

411. Josef Lindner: Fehlerquellen in der organischen Elementaranalyse, I.: Das Bleisuperoxyd.

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

(Eingegangen am 29. September 1926.)

Die Untersuchung betrifft die Einflüsse, die Bleisuperoxyd bei der üblichen Verwendung in der Elementaranalyse auf die Kohlenstoffwerte ausüben kann, und ist durch zwei Umstände veranlaßt worden: Die bei der Ausarbeitung der maßanalytischen Methode¹⁾ der Elementaranalyse gewonnenen Erfahrungen lehrten, daß für die unvermeidlichen, aber doch unerwünschten Schwankungen in den Analysen-Werten nicht allein die Exaktheit der Bestimmungsmethode, sondern noch bestimmte, teils unbeachtete Wirkungen in der Verbrennungsvorrichtung maßgebend sein müssen. Zur Erlangung genauerer Wasserstoff-Werte mußte eine experimentelle Korrektur eingeführt werden; aber auch in den Kohlenstoff-Werten wurde nicht die Exaktheit erreicht, die der maßanalytischen Kohlensäure-Bestimmung zukommt. Ferner können, vollständige Verbrennung vorausgesetzt, mit kleineren Apparaturen schärfere Resultate erzielt werden. Der zweite Umstand und unmittelbare Anlaß lag, wie am a. O.²⁾ angekündigt wurde, in der Feststellung von durch Bleisuperoxyd verursachten Analysen-Fehlern.

Die Superoxyd-Füllung bestand aus 2 g PbO₂ auf Asbest in feinsten Verteilung. Die Fehler, Kohlenstoff-Abgänge bis zu 0.8%, traten äußerlich unvermittelt nach mehreren Analysen, meist stickstoff-haltiger Stoffe, auf, und die Wirkung bestand in einer lockeren, reversiblen Bindung der Kohlensäure.

Beim Forschen nach der Fehlerquelle ergab sich z. B. nachstehender Versuch: 18.61 mg *p*-Nitranilin wurden wie gewöhnlich verbrannt, das Entweichen der Kohlensäure aber weiter verfolgt, wie bei den späteren Versuchen angegeben wird. Der Kohlenstoff-Wert, ber. 52.16%, stieg mit der Analysen-Dauer wie folgt:

Zeit . . .	1 ^h 32'	2 ^h 28'	3 ^h 25'	4 ^h 15'	6 ^h 30'	16 ^h 45'	22 ^h 45'
% C . . .	51.33	51.68	52.00	52.19	52.57	52.95	53.15

Die Störung konnte mit Bestimmtheit auf das Bleisuperoxyd zurückgeführt werden, weil die Verbrennungsvorrichtung den Austausch ohne sonstige Eingriffe gestattete. (Sekundäre Einflüsse sind vorhanden, aber von niedrigerer Ordnung.) Die Erwärmung erfolgte auf rund 165°, und eine Überschreitung der zulässigen Temperatur war wegen der Temperatur-Regulierung ausgeschlossen; es mußte daher eine bisher unbeachtete Wirkung in Betracht kommen. Das erste Augenmerk galt den Produkten, die durch die Einwirkung von Stickstoffoxyden, besonders von NO, auf das Superoxyd gebildet werden. Negative Vorversuche führten zur Untersuchung der Adsorptionswirkung, die wohl in Erscheinung tritt, aber nur Abweichungen im Bereich der normalen kleinen Schwankungen verursacht. Von anschließenden Versuchen über die Wirkungsart überhitzten Superoxyds ausgehend, konnte darauf unter geänderten Versuchsbedingungen in der Einwirkung von Stickoxyd auf Bleisuperoxyd eine reale und zweifellos die gesuchte Fehlerquelle festgestellt werden.

¹⁾ J. Lindner, B. 55, 2025 [1922]; Fr. 66, 305 [1925].²⁾ Fr. 66, 335 [1925].

Die experimentellen Belege sind nachträglich nach den gewonnenen Gesichtspunkten geordnet und daher nicht durchwegs auf unmittelbare Vergleichbarkeit eingerichtet; sie dürften aber durch die Diagramme die erforderliche Übersichtlichkeit gewinnen.

Das Versuchsmaterial.

Die Eigentümlichkeit von Bleisuperoxyd, beim Erwärmen Spuren von Kohlensäure abzugeben, eine Fehlerquelle im Sinne der Vorbemerkungen, ist bekannt. Die Gesamtmenge der Kohlensäure, die von 10 g Superoxyd beim Glühen entwickelt wird, wurde bei Kahlbaumischem „Bleisuperoxyd z. A. nach Dennstedt“, bei einem gleichen Präparat, das für diese Untersuchung nochmals mit Salpetersäure gereinigt worden war, ferner bei einem dritten, für die Mikro-analyse gereinigten Präparat in Übereinstimmung mit den Angaben von Dennstedt und Hassler³⁾ zwischen 5 und 10 mg gefunden. Ein Bleisuperoxyd-Asbest, der von Hrn. Dr. Hernler für den Zweck der Mikro-analyse aus einem alten Institutsvorrat gewonnen war und für die Untersuchung zur Verfügung gestellt wurde, gab nur 2 mg Kohlensäure ab und wurde für die meisten der folgenden Versuche angewendet. Die Kohlensäure-Entwicklung fällt beim anhaltenden Erwärmen auf die normale Temperatur fortwährend, ohne sich je vollständig zu erschöpfen. Der Einfluß auf den Kohlenstoff-Wert in der Elementaranalyse, auf Grund der eingehenden Messungen geschätzt, blieb bei allen vorliegenden Superoxyd-Präparaten unter 0.01%; bei den nachfolgenden Versuchen war dagegen eine Berücksichtigung der Erscheinung erforderlich. Wo angängig, wurde die Kohlensäure-Entwicklung durch langdauerndes Erwärmen auf ein geringes Maß gebracht, in mehreren Fällen wurden auch experimentelle Korrekturen angebracht.

Die Kohlensäure-Bestimmung.

Die Versuche liefen stets auf Kohlensäure-Bestimmungen, oft auf Bestimmung minimaler Mengen in langdauernden Gasströmen, hinaus. Für diesen

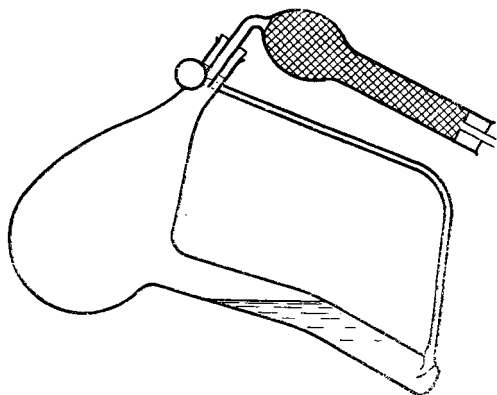


Fig. 1.

dem am a. O. angegebenen Prinzip, im einfachsten Fall nach Fig. 1, hergestellt und mußten natürlich für jede Einzelbestimmung gegen frisch beschickte Vorlagen ausgewechselt werden. Eine Füllung betrug bei Kohlen-

Zweck erwies sich die Einrichtung, die für die Bestimmung des Kohlenstoffes⁴⁾ angegeben worden ist, als sehr geeignet. Zum Auffangen der Kohlensäure diente $n/_{20}$ -Barytlauge mit 1.1% Gehalt an Bariumchlorid ($\text{BaCl}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$), zum Zurücktitrieren $n/_{20}$ -Salzsäure mit 3.0% Bariumchlorid, als Meßgeräte 10-cm-Büretten mit $1/_{20}$ -Teilung. Ein Teilstrich zeigte demnach 0.055 mg Kohlensäure an, und auf 0.005 mg konnte (bei beliebiger Versuchsdauer) geschätzt werden.

Die Auffanggefäße waren nach

³⁾ B 43, 1197 [1910].

⁴⁾ Fr. 66, 340, 350 [1925].

säure-Spuren nur 3 ccm. Die Absorption ist überraschend vollständig. Der Nachweis ganz geringer Kohlensäure-Mengen gewinnt qualitativ durch das Sichtbarwerden des Carbonat-Niederschlages an Sicherheit, der bei ungefähr 0.02 mg CO₂ noch wahrnehmbar ist.

A. Adsorptionswirkung.

Die Annahme einer Kohlensäure-Adsorption durch das Bleisuperoxyd war durch das bekannte Festhalten von Wasser-Spuren nahegelegt und hat sich trotz der gegenteiligen Angaben von Dennstedt und Hassler⁵⁾ bestätigt.

Der erste Versuch zielte auf eine anschauliche Feststellung der Adsorptionswirkung bei der üblichen Versuchs-Temperatur, weniger auf eine exakte Messung ab. Ein Behälter nach Fig. 2 war in ein Luftbad mit zwei gegenüberliegenden Fenstern, mit Thermo-regulator usw. so eingebaut, daß er um die capillaren Ansatzröhren gedreht werden konnte. Er enthielt 14.1 g feinerzriebenes Superoxyd, so bemessen, daß es die kleine Kugel beim

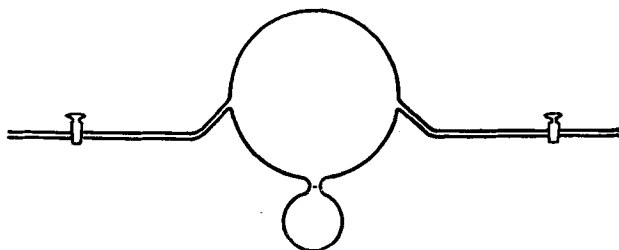


Fig. 2.

Klopfen bis zur Strichmarke ausfüllte. Durch Drehen des Behälters konnte es zum Abrieseln in die große Kugel und damit in enge Berührung mit dem Gasinhalt gebracht werden. In den Behälter wurden zunächst einige Kubikzentimeter Kohlensäure eingesaugt; nach öfterem Drehen wurde das Superoxyd in der kleinen Kugel gesammelt und die Luft aus der großen Kugel unter Nachtreten kohlenensäure-freier Luft rasch in einen evakuierten, größeren Kolben abgesaugt. Die im großen Kugelraum befindliche Kohlensäure wurde dabei, wie ein Parallelversuch erwies, vollständig in den Kolben übergeführt. Zur Bestimmung der Menge wurde darauf der Kolbeninhalt durch Barytlauge geleitet. Die neu eingetretene Luft wurde wieder mit dem Superoxyd in Berührung gebracht, neuerlich abgesaugt usw.

Das Volumen der großen Kugel war 124.2, das der kleinen 8.1 ccm; davon nahm das Bleisuperoxyd 1.6 ccm ein, so daß 6.5 ccm Luftraum frei blieb. Falls keine Adsorption eintritt, müssen zwei aufeinanderfolgende Messungen das Verhältnis ergeben: $Q = 124.2 : 6.5 \times 124.2 / (124.2 + 6.5) = 20.1 : 1$, bei Adsorption muß $Q < 20 : 1$ sein. Bei Messungsreihe 1 und 2 wurde die Luft nur mit feuchtem Natronkalk gereinigt, bei 3 wurde das Superoxyd zuvor im Luftstrom getrocknet und auch getrocknete Luft nachströmen gelassen, zum Schluß aber ein Versuch mit stark angefeuchteter Luft angeschlossen. Die Temperaturen waren: bei 1.: 170°, bei 2. und 3.: 160°. Die aufeinanderfolgenden Messungen ergaben:

⁵⁾ Fr. 42, 418 [1903]; B. 43, 1197 [1910]. — Bezüglich einer einschlägigen Beobachtung Bunsens siehe Carius, A. 116, 29 [1860].

1. mg CO ₂ ..	16.9	1.00	0.25				
Q	17:1		4:1				
2. mg CO ₂ ..	10.1	0.72	0.185	0.11	0.075		
Q	14:1		3.9:1		1.7:1		1.5:1
3. mg CO ₂ ..	10.0	0.88	0.36	0.19	0.165	0.095	0.35 (feucht)
Q	11.4:1		2.5:1		1.9:1		1.2:1
					1.7:1?		

Das Verteilungs-Verhältnis weicht demnach im Sinne einer Adsorption von 20:1 ab und im Sinne der Adsorptionsgesetze um so mehr, je geringer die Kohlensäure-Mengen sind. Durch Feuchtigkeit wird die Kohlensäure, wie erwartet, von der Oberfläche verdrängt.

Zur Erlangung experimenteller Anhaltspunkte, ob die Erscheinung in der Analyse merklich zur Geltung komme, ob sie zu den normalen Schwankungen (unter 0.2%) der Werte beitrage oder unter Umständen auch ausgesprochene Fehler hervorrufe, waren die Versuche den Verhältnissen in der Elementaranalyse anzupassen; andererseits mußte die Adsorptionswirkung von den übrigen Einflüssen der Verbrennungsvorrichtung frei und meßbar gemacht werden. Hierzu wurden größere Mengen von Superoxyd mit Kohlensäure beladen und darauf die Fortführung der letzteren durch einen konstanten Luftstrom verfolgt. Zur Aufnahme des Superoxyds dienten längliche Behälter mit enger Zu- und Ableitungsröhre, die möglichst vollgefüllt und zugeschmolzen wurden, zum Erwärmen Luftbäder mit Thermoregulator. Die Temperatur, die von den einschlägigen Arbeitsvorschriften mit einigen Schwankungen zu 150–200° angegeben wird, betrug meist zwischen 160° und 170°.

Die Kohlensäure wurde bei einigen Vorversuchen zur vollständigen Sättigung einfach in den Superoxyd-Behälter eingeleitet; bei den wesentlichen Versuchen war zwischen Gasometer (mit Natronkalk-Rohr) und Superoxyd ein kleiner einfacher Apparat eingeschaltet, in dem gewogene Proben von analysenreinem Natriumcarbonat mit Säure zersetzt wurden, stets unter Verwendung von wenig Wasser und unter Erwärmen, so daß der Luft-Strom zu einer bestimmten Zeit eine bekannte Kohlensäure-Menge über das Superoxyd führte. Zur Aufnahme von Trockenmittel war eine kleine Erweiterung an der Ableitungsröhre des Zersetzungs-Apparates angebracht; es war hier daher nur eine (nach bekannten Vorschriften hergestellte) Schlauchverbindung erforderlich. Das Absorptionsgefäß mit Barytlaug wurde unmittelbar mit dem Superoxyd-Behälter verbunden.

4. Die Wiedergabe der Vorversuche kann, da sich die allgemeinen Erscheinungen später wiederholen, auf einen instruktiven Vergleich beschränkt werden: Von zwei gleichen Behältern wurde der eine mit 45 g körnigem, staubfreiem Superoxyd gefüllt, der andere mit (9 g) Bimsstein-Splittern. Beide wurden möglichst übereinstimmend mehrere Stunden im Kohlensäure-Strom auf 165° erwärmt; darauf wurden je 60 ccm Luft durchgesaugt und nunmehr bei gleichen Stromstärken von 250 ccm in der Stunde die im Luft-Strom folgende Kohlensäure ermittelt. Es ergaben sich in aufeinanderfolgenden Zeiten und bei 165°:

Zeit	10'	25'	3 ^h	8 ^h
mg CO ₂ aus PbO ₂ ...	0.51	0.84	0.26	0.14
aus Bimsstein	0.14	0.065	0.01	—

Zu diesem grundverschiedenen Verhalten kann die dichtere Struktur des Superoxyds nicht merklich beitragen, denn von rund 9 mg Kohlensäure, die in den porösen Körnern vorhanden waren⁶⁾, wurde der größte Teil schon beim raschen Durchsaugen von 60 ccm Luft fortgeführt. Das Wesen der Kohlensäure-Bindung wird durch die unten folgenden quantitativen Versuche 5 und 6 mit Sicherheit als Adsorption festgelegt. Von gleichen Superoxyd-Präparaten werden bei Zimmer-Temperatur viel größere Kohlensäure-Mengen festgehalten (Vers. 6) als beim Erwärmen; die Wirkung hat aber eine vorangehende Entgasung zur Voraussetzung (5).

Der Verlauf der weiteren Versuche 7—11 läßt sich nach den gleich bezeichneten Kurven in Fig. 3 überblicken und vergleichen. Im Diagramm sind die Zeiten nach rechts, die noch adsorbierten Kohlensäure-Mengen nach unten aufgetragen, so daß die Kurven beim Nachweis von 100% die Abszisse schneiden. An Kurven und Zahlen

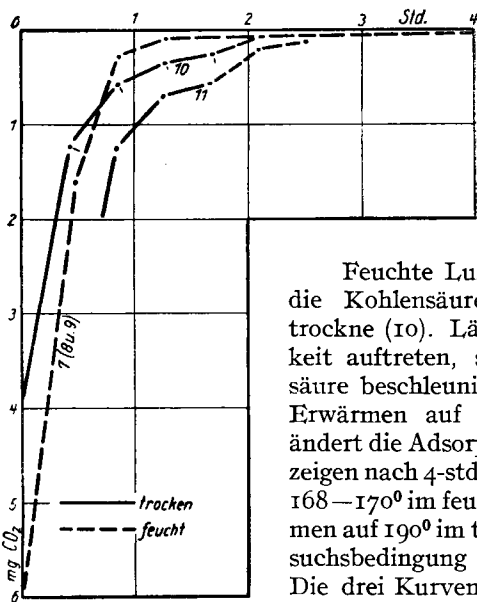


Fig. 3.

ist ersichtlich, daß die Abgabe der Kohlensäure durch das Bleisuperoxyd nirgends abbricht. Spuren lassen sich stets stundenlang und grundsätzlich unbegrenzt verfolgen, indem die Mengen kontinuierlich auf das geringe Maß der Kohlensäure-Entwicklung aus dem Superoxyd abfallen.

Feuchte Luft (Versuch und Kurve 7—9) führt die Kohlensäure beträchtlich schneller fort als trockne (10). Läßt man in letzterem Fall Feuchtigkeit auftreten, so kommt die adsorbierte Kohlensäure beschleunigt zum Vorschein. Langdauerndes Erwärmen auf die normale Versuchs-Temperatur ändert die Adsorptionskraft nicht. Gleiche Präparate zeigen nach 4-stdg. (7) und 96-stdg. (8) Erwärmen auf 168—170° im feuchten, dann nach 50-stdg. (9) Erwärmen auf 190° im trocknen Luft-Strom bei gleicher Versuchsbedingung ein übereinstimmendes Verhalten. Die drei Kurven fallen praktisch zusammen. Auch eine 27-stdg. trockne Erwärmung auf 200° beim Präparat 10 äußert nur die Wirkung der Trocknung, die durch Feuchtigkeit behoben wird wie bei 11.

Einen Einfluß zeigt dagegen die Verteilungsart. Das Präparat 11, durch Verreiben von Superoxyd mit Asbest in feinste Verteilung gebracht, zeigt eine stärkere Wirkung als 10, Superoxyd-Asbest nach Pregl. Die Werte von 11 sind im Diagramm auf 25 g Superoxyd umgerechnet, der Menge der übrigen Füllungen entsprechend.

Versuch 12 und 13 sind an den Zahlen vergleichbar und in das Diagramm nicht aufgenommen. Tritt im Superoxyd-Behälter unmittelbar vor der Kohlensäure eine beschränkte geringe Feuchtigkeitsmenge auf (13), so macht sich im Verlauf des Versuches die fortschreitende Trocknung in einer

⁶⁾ Das Gesamtvolumen und Porenvolumen der Körner wurde durch Verdrängung von Quecksilber annähernd ermittelt.

verzögerten Kohlensäure-Abfuhr gegenüber einem stark feuchten Luft-Strom (12) bereits bemerkbar. Es muß daher auch die im Verlauf der Elementaranalyse vor sich gehende Trocknung des Superoxyds, je nach Eigenschaft und Verhalten der Analysensubstanz, mehr oder weniger zur Geltung kommen.

Bei allen folgenden Zusammenstellungen von Versuchen sind stets angeführt: Die Mengen des zersetzten Carbonates und der entwickelten Kohlensäure, Versuchs-Temperatur, die Stärke des Luft-Stromes (Str.) in Kubikzentimetern auf 1 Stde., unter „Zeit“ die Dauer der einzelnen Zeitabschnitte, und zwar der erste von der Zersetzung des Carbonats an gerechnet, unter CO₂ die bestimmten Kohlensäure-Mengen in Milligramm.

5. Über Superoxyd-Asbest (nach Pregl), 25 g PbO₂ enthaltend, wird ohne Erwärmen mehrere Stunden kohlen säure-freie Luft geleitet, darauf wird Kohlensäure im Zersetzungsapparat entwickelt, über das Superoxyd geleitet und aufgefangen.

9.865 mg Na₂CO₃ = 4.095 mg CO₂; Temp. 20°; Str. 230.

Zeit	24'	26'	70'	insgesamt	2 ^h
CO ₂	2.520	1.270	0.060		3.850 = 94.0%

6. Dasselbe Präparat wird 14 Stdn. im trocknen Luft-Strom auf 175° erwärmt, der Versuch dann bei Zimmer-Temperatur wiederholt.

11.010 mg Na₂CO₃ = 4.570 mg CO₂; Temp. 20°; Str. 200.

Zeit	30'	1 ^h 05'	2 ^h 08'	insgesamt	3 ^h 43'
CO ₂	0.915	1.150	0.380		2.445 = 53.5%

Die Temperatur wird ohne Unterbrechung des Versuchs rasch auf 170° gesteigert.

Zeit	13'	40'	1 ^h 07'	1 ^h 23'	insgesamt	7 ^h 06'
CO ₂	1.615	0.470	0.045	0.030		4.605 = 100.8%

7. Gleicher Superoxyd-Asbest, 25 g PbO₂, wird vor dem Versuch 4 Stdn. im feuchten Luft-Strom auf 168—170° erhitzt.

14.462 mg Na₂CO₃ = 6.003 mg CO₂; Temp. 168—169°; Str. 175.

Zeit	28'	23'	25'	1 ^h 10'	1 ^h 30'	2 ^h	insgesamt	5 ^h 56'
CO ₂	4.405	1.320	0.185	0.050	0.015	0.015		5.990 = 99.8%

8. Dasselbe Präparat wird bis zu einer Gesamtdauer von 96 Stdn. weiter im feuchten Luft-Strom auf gleiche Temperatur erhitzt.

15.035 mg Na₂CO₃ = 6.241 mg CO₂, Temp. 169°; Str. 175.

Zeit	25'	26'	25'	1 ^h	1 ^h 50'	insgesamt	4 ^h 06'
CO ₂	3.140	2.840	0.175	0.060	0.020		6.235 = 99.9%

9. Gleicher Superoxyd-Asbest, 25 g PbO₂, wird 50 Stdn. im trocknen Luft-Strom auf 190° erwärmt, der Versuch aber wie bei 7 und 8 im feuchten Luft-Strom durchgeführt.

13.613 mg Na₂CO₃ = 5.651 mg CO₂; Temp. 168°; Str. 175.

Zeit	25'	26'	25'	1 ^h	1 ^h 45'	insgesamt	4 ^h 01'
CO ₂	4.000	1.305	0.230	0.130	0.020		5.685 = 100.6%

10. Gleicher Superoxyd-Asbest, 25 g PbO₂, insgesamt 27 Stdn. im trocknen Luft-Strom auf 200° erwärmt, wird im anfangs trocknen, dann feuchten Luft-Strom geprüft.

9.625 mg Na₂CO₃ = 3.995 mg CO₂; Temp. 160°; Str. 260.

Zeit	25'	25'	25'	25'	insgesamt	1 ^h 40'
CO ₂	2.765	0.640	0.230	0.095		3.730 = 93.4%

Nach 1^h 40' wird in der Zuleitungsröhre des Superoxyd-Behälters ein Tropfen Wasser verflüchtigt, der Versuch fortgesetzt.

Zeit	25'	25'	insgesamt	2 ^h 30'
CO ₂	0.210	0.035		3.975 = 99.5%

11. Nach Art der Superoxyd-Füllung⁷⁾, bei deren Verwendung die oben erwähnten Analysen-Fehler aufgetreten waren, werden 15 g Superoxyd mit 2 g reinem Asbest zwischen zwei Stücken Drahtnetz zu einer lockeren, homogenen Masse verrieben, zunächst 21 Stdn. im trocknen Luft-Strom auf 168—169° erwärmt, dann wie 10 im trocknen und feuchten Luft-Strom geprüft.

10.594 mg $\text{Na}_2\text{CO}_3 = 4.398$ mg CO_2 ; Temp. 165°; Str. 240.

Zeit	25'	25'	25'	25'	insgesamt	1 ^h 40'
CO_2	2.185	1.475	0.320	0.085		4.065 = 92.4 %

Nach Einwirkung von Feuchtigkeit wie bei 10.

Zeit	25'	25'	insgesamt	2 ^h 30'
CO_2	0.220	0.045		4.330 = 98.5 %

12. Durch einige kleine Vorkehrungen wird bei 12 und 13 für genau übereinstimmenden Gang der Versuche gesorgt. Superoxyd-Asbest mit 25 g PbO_2 wird 18 Stdn. im trocknen Luft-Strom auf 169° erwärmt, der Versuch dann in einem mit Feuchtigkeit bei Zimmer-Temperatur gesättigten Luft-Strom durchgeführt.

15.040 mg $\text{Na}_2\text{CO}_3 = 6.243$ mg CO_2 ; Temp. 169°; Str. 175.

Zeit	26'	25'	26'	3 ^h 11'	insgesamt	4 ^h 28'
CO_2	4.820	1.270	0.140	0.030		6.260 = 100.25 %

13. Dasselbe Superoxyd wird wieder bei 169° getrocknet. Beim Versuch ist aber zwischen dem Zersetzungs-Apparat zur Entwicklung der Kohlensäure und dem Superoxyd (im Gegensatz zu 12) etwas Calciumchlorid eingeschaltet. Unmittelbar vor der Kohlensäure-Entwicklung werden in der Röhre zwischen Calciumchlorid und Superoxyd 2 mg Wasser verflüchtigt, so daß letzteres (das PbO_2) wie in der Elementaranalyse mit einer beschränkten Feuchtigkeitsmenge in Berührung kommt.

15.363 mg $\text{Na}_2\text{CO}_3 = 6.377$ mg CO_2 ; Temp. 169°; Str. 175.

Zeit	25'	26'	25'	1 ^h 06'	3 ^h 38'	insgesamt	6 ^h 00'
CO_2	4.520	1.530	0.225	0.140	0.030		6.445 = 101.0 %

Nach dem dritten Zeitabschnitt, d. i. nach 1^h 1/4 Stdn., werden im Fall 12 noch 0.030 mg = 0.5 %, im Fall 13 noch 0.17 mg = 2.8 % Kohlensäure abgegeben. (Das Ergebnis stützt sich, wenngleich deutlich ausgeprägt, auf den Nachweis geringer absoluter Mengen von Kohlensäure. Es wird aber durch Erfahrungen bei qualitativen Versuchen bestätigt, bei denen im Laufe eines Versuches die verdrängende Wirkung des Wassers mehrmals, natürlich in abnehmendem Maße, zur Geltung gebracht werden konnte.)

Die verschiedenen und schwankenden Voraussetzungen in den praktischen Analysen lassen keine allgemeine Angabe über den Einfluß der Adsorption zu, einen ungefähren Maßstab wird aber doch die nachfolgende Schätzung liefern, der die besonderen, hinreichend genau umschriebenen Bedingungen der maßanalytischen Methode zugrunde gelegt sind (von der die Untersuchung ausging).

Die mittlere Substanzmenge war 17.5 mg, die Menge des Superoxyds 2 g, Temperatur 165°, die Stromstärke ungefähr jener in den Versuchen 7—9 entsprechend, als Dauer wird 1 Stde., von der vollständigen Verbrennung bis zur Vornahme der Titration, angenommen. Die von 25 g Superoxyd nach 1 Stde. noch adsorbierte Kohlensäure ist nach ungefährender Interpolierung bei 7—9 0.16 mg, bei 10 0.45 mg und bei 11 0.90 mg. Dies gibt, auf 2 g Superoxyd und auf Kohlenstoff umgerechnet, in gleicher Reihenfolge: 0.0035, 0.01 und 0.02 mg C, und, in Prozenten von 17.5 mg Analysen-Substanz ausgedrückt, einen Kohlenstoff-Abgang von 0.02 %, 0.06 % und 0.12 %. Für wasserstoffreiche und flüchtige Substanzen ergibt sich demnach, dem Fall eines stark feuchten Luft-Stromes entsprechend, ein geringer Entgang von 0.02 % C. Tritt ein schwer verbrennbarer Rückstand auf, so kann die fortschreitende Trocknung des Superoxyds je nach seiner Verteilung eine größere Abweichung bis zu 0.05 % und darüber bewirken.

⁷⁾ Fr. 66, 335 [1925].

Die Adsorptionswirkung des Bleisuperoxyds gehört also jedenfalls unter die Faktoren, von denen die Kohlenstoff-Werte ungünstig beeinflußt werden. Da die Wirkung bei Verkürzung der Analysendauer (dem Verlauf der Kurven zufolge) eine rasche Steigerung erfährt und verzögernde Momente irgendwelcher Art in gleichem Sinne wirken, dürfte der Adsorption unter Umständen auch eine erhöhte Bedeutung als Fehler bewirkender Ursache zukommen. Zweifellos liegt es im Interesse der Analyse, den störenden Einfluß auf ein Mindestmaß zu beschränken, unverhältnismäßig große, feinstverteilte Superoxyd-Mengen also zu vermeiden und die Temperatur nicht zu tief einzustellen. Der geeignetste Temperatur-Bereich dürfte nach den vorangehenden Feststellungen zwischen 190° und 200° liegen.

B. Wirkung von überhitztem Bleisuperoxyd.

Daß Bleisuperoxyd, wenn es zu hohen Temperaturen ausgesetzt wurde, Analysen-Fehler verursacht, ist bekannt und wird in naheliegender Weise mit der Sauerstoff-Abspaltung und Oxyd-Bildung in Zusammenhang gebracht. Eine nähere Untersuchung über die Art der Wirkung solchen Superoxyds scheint nicht vorzuliegen, und die Ansichten über die zulässige Höchsttemperatur, über den Beginn der Sauerstoff-Entwicklung und selbst über die Bedeutung des Überhitzens als Fehlerquelle überhaupt sind widersprechend.

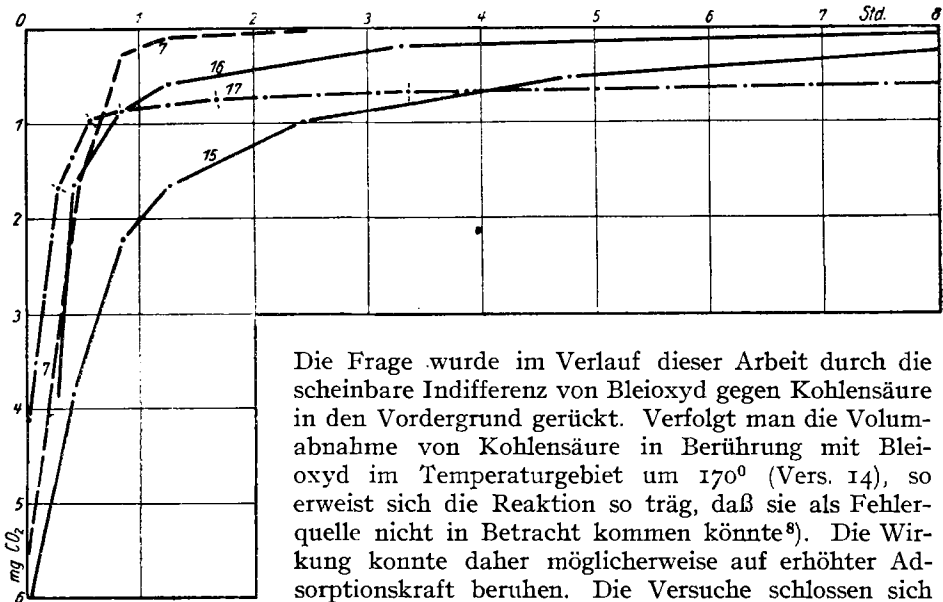


Fig. 4.

Die Frage wurde im Verlauf dieser Arbeit durch die scheinbare Indifferenz von Bleioxyd gegen Kohlensäure in den Vordergrund gerückt. Verfolgt man die Volumabnahme von Kohlensäure in Berührung mit Bleioxyd im Temperaturgebiet um 170° (Vers. 14), so erweist sich die Reaktion so träg, daß sie als Fehlerquelle nicht in Betracht kommen könnte⁸⁾. Die Wirkung konnte daher möglicherweise auf erhöhter Adsorptionskraft beruhen. Die Versuche schlossen sich an die vorhergehenden in gleicher Art an und sind in gleicher Art dargestellt.

Wird eine Superoxyd-Asbest-Füllung obiger Art vor dem Darüberleiten der Kohlensäure 6 Stdn. auf 260° erhitzt, so zeigt sich ein stark vermehrtes Festhalten von Kohlensäure, wie Versuch 15 und der Vergleich der Kurven 15

⁸⁾ Auf dieser Beobachtung beruht vielleicht die Annahme von Dennstedt und Hassler, Fr. 42, 417 [1903], daß die Bildung von Bleioxyd wenig Gefahr bedeute.

und 7 in Fig. 4 zeigen. Superoxyd auf Bimsstein (16) verhält sich bei gleicher Vorbehandlung ebenso, die Wirkung ist aber, zum Teil wahrscheinlich wegen der geringeren Oberfläche, schwächer.

Bleioxyd, in einem Parallelversuch ebenfalls auf Bimsstein aufgetragen und zur Entfernung oberflächlich gebundener Kohlensäure ebenfalls im Luft-Strom erhitzt, zeigt infolge dieser Vorbehandlung ein außerordentlich gesteigertes Bindungsvermögen (Vers. und Kurve 17). Der Verlauf der Kohlensäure-Abgabe nimmt aber einen typisch verschiedenen Verlauf. Die Kurven für Superoxyd könnten einer vermehrten Adsorption entsprechen; sie zeigen eine flache Krümmung und steigen bis zur Abszisse an, die Kohlensäure wird schließlich vollständig abgegeben. Bleioxyd hält die aufgenommene Kohlensäure dauernd fest und zeigt nur eine geringe, unvollständige Abspaltung.

Daß es sich doch nicht um verstärkte Adsorption handelt, beweist die geänderte Rolle von Feuchtigkeit. Überhitzter Superoxyd-Asbest (18) zeigt im trocknen Luft-Strom das gleiche Verhalten wie vorher im Versuch 11, vermehrte Adsorption durch Trocknung und Verdrängung der adsorbierten Kohlensäure-Menge durch Feuchtigkeit. Ist aber Feuchtigkeit von Anfang zugegen, so macht sich nunmehr eine vermehrte Aufnahme und festere Bindung von Kohlensäure bemerkbar (Vers. 19). Es ist also offenbar bei 18 die Carbonat-Bildung durch den Wasser-Mangel verhindert. Die leichte Kohlensäure-Abspaltung aus dem überhitzten Superoxyd dürfte sich aus der Rückbildung von Plumbat erklären, nach der Gleichung: $Pb_3O_4 + 2CO_2 \rightleftharpoons 2PbCO_3 + PbO_2$, wie ja auch die Sauerstoff-Abspaltung nicht unmittelbar zum Oxyd führt⁹⁾.

14. Zum Vergleich mit dem später folgenden Versuch 20 wurden 5 g feinverteiltes Bleioxyd von einem älteren Vorrat in einer Atmosphäre von Kohlensäure und Wasser erwärmt. Der Behälter war mit einer Niveauröhre verbunden, an der die Volum-Abnahme verfolgt wurde. Aus einer Mischung von 24 ccm Wasserdampf und 9 ccm Kohlensäure wurden bei 175° in 10 Tagen 3.3 ccm aufgenommen, aus der restlichen Mischung bei 160° in 9 Tagen weiter 2.9 ccm, bei 199° trat schon in 17 Stdn. eine Volum-Vermehrung um rund 2 ccm ein¹⁰⁾. In einer Atmosphäre von einheitlicher, aber feuchter Kohlensäure wurden bei 160° in 6 Tagen nur 1.1 ccm aufgenommen, weniger als aus der Mischung mit einem 6—9-fachen Überschuß an Wasserdampf.

15. Superoxyd-Asbest mit 25 g Superoxyd wie in den Versuchen 7—9 wurde im Luft-Strom 6 Stdn. auf 258—261° erhitzt, darauf bei tieferer Temperatur im feuchten Luft-Strom in der früheren Weise geprüft.

14.790 mg $Na_2CO_3 = 6.139$ mg CO_2 ; Temp. 168—169°; Str. 175.

Zeit	25'	26'	25'	1 ^h	2 ^h 31'	5 ^h 05'	6 ^h 30'	5 ^h 45'	insgesamt	22 ^h 07'
CO_2	2.290	1.630	0.560	0.655	0.480	0.375	0.150	0.065	6.205	= 101.1 %

Die Abgabe der Kohlensäure erfordert rund 20 Stdn.

16. 14 g Superoxyd wurden nach einer früheren Angabe¹¹⁾ auf Bimsstein-Splitter aufgetragen, 6 Stdn. auf 255—260° erhitzt und im feuchten Luft-Strom geprüft.

10.903 mg $Na_2CO_3 = 4.526$ mg CO_2 ; Temp. 169°; Str. 160.

Zeit	25'	25'	25'	2 ^h 03'	9 ^h 32'	insgesamt	12 ^h 50'
CO_2	3.595	0.440	0.160	0.210	0.155	4.560	= 100.8 %

⁹⁾ Nach Angabe Dennstedts sollte wie Bleioxyd so auch Mennige keine Kohlensäure aufnehmen (l. c.). Dieser Fall wurde nicht überprüft.

¹⁰⁾ Diese Beobachtung steht in Widerspruch zu den Messungen Colsons, C. r. 140, 865 [1905], wonach der Dissoziationsdruck bei 180° 10 mm, bei 210° 32.5 mm betragen soll.

¹¹⁾ Fr. 66, 335 [1925].

Die Kohlensäure ist in 13 Stdn. vollständig abgespalten. Für Kurve 16 wurden die Werte auf 25 g Superoxyd umgerechnet.

17. 5 g Bleioxyd vom gleichen Vorrat wie im Versuch 14 wurden auf Binsstein-Splitter aufgetragen wie das Superoxyd in 16, 6 Stdn. im Luft-Strom auf 265—270° erhitzt und in gleicher Weise im feuchten Luft-Strom geprüft.

14.546 mg $\text{Na}_2\text{CO}_3 = 6.038$ mg CO_2 ; Temp. 168—170°; Str. 150.

Zeit ..	17'	17'	16'	50'	1 ^h 41'	5 ^h 19'	13 ^h 25'	insgesamt	22 ^h 05'
CO_2 ..	4.390	0.695	0.105	0.100	0.080	0.100	0.125		5.595 = 92.6 %

Bei kurzer Berührung werden hier rund 0.85 mg Kohlensäure gebunden und in 22 Stdn. mit stets abnehmender Geschwindigkeit zur Hälfte wieder abgegeben.

18. Das Superoxyd-Präparat von Versuch 11 mit 15 g PbO_2 wurde 4 $\frac{1}{2}$ Stdn. auf 255—258° erhitzt und im trocknen Luft-Strom geprüft.

12.837 mg $\text{Na}_2\text{CO}_3 = 5.328$ mg CO_2 ; Temp. 169°; Str. 200.

Zeit	15'	25'	25'	25'	25'	insgesamt	1 ^h 55'
CO_2	1.325	2.650	0.645	0.170	0.090		4.880 = 91.6 %

Nach Einwirkung von Feuchtigkeit wie bei 11 folgen weiter:

Zeit	25'	25'	15'	insgesamt	3 ^h 00'
CO_2	0.230	0.110	0.055		5.275 = 99.0 %

19. Die Prüfung im feuchten Luft-Strom ergibt:

15.221 mg $\text{Na}_2\text{CO}_3 = 6.318$ mg CO_2 ; Temp. 168°; Str. 220.

Zeit	15'	25'	25'	28'	1 ^h 30'	insgesamt	3 ^h 03'
CO_2	2.635	2.400	0.550	0.105	0.100		5.790 = 91.6 %

Bei gleicher Versuchsdauer von 3 Stdn. bleiben im Versuch 18 0.05 mg, im Versuch 19 0.53 mg Kohlensäure gebunden, die Feuchtigkeit übt scheinbar entgegengesetzte Wirkungen aus. Eine teilweise Überführung von adsorbierter in Carbonat-Kohlensäure ist durch das Versuchsergebnis angedeutet.

Als praktische Folgerung für die Analyse ergibt sich, weil im Fall 15 nach 1 Stde. rund 10-mal soviel Kohlensäure festgehalten ist als im Versuch 7, daß der Analysen-Fehler sich nach obiger Umrechnung auf 0.2% beliefe, wegen der längeren Berührung mit Kohlensäure bei der Verbrennung aber etwas größer ausfiele. Zieht man die extreme Behandlung des Superoxyds, eine 6-stdg. Erwärmung auf 260°, in Betracht, so folgt, daß eine mäßige und vorübergehende Überschreitung von 200° jedenfalls keine Störung nach sich ziehen kann.

Die vollständige Abspaltbarkeit der Kohlensäure aus dem überhitzten Superoxyd, die bei stärkerem Erwärmen eine Beschleunigung erfahren muß, läßt notwendig erwarten, daß die Bindung der Kohlensäure bei einer bestimmten Temperatur praktisch nicht mehr in Erscheinung treten wird. Dies dürfte dem Wesen der Verwendungsart nach Dennstedt entsprechen, der Verwendung von Mennige-Superoxyd-Mischungen bei 320°. Unter 200° kann jedoch nach Dennstedt zubereitetes, bei rund 350° getrocknetes Superoxyd nicht verwendet werden.

C. Wirkung von Stickoxyd.

Bei Verwendung von Bleisuperoxyd zur Aufnahme von Oxyden des Stickstoffs pflegt die Frage, mit welchen Oxyden zu rechnen ist, nicht erörtert zu werden. Dennstedt und Hassler¹²⁾ nehmen für Stickoxyd (NO) unvollständige Absorption an und halten die vollständige Überführung in

¹²⁾ Fr. 42, 417 [1903].

Stickstoffdioxid durch überschüssigen Sauerstoff für notwendig. Nach dieser und wohl auch nach allgemeiner Auffassung wird man bei Verbrennung mit Kupferoxyd das Auftreten von Stickoxyd und seine Einwirkung auf das Superoxyd in Betracht ziehen müssen. Beruht aber die Absorption dieses neutralen Gases auf vorheriger Sauerstoff-Aufnahme aus dem Superoxyd, so ist als weitere Folge auch noch Absorption von Kohlensäure ins Auge zu fassen. Nach Moser¹³⁾ erfolgt die Bindung des Stickoxyds nach den zwei Gleichungen: 1. $\text{PbO}_2 + 2 \text{NO} = \text{Pb}(\text{NO}_2)_2$ und 2. $3 \text{PbO}_2 + 2 \text{NO} = \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{O} \cdot \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{PbO}$. Moser setzt die Bindung von Kohlensäure durch das Reaktionsprodukt ohne Angabe experimenteller Belege als Tatsache voraus. Auf dem Gebiet der Elementaranalyse scheint diese Möglichkeit trotz der vielfachen Verwendung des Superoxyds noch nicht erwogen

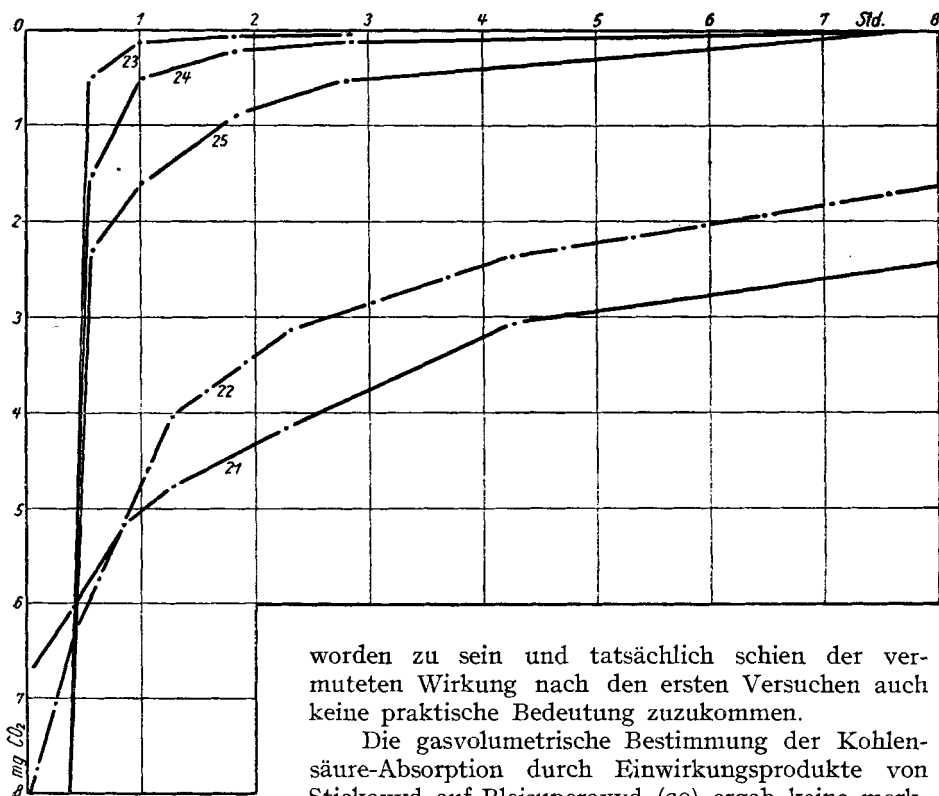


Fig. 5.

worden zu sein und tatsächlich schien der vermuteten Wirkung nach den ersten Versuchen auch keine praktische Bedeutung zuzukommen.

Die gasvolumetrische Bestimmung der Kohlensäure-Absorption durch Einwirkungsprodukte von Stickoxyd auf Bleisuperoxyd (20) ergab keine merkliche oder eine so träge Reaktion, daß ein Einfluß in der Analyse nicht in Frage kommen konnte, ein Ergebnis, das der Vergleichs-Versuch 14 mit Bleioxyd zu bestätigen schien. Die der Elementaranalyse angepaßte Versuchsanordnung mit kontinuierlichem Luft-Strom (wie unter A und B angegeben) hat auch hier ein anderes Resultat ergeben.

¹³⁾ Fr. 50, 421 [1911].

In Fig. 5 zeigen die Kurven 21 und 22 das Verhalten von Superoxyd-Asbest nach Einwirkung von 80 ccm Stickoxyd, 23—25 das Verhalten einer gleichen Superoxyd-Asbest-Probe, mit 10 g PbO_2 , in unberührtem Zustand und nach Aufnahme von 9 und 18 ccm Stickoxyd. Die Präparate wirken ähnlich wie überhitztes Superoxyd, die gebundene Kohlensäure scheint auch hier schließlich vollständig abgespalten zu werden. Mit der Kohlensäure werden aber anscheinend auch merkliche Mengen von Salpétrig- oder Salpetersäure fortgeführt. Die aufgefangene Säuremenge geht bei 22 schließlich beträchtlich über 100% hinaus, und der Luft-Strom ruft nach 85-stdg. Versuchsdauer mit Diphenylamin noch eine deutliche Reaktion hervor.

Bei den drei, auf unmittelbare Vergleichbarkeit eingerichteten Versuchen 23—25 betragen nach 1 Stde. die festgehaltenen Kohlensäure-Mengen 0.13, 0.535 und 1.625, die chemisch gebundenen Mengen bei 24 und 25 daher rund 0.4 und 1.5 mg. Die doppelte Stickoxyd-Menge scheint demnach eine im Verhältnis erhöhte Wirkung zu haben, und es wäre bei Einwirkung gleicher Stickoxyd-Mengen auf weniger Bleisuperoxyd eine weitergehende Störung zu erwarten.

20. 0.465 g Bleisuperoxyd nahmen bei 180° anfangs rasch, dann mit immer geringerer Geschwindigkeit bei 6-tägiger Berührung rund 32 ccm von reinem Stickoxyd (nach Emich¹⁴⁾) auf. Die Reaktion 2 nach Moser ergäbe 29, die Reaktion 1 87 ccm. Das Reaktionsprodukt, ein blasses Pulver, zeigte in feuchter Kohlensäure eine langsame Absorption, die in einer engen Niveauröhre verfolgt werden konnte. Bei 176 — 180° wurden in 29 Tagen $3\frac{1}{2}$ ccm aufgenommen, aus einer Mischung von Wasserdampf und Kohlensäure in drei Tagen rund $1\frac{1}{2}$ ccm, bei 196° konnte im Verlauf von 5 Tagen eine geringe Volumvermehrung festgestellt werden. Ein Präparat von 1.9 g Superoxyd, das nur 37 ccm Stickoxyd, $\frac{1}{4}$ der nach obigem Verhältnis berechneten Menge, aufgenommen hatte, verhielt sich noch träger. Es konnte in mehreren Tagen keine merkliche Absorption beobachtet werden.

21. Superoxyd-Asbest mit 10 g PbO_2 wurde in der früheren Weise einige Stunden im Luft-Strom auf 180 — 185° erwärmt. Der Behälter wurde dann evakuiert, mit der Gasbürette verbunden und bei 170° Stickoxyd (aus Kupfer und Salpetersäure) eintreten gelassen. Die Gas-Aufnahme betrug rund 80 ccm. Durch den Behälter wurde 2 Stdn. Luft geleitet, worauf die Prüfung wie in den früheren Fällen vorgenommen wurde.

16.300 mg $\text{Na}_2\text{CO}_3 = 6.766$ mg CO_2 ; Temp. 168 — 169° ; Str. 175.

Zeit	25'	26'	25'	1 ^h	2 ^h	6 ^h	37'	10 ^h	55'	14 ^h	40'	insgesamt	36 ^h	28'
CO_2	0.740	0.840	0.405	0.610	1.110	1.110	1.200	0.780					6.795	= 100.4 %

22. Wiederholung, unmittelbar anschließend.

19.513 mg $\text{Na}_2\text{CO}_3 = 8.100$ mg CO_2 ; Temp. 168 — 170° ; Str. 175.

Zeit	25'	50'	1 ^h 02'	2 ^h	7 ^h 25'	10 ^h 57'	11 ^h 40'	12 ^h 15'	insgesamt	46 ^h	34'
CO_2	1.775	2.250	0.905	0.785	1.490	0.720	0.455	0.260		8.640	= 106.7 %

Der Luft-Strom wurde nach dem Versuch 22, 85 Stdn. nach der Einwirkung des Stickoxyds, in ein Röhrchen mit Diphenylamin-Lösung geleitet und rief nach längerer Zeit eine deutliche Reaktion hervor.

23. Superoxyd-Asbest mit 10 g PbO_2 , vom gleichen Vorrat wie im Versuch 7—9 und 21—22, wurde mehrere Stunden im Luft-Strom erwärmt und auf sein Verhalten in unberührtem Zustand geprüft.

40.050 mg $\text{Na}_2\text{CO}_3 = 16.624$ mg CO_2 ; Temp. 168° ; Str. 165.

Zeit	35'	25'	50'	1 ^h	insgesamt	2 ^h	50'
CO_2	16.115	0.380	0.065	0.020		16.580	= 99.7 %

¹⁴⁾ M. 13, 73 [1892].

24. In den evakuierten Superoxyd-Behälter wurden 9 ccm reines Stickoxyd eingesaugt und nach Ablauf von 15 Min. $1\frac{1}{2}$ Stdn. Luft durchgeleitet, worauf der Versuch genau wie bei 23 durchgeführt wurde.

38.260 mg $\text{Na}_2\text{CO}_3 = 15.882$ mg CO_2 ; Temp. 168° ; Str. 165.

Zeit	35'	25'	50'	1 ^h	7 ^h 35'	insgesamt	10 ^h 25'
CO_2	14.355	0.995	0.300	0.110	0.285		16.045 = 101.0 %

25. In gleicher Weise werden nochmals 9 ccm Stickoxyd zur Einwirkung gebracht, darauf die Prüfung übereinstimmend wiederholt.

37.763 mg $\text{Na}_2\text{CO}_3 = 15.675$ mg CO_2 ; Temp. $167-168^\circ$; Str. 165.

Zeit	35'	25'	50'	1 ^h	7 ^h 35'	insgesamt	10 ^h 25'
CO_2	12.340	1.710	0.725	0.375	0.440		15.590 = 99.5 %

Nach den vorgebrachten Ergebnissen muß Bleisuperoxyd sowohl nach zu starker Erwärmung wie auch nach Einwirkung von Stickoxyd die Erscheinungen hervorrufen, die als Störungen in der Analyse beobachtet wurden: negative Abweichungen der Kohlenstoff-Werte bei normaler Analysen-Dauer, allmähliches Auftreten der fehlenden Kohlensäure und, bei langer Ausdehnung einzelner Analysen, Herausbildung positiver Abweichungen durch Freiwerden angereicherter Kohlensäure. Von beiden Erklärungen kann hier nur die zweite zutreffen, und in dieser ist zweifellos die gesuchte Fehlerquelle zu erblicken.

Die Feststellung wird in Widerspruch zur vielfach erprobten Verwendbarkeit des Superoxyds zu stehen scheinen. Man gelangt aber vielleicht zu den wirklich gegebenen Verhältnissen, wenn man bedenkt, daß Stickoxyd in der überwiegenden Mehrzahl der Fälle sich entweder mit Sauerstoff vereinigen oder der Reduktion unterliegen und nur bei zufälliger Einstellung einer bestimmten Sauerstoff-Zufuhr und Vergasung mit dem Superoxyd in Berührung kommen wird. Als Folge der Superoxyd-Wirkung wären dann, vielleicht neben häufigeren geringfügigen Wirkungen, vereinzelt auftretende ernste Störungen zu erwarten.

Zusammenfassung.

Bleisuperoxyd übt auf Kohlensäure eine Adsorptionswirkung aus, die auch bei der Temperatur, die in der Elementaranalyse eingehalten wird, noch merklich ist. Durch einen feuchten Luft-Strom wird die Kohlensäure rascher fortgeführt als durch einen trocknen. Der Einfluß auf die Kohlenstoff-Werte in der Analyse wird im allgemeinen in den Bereich der normalen Schwankungen fallen, unter besonderen Umständen kann er aber doch zur Entstehung von Fehlern beitragen. Große, sehr fein verteilte Superoxyd-Füllungen und tiefe Temperaturen (im unteren Teil des Bereiches von $150-200^\circ$) sind zweckmäßig zu vermeiden.

Erwärmung bis auf 200° ruft auch bei länger Dauer keine Störung hervor. Die Aufnahme von Kohlensäure durch Superoxyd, das höher erhitzt wurde, scheint auf Carbonat-Bildung zu beruhen; die Kohlensäure wird aber vom Superoxyd, im Gegensatz zu carbonat-haltigem Oxyd, bei der normalen, tieferen Temperatur wieder vollständig abgegeben.

Durch Einwirkung von Stickoxyd wird Absorption von Kohlensäure veranlaßt, und das Superoxyd erleidet eine dauernde Schädigung. Die Kohlensäure wird von solchen Superoxyd-Füllungen in gleicher Weise locker gebunden wie von überhitztem Superoxyd.