

### β) Die Adsorption von Wasser.

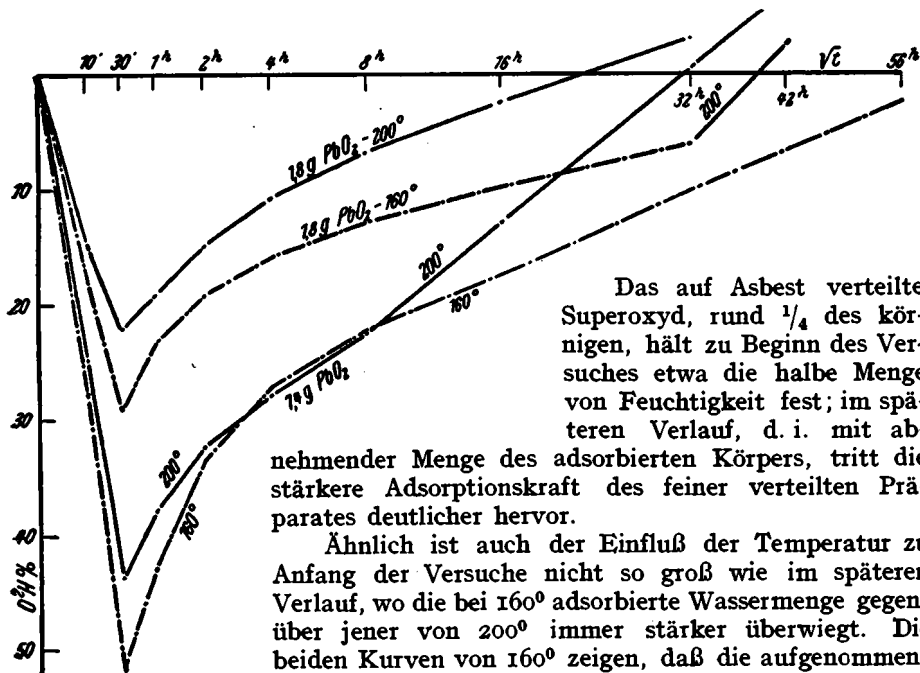
Zur Bestimmung der Adsorptionswirkung diente der oben angegebene Apparat. Das Zuleitungsrohr zum Superoxyd-Behälter war knapp am Wärmebade senkrecht nach unten gebogen und unten offen. Der Verschuß wurde durch Darüberschieben eines knapp sitzenden Röhrchens mit Quecksilber hergestellt. Das Trockenröhrchen mit Phosphorpentoxyd war seitlich angesetzt. Die Wasser-Proben wurden in Form von kristallisiertem Bariumchlorid,  $\text{BaCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ , in den Apparat gebracht, indem das Salz in kleinen Röhrchen mit langem Stiel gewogen und durch die untere Öffnung der Rohrleitung in den Bereich des Luftstromes hinaufgeschoben wurde. Durch einen um das Leitungsrohr gebogenen Blechstreifen mit abstehendem Flügel, der direkt mit der Flamme erhitzt werden konnte, wurde das Wasser verflüchtigt und die im Leitungsrohr selbst kondensierten Tropfen stets 5 Min. nach Beginn des Versuchs mit einer Flamme rasch in den Bereich des Wärmebades hineingetrieben. Diese 5 Min. während Manipulation ist unten in den 10 Min. des ersten Zeitabschnittes begriffen.

Die Versuche sind auf gegenseitigen Vergleich eingerichtet und daher in möglichst peinlicher Übereinstimmung durchgeführt. Sie wurden mit den obigen Superoxyd-Proben b) (7.4 g in Knöllchen) und d) (1.8 g  $\text{PbO}_2$  auf Asbest), mit beiden bei  $160^\circ$  und bei  $200^\circ$ , ferner mit entleertem Superoxyd-Behälter durchgeführt. Beide Superoxyd-Sorten waren nach den vorangehenden Angaben möglichst weitgehend getrocknet, um die Adsorptionswirkung entsprechend rein zur Geltung zu bringen. Die Stromstärke betrug in allen Versuchen 200 ccm in der Stunde.

Als Grundlage für den Vergleich dient der Versuch mit leerem Superoxyd-Behälter, dem zufolge bei allen Bestimmungen gegen den berechneten Betrag für das Wasser ein Abgang von 3.0 % anzunehmen ist, da die Gesamtmenge in diesem Versuch nach 2 Stdn. aufgetreten sein muß. Die nachfolgenden geringen Mengen, in 54 Stdn. die fehlenden 3 %, entsprechen dem Gang im blinden Versuch. Die Tabelle gibt für diesen Versuch die in den zugehörigen Zeiten nachgewiesenen Wassermengen in mg und in Prozenten des berechneten Wertes an. Bei den übrigen Versuchen sind die nachgewiesenen Mengen in mg, in der zweiten Zeile jedoch in Prozenten jene Wassermengen angeführt, die infolge der Superoxyd-Wirkung gegenüber dem Vergleichs-Versuch ausständig sind. Z. B. beim ersten Versuch nach 30 Min.: Aufgetreten sind 0.842 mg Wasser, d. i. 46.7 % der berechneten Menge von 1.802 mg. Im Vergleichs-Versuch sind nach 30 Min. 90.3 % aufgetreten, um 43.6 % mehr als im ersten Versuch. Zuzufolge dieser Art der Berechnung kommen offenbar in den Zahlen unter „Abgang in %“ die Adsorptionswirkungen frei von allen anderen Einflüssen zum Ausdruck, soweit sie nicht ebenfalls vom Bleisuperoxyd ihren Ausgang nehmen.

An den Zahlen erkennt man zunächst unmittelbar, daß der Einfluß der Adsorption in der kurzen Zeit einer Analyse gegenüber der früher betrachteten Abgabe von Wasser durch das Superoxyd sehr stark in den Vordergrund tritt. Die weiteren Zusammenhänge gehen sehr anschaulich aus dem beigegebenen Diagramm hervor.

PbO <sub>2</sub>	Temp.	BaCl <sub>2</sub> + 2H <sub>2</sub> O u. H <sub>2</sub> O in mg	H <sub>2</sub> O	10'	30'	1h	2h	4h	8h	16h	32h	56h
7.4 g in Knol- len	200°	12.225	gef. in mg	0.115	0.842	1.053	1.165	1.253	1.362	1.549	1.802	2.087
		1.802	Abgang in %	24.8	43.6	37.8	32.3	27.8	22.4	12.8	—0.4	—15.6
	160°	12.26	gef. in mg	0.067	0.708	0.967	1.144	1.269	1.370	1.471	1.614	1.765
		1.806	Abgang in %	27.5	51.1	42.8	33.6	27.1	22.2	17.4	10.2	2.5
1.8 g auf Asbest	200°	12.35	gef. in mg	0.297	1.242	1.402	1.494	1.577	1.661	1.754	1.870	—
		1.821	Abgang in %	14.9	22.1	19.3	14.9	10.8	6.8	2.5	—3.1	—
	160°	12.265	gef. in mg	0.242	1.108	1.320	1.407	1.477	1.538	1.609	1.691	10 <sup>h</sup> 200° 1.858
		1.808	Abgang in %	17.8	29.0	23.3	19.2	15.8	12.9	9.8	6.1	—2.6
ohne PbO <sub>2</sub>	200°	12.225	gef. in mg	0.563	1.627	1.735	1.747	1.755	1.765	1.780	1.793	1.806
		1.802	gef. in %	31.2	90.3	96.3	97.0	97.4	98.0	98.8	99.6	100.2



Das auf Asbest verteilte Superoxyd, rund  $\frac{1}{4}$  des körnigen, hält zu Beginn des Versuches etwa die halbe Menge von Feuchtigkeit fest; im späteren Verlauf, d. i. mit abnehmender Menge des adsorbierten Körpers, tritt die stärkere Adsorptionskraft des feiner verteilten Präparates deutlicher hervor.

Ähnlich ist auch der Einfluß der Temperatur zu Anfang der Versuche nicht so groß wie im späteren Verlauf, wo die bei 160° adsorbierte Wassermenge gegenüber jener von 200° immer stärker überwiegt. Die beiden Kurven von 160° zeigen, daß die aufgenommene Feuchtigkeit auch nach 32 und 56 Std. noch nicht



vollständig abgegeben ist, wenn die Superoxyd-Präparate vorher bei 200° getrocknet waren. Der steilere Anstieg der Kurven von 200° ist indes nicht ausschließlich durch die raschere Abgabe des adsorbierten Wassers verursacht. Der Anstieg der Kurven über die Abszissen-Achse hinaus sagt, daß am Superoxyd zugleich eine langsame Wasser-Bildung, offenbar wieder durch Verbrennungsvorgänge, stattfindet. Die Adsorptionskraft an sich würde also einen noch flacheren Verlauf der Kurven bedingen.

Sehr überraschend ist beim ersten Anblick der verschiedene Anstieg der beiden Kurven für das körnige Bleisuperoxyd. Der Gehalt an Feuchtigkeit ist bei der tiefen Temperatur anfangs größer, er fällt aber wider alles Erwarten zunächst rascher ab, ist im Zeitraum von 3—8 Stdn. ungefähr gleich jenem bei 200°, und erst in der folgenden Zeit kommt der Temperatur-Einfluß im erwarteten Sinn zur Geltung. Die Erscheinung hat sich bei Wiederholung der Versuche bestätigt und läßt sich aus der Adsorptionswirkung der Körner selbst erklären. Das Wasser wird offenbar bei der tieferen Temperatur eben durch die stärkere Adsorption mehr in den äußeren Schichten der Körner festgehalten und infolgedessen nachher leichter an den trocknen Luftstrom abgegeben. Bei der höheren Temperatur tritt eine gleichmäßigere Durchdringung ein, so daß gleichsam mehr Oberfläche zur Wirkung gelangt.

Das krasse Ausmaß der Adsorptions-Wirkungen macht eine Auslegung der Versuche für den Fall der Analyse unvermeidlich. Es ist zu beachten, daß die hier verwendeten Mengen von Superoxyd bei beiden Sorten rund das Vierfache von jener in der Mikro-analyse betragen. Die angewendeten Wassermengen entsprechen jenen, die bei der Verbrennung von 4 mg Substanz mit 5 % Wasserstoff-Gehalt gebildet werden. Mit hinreichender Annäherung wird man annehmen können, daß die 4-fache Menge Adsorbens relativ denselben Gehalt an Feuchtigkeit aufweisen wird, wenn die 4-fache Luftmenge darüber geleitet worden ist. Nach Maßgabe des Vorganges in der Mikro-analyse würde dies hier ein Luftvolumen von 600 ccm erfordern, und es wäre also der Feuchtigkeits-Gehalt nach 3 Stdn. Versuchsdauer zugrunde zu legen. Dieser ist in der Reihenfolge der Tabelle und in Prozenten des angewendeten Wassers:

	30 %.	30 %.	12.5 %.	16.5 %.
Auf ein Viertel des Superoxyds .....	7.5 %.	3.1 %.	4.1 %.	
Umgerechnet auf 4 mg Analysensubstanz .....	0.37 %.	0.16 %.	0.20 %.	

Die Werte erscheinen auch nach der Umrechnung noch so hoch, daß sie zu ausgesprochenen Analysenfehlern führen müßten. Gleichwohl dürften die Ableitungen und Erwägungen zutreffend sein. Die Herabminderung der Wirkung bis in den Bereich der üblichen Analysenfehler erklärt sich ohne weiteres daraus, daß in der Analyse nicht mit vollständig trocknen Luftströmen gearbeitet, und auch die zur ausgiebigen Trocknung des Superoxydes erforderliche Zeit nicht aufgewendet wird. Beide Umstände müssen dem berechneten Fehler entgegenwirken, doch kann das Maß dieses Ausgleiches offenbar je nach den gegebenen Bedingungen für sich wieder in gewissen Grenzen schwanken. In der Gangbarkeit der Elementaranalyse liegt der Beweis, daß sich die Einflüsse bei Einhaltung der erprobten Vorschriften hinreichend ausgleichen lassen, zweifellos stellen sie aber eine der wichtigsten Quellen von Ungenauigkeiten dar.

### Zusammenfassung.

In der Einleitung wird auf die Bedeutung genauer Wasserstoff-Werte hingewiesen und auf verschiedene Umstände, die darauf Einfluß haben.

Körniges Kupferoxyd wurde bezüglich seiner hygroskopischen Wirkung geprüft. Bei Rotglut tritt keine Adsorption ein, die für die Analyse von Belang wäre, bei 350° werden bereits sehr merkbare Wassermengen festgehalten.

An Bleisuperoxyd-Füllungen läßt sich die Bildung von Wasser beim Erwärmen nicht ganz zum Stillstand bringen. Bei sorgfältig vorbehandelten Präparaten sind die Beträge nicht ganz belanglos, sie treten aber gegenüber den Adsorptions-Erscheinungen in den Hintergrund. Es ließ sich feststellen, daß Wasser-Bildung selbst durch Verbrennung flüchtiger adsorbierter organischer Körper ausgelöst werden kann. Weitaus überwiegend ist bei reinem Superoxyd die Wirkung der Adsorption, die unmittelbar in den Größenbereich der noch als zulässig betrachteten Fehler fällt. Sorgfältige Reinigung und besonders Trocknung des Superoxyds hat ein stärkeres Hervortreten der Adsorption vor den gegenteiligen Einflüssen zur Folge.

Innsbruck, April 1930.

---

## 210. Walter Hieber und Ewald Becker: Über Eisentetracarbonyl und sein chemisches Verhalten (VIII. Mitteil. über Metallcarbonyle<sup>1)</sup>).

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

(Eingegangen am 1. Mai 1930.)

Die Substitutions- und Abbau-Reaktionen des Eisenpentacarbonyls mit Pyridin, Äthylendiamin und Ammoniak führen in jedem der drei Fälle zu einem ganz bestimmten, scharf definierten Reaktionsprodukt. Besonders weitgehende CO-Entbindung erfolgt bei der Einwirkung von Pyridin auf Pentacarbonyl, wobei sich das Diäsen-tripyridin-tetracarbonyl,  $\text{Fe}_2(\text{CO})_4\text{pyr}_3$ , mit nur 2 Mol. CO pro Atom Eisen bildet, während mit Äthylendiamin und Ammoniak nur bei gleichzeitiger Anwesenheit von Pyridin Verbindungen mit 2.5 und 3 Mol. CO auf 1 Atom Eisen,  $\text{Fe}_2(\text{CO})_5(\text{en})_2$  und  $\text{Fe}(\text{CO})_3(\text{NH}_3)_3$ , erhalten werden. Es entsteht die Frage, ob noch andere Carbonylverbindungen mit den betreffenden Aminen, nämlich solche mit größerem oder geringerem CO-Gehalt, von deren Kenntnis sich gleichzeitig weitere Einblicke in die Reaktionen dieser „reinen Koordinationsverbindungen“ erwarten lassen, existieren und unter welchen Bedingungen ihre Bildung zustandekommt.

Es wurde daher die Reaktion des polymeren Eisentetracarbonyls mit Pyridin und anderen Aminen studiert, obwohl von vornherein die Möglichkeit bestand, daß auch hierbei jeweils dieselben amin-substituierten Carbonyle entstehen wie beim Eisenpentacarbonyl. Tatsächlich hat aber die Untersuchung mit dem Eisentetracarbonyl zu wesentlich weiteren Aufschlüssen über die Reaktionen und den chemischen Charakter der Eisencarbonyle geführt, außerdem können auf Grund

---

<sup>1)</sup> VI. und VII. Mitteil.: Ztschr. anorgan. allgem. Chem. 190 [1930], im Erscheinen.