

### 63. Restlose Überführung organischer Verbindungen in gasförmige Produkte zur gleichzeitigen Bestimmung von $^3\text{H}$ und $^{14}\text{C}$ in Proportionalzählrohren

von P. Jordan und Ph. A. P. Lykourézos<sup>1)</sup>

(2. II. 65)

*Einleitung.* In einer anderen Mitteilung [1] wurde auf die Möglichkeit einer gleichzeitigen Proportionalzählrohr-Bestimmung von  $^3\text{H}$  und  $^{14}\text{C}$  hingewiesen. Diese Möglichkeit wird indessen für die Analyse doppelt indizierter organischer Verbindungen erst dann praktische Bedeutung erlangen, wenn es gelingt, diese Verbindungen ebenfalls in *einem* Arbeitsgang für die Zählrohrmessung vorzubereiten. Nun gibt es unter den zahlreichen schon bestehenden Vorbereitungsmethoden unseres Wissens keine, die es erlaubt, sowohl den Wasserstoff als auch den Kohlenstoff unter der genannten Bedingung restlos in den Gaszustand zu überführen: Bei allen oxydativen Behandlungen bleibt der Wasserstoff als Wasser zurück, wogegen bei den reduktiven Verfahren bisher lediglich auf die quantitative Gewinnung des Wasserstoffs geachtet wurde. In der vorliegenden Arbeit wurden nun die bei der Pyrolyse organischer Verbindungen herrschenden Verhältnisse untersucht, und dabei die Bedingungen herausgefunden, die einzuhalten sind, um eine praktisch totale Überführung des Kohlenstoffs und des Wasserstoffs dieser Verbindungen in Gase zu erzielen, welche für eine anschliessende Proportionalzählrohr-Messung geeignet sind.

Da für den gesuchten Zweck nur ein Reduktivverfahren in Frage kam, wurde von der WILZBACH'schen Methode [2] ausgegangen, bei welcher der organisch gebundene Wasserstoff in Freiheit gesetzt wird, indem die organische Substanz in Gegenwart von Wasser, Nickel-Katalysator und einem grossen Zink-Überschuss im Druckrohr pyrolytisch zersetzt wird.

*Vorversuche.* Zur Abklärung der chemischen Vorgänge, die im Laufe einer solchen Behandlung stattfinden, wurden zunächst orientierende Faktorialexperimente bei 640°C mit  $^{14}\text{C}$ -indizierten Verbindungen ausgeführt, wobei die eingesetzten Mengen Wasser und Katalysator, sowie die Heizzeiten systematisch variiert wurden. Bestimmt wurden einerseits die chemische Radioaktivitätsausbeute, d. h. der Prozentsatz des in gasförmige Produkte überführten Kohlenstoffs, andererseits massenspektrometrisch die Zusammensetzung der entstandenen Gase, wobei mit  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$  und  $\text{C}_3\text{H}_8$  praktisch 100% davon erfasst wurden. In Tabelle I sind die zu einer solchen Messreihe von 9 Versuchen gehörenden Daten zusammengestellt.

Die Resultate der massenspektrometrischen Analysen zeigten, dass für gegebene Katalysator- und Zink-Präparate die Zusammensetzung der entstandenen Gase bemerkenswert konstant ist, und dass in Abwesenheit von Stickstoff praktisch nur Wasserstoff und Methan als Hauptkomponenten auftreten. Als typisches Beispiel

<sup>1)</sup> Die vorliegende Veröffentlichung stützt sich im wesentlichen auf die Arbeit, welche der Chem. Abteilg. der Eidg. Tech. Hochschule in Zürich vom zweiten Autor zur Erlangung des Dokortitels vorgelegt wurde.

ist in der Tabelle I unten die Analyse des Gases angegeben, welches im Laufe des eingerahmten Versuches entstand.

Tabelle I. *Chemische Radioaktivitätsausbeute als Funktion der Versuchsparameter bei der Pyrolyse von Toluol- $^{14}\text{C}$*

	Heizzeit								
	1 Stunde			2 Stunden			3 Stunden		
H <sub>2</sub> O	mg 4,54	9,46	16,0	4,63	9,50	14,89	4,77	10,1	14,3
Ni-Ox.	mg 50	100	150	100	150	50	150	50	100
Toluol- $^{14}\text{C}$	mg 7,61	7,41	7,58	7,23	8,19	7,44	8,31	6,57	7,89
$\sigma_{\text{exp.}}$ (Imp./s · mMol)	mg 222	356	472	256	314	426	216	337	421

$\sigma_{\text{th}}$  (bei restloser Vergasung des Kohlenstoffs): 510 Imp./s. · mMol Toluol; Zinkmenge: 1000 mg; Ofentemperatur: 640°C.

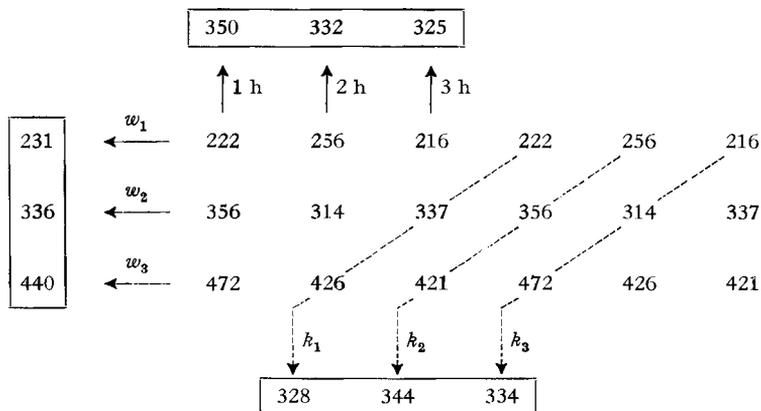
Zusammensetzung, in Vol.-%, des beim eingerahmten Versuch entstandenen Gases:

H<sub>2</sub> 17,6 CH<sub>4</sub> 78,8 C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 0,16 C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> 0,16 CO 3,4 CO<sub>2</sub> 0,05  $\Sigma$  100,2%

Für die Interpretation der weiteren Versuche wurde dementsprechend angenommen, dass der Kohlenstoff praktisch nur als Methan vergast wird.

In den 9 Versuchen der Tab. I wurde für Toluol die Abhängigkeit der chemischen Radioaktivitätsausbeute von den Wasser- und Katalysator-Mengen  $w$  und  $k$ , sowie von den Heizzeiten mit folgenden Ergebnissen untersucht (Tabelle II):

Tabelle II. *Im Gas gefundene Radioaktivität von Toluol- $^{14}\text{C}$  in Abhängigkeit von Wasser- und Katalysator-Menge und der Heizzeit (Versuche der Tab. I)*



□ Mittelwerte. Katalysatormenge:  $k_1 = 50$  mg;  $k_2 = 100$  mg;  $k_3 = 150$  mg.  
Wassermenge:  $w_1 \sim 5$  mg;  $w_2 \sim 10$  mg;  $w_3 \sim 15$  mg

Die Einflüsse der Katalysator-Menge und der Heizzeit (von mindestens 1 Std.) sind demnach nicht signifikant. Die Wassermenge hat dagegen einen starken Einfluss, der auf Fig. 1 noch graphisch dargestellt ist. In diesem Zusammenhang ist es interessant festzustellen, dass die Menge Wasser, die nach WILZBACH bei der Vorbereitung der Proben zur Tritiummessung eingesetzt wird, schon rein stöchiometrisch gar nicht

ausreicht, um den Kohlenstoff restlos in Methan zu überführen: ein Massenverhältnis Wasser/Substanz von 1:1 entspricht im Falle von Toluol einem stöchiometrischen Verhältnis von 5,1:1 und laut Fig. 1 einer chemischen Radioaktivitätsausbeute von 55%.

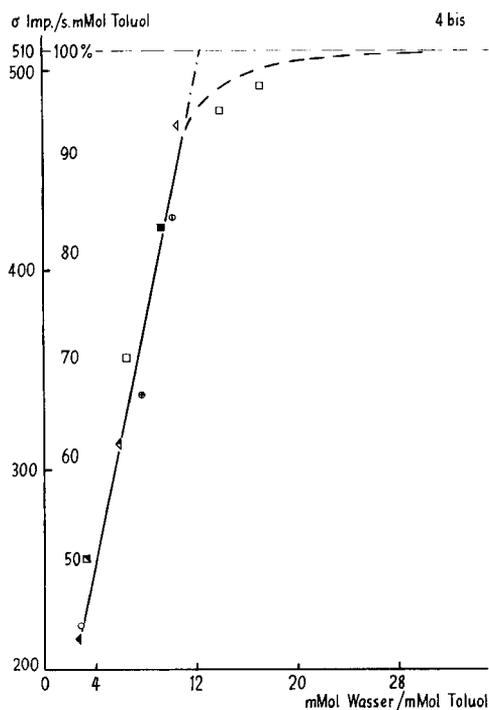


Fig. 1. Abhängigkeit der chemischen Radioaktivitätsausbeute von der eingesetzten Wassermenge

Auf der Ordinate wurde die experimentell ermittelte spezifische Radioaktivität der jeweils erhaltenen Gase eingetragen. Der Wert 510 Imp./s · mMol entspricht der spez. Radioaktivität, welche bei vollständiger Überführung des Kohlenstoffes in die Gasphase erhalten worden wäre.

- ⊕ ⊕ 50 mg Katalysator; 1, 2, 3 Stunden Heizzeit
- ■ ■ 100 mg Katalysator; 1, 2, 3 Stunden Heizzeit
- △ ◀ ◀ 150 mg Katalysator; 1, 2, 3 Stunden Heizzeit

Die Tatsachen, dass die  $\sigma$ -Werte mit der Wassermenge linear ansteigen, und dass dabei die Zusammensetzung des entstehenden Gasegemisches konstant bleibt, wiesen auf die Möglichkeit einer quantitativen Umsetzung bei Einsatz einer genügenden Menge Wasser hin. Ferner waren sie ein Zeichen dafür, dass der Verlauf der Pyrolyse weitgehend durch stöchiometrische Verhältnisse bestimmt ist.

Auf den ersten Punkt werden wir weiter unten zurückkommen. Was den zweiten angeht, können auf Grund der bisher gesammelten experimentellen Daten über die an sich mögliche Rolle eines oder mehrerer chemischer Gleichgewichte im Laufe der Pyrolyse im Druckrohr noch keine Schlüsse gezogen werden. Deshalb beschränken wir uns hier auf die Beschreibung einiger Versuche, die gewisse Aussagen über die Natur der Vorgänge zulassen. Sie stehen im Zusammenhang mit der Frage nach der chemischen Form des nicht vergasteten Anteils des Kohlenstoffes im Rückstand, sowie

mit der des Einflusses des Temperaturverlaufes während der Pyrolyse und der physikalischen und chemischen Eigenschaften der verwendeten Reagenzien auf das Ausmass der Kohlenstoffvergasung.

Da bei Temperaturen von 640° bis 700°C gearbeitet wurde, war die Anwesenheit irgendeiner organischen, z. B. hochmolekularen, Verbindung im Rückstand von vornherein sehr unwahrscheinlich. Deshalb wurde nur auf Carbonat und elementaren Kohlenstoff geprüft. Die Analysen ergaben, dass der Kohlenstoff praktisch vollständig in elementarer Form vorlag und zwar in Mengen, welche jeweils die Aufstellung einer einwandfreien  $^{14}\text{C}$ -Bilanz ermöglichten, und dass der Rückstand keinen Wasserstoff enthielt, d. h. dass letzterer quantitativ vergast worden war. Bei genügendem Wasserzusatz sollte sich dieser elementare Kohlenstoff ohne weiteres vergasen lassen.

Zur Untersuchung des Einflusses des Temperaturverlaufes wurden drei Versuchsreihen mit gegebenen Temperaturverläufen (Fig. 2) durchgeführt, und zwar mit ver-

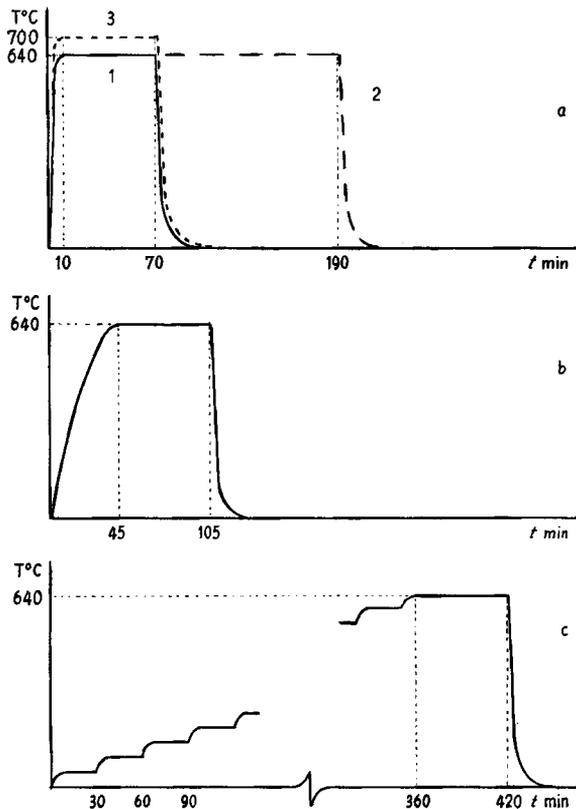


Fig. 2. Zeitlicher Verlauf der Temperatur bei den verschiedenen Ausführungsweisen der Pyrolyse  
 a) Bei Einführung der Proben in den vorgewärmten Ofen.  
 b) Bei Einführung der Proben in den kalten, bereits auf die Endtemperatur eingestellten Ofen.  
 c) Bei einer gesteuerten, jeweils raschen Temperatursteigerung von 50°C jede halbe Stunde.

schiedenen organischen Substanzen, in Anwesenheit der 1,1–1,2fachen stöchiometrischen Wassermenge. Die chemische Radioaktivitätsausbeute lag zwischen 85 und 92%. In der 1. Versuchsreihe wurden die Proben schnell auf die gewählte Endtemperatur gebracht und bei dieser eine, bzw. drei Stunden belassen. Die übliche Heizzeit bei 640°C von 1 Stunde (Kurve a 1) wurde bei einem Versuch (Kurve a 2) auf 3 Stunden verlängert. Bei einem anderen Versuch wurde die Endtemperatur auf 700°C (Kurve a 3) erhöht. Im ersten Falle sank die Ausbeute um 2%, im zweiten um 5% gegenüber den bei 1 Stunde Heizzeit auf 640° erhaltenen Werten. In der zweiten Versuchsreihe wurden die Proben langsamer zur Endtemperatur von 640°C gebracht, und 1 Stunde dabei belassen (Kurve b). Die Ausbeute stieg um 8 bis 10% auf 92 bis 100%, je nach der eingesetzten organischen Verbindung. In der 3. Versuchsreihe wurde die Temperatur sehr langsam auf 640°C gesteigert und 1 Stunde dabei gehalten (Kurve c). Die Ausbeute stieg noch weiter und erreichte für die meisten Substanzen 100%. Bei einigen Verbindungen, namentlich bei Acetomycin, überstieg aber die Kohlenstoffvergasung auch dann noch nicht 95 bis 98%. Die Daten und Resultate dieser Versuche (siehe Tab. III) zeigen, dass es unterhalb der Endtemperatur eine optimale, nicht näher bekannte Temperatur gibt, bei welcher sich der Verlauf der Pyrolyse organischer Verbindungen dem erstrebten Verlauf am meisten nähert. Dieser Punkt wurde bei der Bearbeitung der weiter unten vorgeschlagenen Vorschrift entsprechend beachtet.

Was die verwendeten Reagenzien (Zink, Ni-Katalysator) betrifft, wurden lediglich Versuche betr. die Form des Zinks unternommen, da aus den Arbeiten von WILZBACH [2] und anderen [3] bekannt war, dass nur ein bestimmtes Nickeloxid als Katalysator in Frage kam (siehe Exp. Teil). Als Zink-Präparat schreibt WILZBACH Zinkgriess der Körnung 30 mesh vor, welches wir in der Regel ebenfalls verwendeten. Zur Abklärung des Einflusses des Verteilungs- und Vermischungsgrades der Reaktionsteilnehmer auf die Ausbeute wurden auch mit Zinkpulver, das mit Salzsäure vorbehandelt war, Versuche durchgeführt, bei welchen die organische Substanz zu verschiedenen Feinheitsgraden gemahlen und mehr bzw. weniger weitgehend mit dem Zink und dem Nickeloxid vermischt wurde. Es zeigte sich, dass eine gute Vermischung der Komponenten unerlässlich ist, dass aber auf eine extreme Feinheit der Verteilung verzichtet werden kann. So stieg die Radioaktivitätsausbeute bei der Verwendung von Zinkpulver anstelle von Griess um 2 bis 4%, ohne indessen 100% zu erreichen. Eine innige Vermischung, erzielt durch das Auflösen der Probe in einem organischen Lösungsmittel und dessen nachträgliche Verdunstung in Gegenwart der anderen Reagenzien, führte zu keiner merklichen Erhöhung der Ausbeute. Eine Amalgamierung des Zinks verursachte im Ablauf der Pyrolyse eine drastische Veränderung und lieferte im Fall von Toluol kohlenwasserstoff-arme Gasgemische (siehe Tab. IV). Da jedoch unter diesen Bedingungen die chemische Radioaktivitätsausbeute nur bei 50% lag, wurden keine weiteren Versuche in dieser Richtung unternommen.

*Endgültige Versuche mit relativ grossem Wasser-Überschuss.* Der lineare Anstieg der gemessenen spezifischen Radioaktivität der Gase mit der eingesetzten Wassermenge (Fig. 1) wies auf die Richtung hin, in welcher die Versuche fortgesetzt werden sollten. Diese zeigten tatsächlich, dass sich mit genug Wasser alle geprüften Verbindungen quantitativ vergasen liessen, sofern sie keinen Schwefel enthielten. Dazu musste

Tabelle III. Zusammenstellung der Vorversuche für die Abklärung der chemischen Vorgänge während der Pyrolyse

Verbindung	therm. Behandl.	chem. Radioakt.-Ausb. %	Bemerkungen
Sebacinsäure	a 1	85	granuliertes Zn
Sebacinsäure	a 1	87-89	Zn-Pulver (mit HCl behandelt)
Sebacinsäure	a 1	85	granuliertes Zn, Substanzen in org. Lösungsmittel gelöst
Sebacinsäure	a 2	82	granuliertes Zn
Sebacinsäure	a 3	ca. 80	granuliertes Zn
Sebacinsäure	b	92-100	granuliertes Zn
Substanz 12 (s. Tab. V)	b	95	granuliertes Zn
Toluol	c	ca. 50	amalgamiertes Zn
Sebacinsäure	c	100	granuliertes Zn
Acetomycin	c	95-98	granuliertes Zn

Tabelle IV. Zusammensetzung der Gase bei der Pyrolyse mit amalgamiertem Zink

1. Versuch	H <sub>2</sub> 0,8	CH <sub>4</sub> 3,1	CO 48,1	CO <sub>2</sub> 48,0	Vol.-%
2. Versuch	H <sub>2</sub> 3,7	CH <sub>4</sub> 5,7	CO 36,1	CO <sub>2</sub> 54,5	Vol.-%

allerdings 70 bis 100% mehr Wasser eingesetzt werden, als den stöchiometrischen Verhältnissen entsprach. Mit dem grossen zum Einsatz gelangenden Wasserüberschuss ging die Konstanz des 20/80-Verhältnisses für das H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>-Gemisch verloren. Statt dessen bildeten sich nun Gasgemische, deren Zusammensetzung bei etwa 55% H<sub>2</sub>, 42% CH<sub>4</sub> und 3% CO lag (siehe Tab. VI). Es zeigte sich ferner, dass die zeitraubende Heizprozedur nach Fig. 2 c entbehrlich ist, und dass diejenige nach Fig. 2 b einwandfreie Ergebnisse liefert.

Diese Ergebnisse erlaubten die Ausarbeitung der weiter unten angegebenen Arbeitsvorschrift. In Tabelle V sind die geprüften Verbindungen mit ihren Struktur- und Bruttoformeln, sowie mit den jeweils erreichten Ausbeuten in % bezogen auf <sup>14</sup>C zusammengestellt. Letztere wurden auf Grund der spezifischen Radioaktivitäten berechnet, welche für die betreffenden Substanzen mit den in unserem Laboratorium routinemässig verwendeten Standardmethoden [4] erhalten wurden.

Der Fall der stickstoffhaltigen Verbindungen war insofern interessant, als nicht mit Sicherheit vorauszusehen war, in welcher chemischen Form sich der Stickstoff nach der Pyrolyse befinden würde. Die massenspektrometrische Analyse war dadurch erschwert, dass N<sub>2</sub> und CO wegen Massengleichheit nicht unterschieden werden können. Als Behelf wurde von der Tatsache Gebrauch gemacht, dass bei der Pyrolyse stickstofffreier Verbindungen das CH<sub>4</sub>/CO-Verhältnis einigermaßen konstant bleibt (siehe Tab. VI), sodass bei den stickstoffhaltigen Verbindungen aus der Konzentration des Methans auf diejenige des Kohlenoxids geschlossen werden konnte, unter der Annahme, dass das betreffende Verhältnis für die beiden Substanzklassen das gleiche ist. Der Stickstoffgehalt wurde dann als Differenz berechnet. Im Falle stickstoffhaltiger Substanzen konnten so recht befriedigende stöchiometrische Bilanzen aufge-

Tabelle V. *Erprobte Verbindungen*

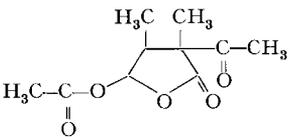
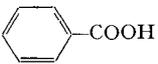
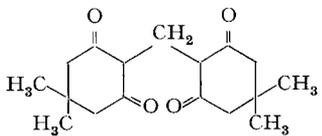
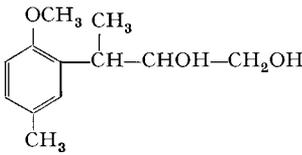
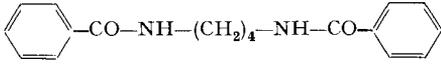
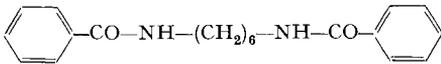
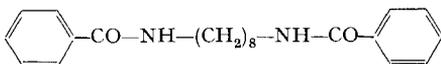
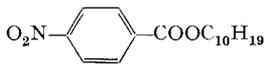
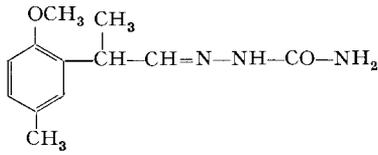
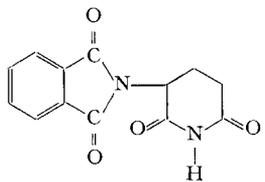
Substanz	Struktur-Formel	Brutto-Formel	rel. Ausbeute bez. auf <sup>14</sup> C in %
1	HOOC-(CH <sub>2</sub> ) <sub>8</sub> -COOH	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O <sub>4</sub>	100,6 100,3
2		C <sub>10</sub> H <sub>13</sub> O <sub>5</sub>	100,3 99,5 101,3 99,8
3		C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	98,7
4		C <sub>17</sub> H <sub>24</sub> O <sub>4</sub>	101,3
5		C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> O <sub>3</sub>	100,7
6		C <sub>18</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	97,3
7		C <sub>20</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	100,6
8		C <sub>22</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	98,9
9		C <sub>17</sub> H <sub>23</sub> O <sub>4</sub> N	98,8 98,9
10		C <sub>12</sub> H <sub>17</sub> O <sub>2</sub> N <sub>3</sub>	99,8
11		C <sub>13</sub> H <sub>10</sub> O <sub>4</sub> N <sub>2</sub>	102,4 102,4

Tabelle V. *Erprobte Verbindungen* (Fortsetzung)

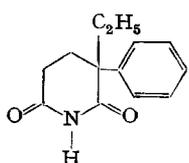
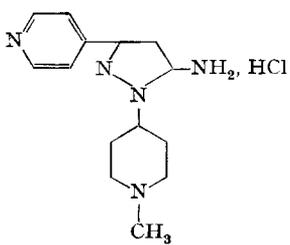
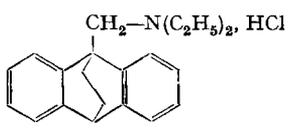
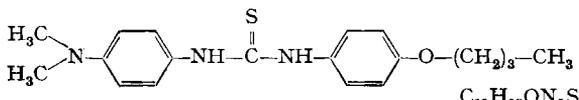
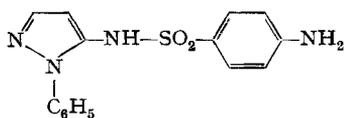
Substanz	Struktur-Formel	Brutto-Formel	rel. Ausbeute bez. auf $^{14}\text{C}$ in %
12		$\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}$	99,9 102,7
13		$\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{N}_5, \text{HCl}$	100,5 100,2
14		$\text{C}_{21}\text{H}_{25}\text{N}, \text{HCl}$	99,1
15		$\text{C}_{19}\text{H}_{25}\text{O}_3\text{N}_3\text{S}$	52,8
16		$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_4\text{S}$	43,9

Tabelle VI. *Verhältnis der entstandenen CO- und CH<sub>4</sub>-Mengen bei der Pyrolyse stickstofffreier Verbindungen*

	Benzoessäure	Sebacinsäure	Subst. 5	Subst. 4
H <sub>2</sub> Vol.-%	51,6	59,6	53,6	57,3
CH <sub>4</sub> Vol.-%	44,7	38,2	44,3	39,6
CO Vol.-%	3,72	2,21	2,12	3,03
CO/CH <sub>4</sub>	0,083	0,058	0,077	0,048; <b>Mittelwert:</b> 0,066

stellt werden, wie Tabelle VII zeigt. Demnach liegt der Stickstoff unter den Reaktionsprodukten elementar vor. Im Gasgemisch wurden weder N-Oxide (NO oder NO<sub>2</sub>) noch NH<sub>3</sub> gefunden. Letzteres liess sich auch im Rückstand nicht nachweisen.

Der Tabelle V kann noch entnommen werden, dass weder Stickstoff noch Chlor die Resultate beeinträchtigen. Dagegen ergeben schwefelhaltige Verbindungen keine brauchbaren Resultate.

Tabelle VII. Kontrolle des massenspektrometrisch bestimmten C/N-Verhältnisses organischer Verbindungen bekannter Zusammensetzung

	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	CO	N <sub>2</sub>	Bruttoformel	Verhältnis C/N	
	Vol.-%	Vol.-%	Vol.-%	Vol.-%		th.	gef.
Substanz 12	46,7	48,3	3,19	1,88	C <sub>13</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub> N	13,0	13,7
Harnstoff	75,2	13,1	0,87	10,9	CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	0,50	0,64
Äthylendiamin	76,9	14,1	8,04	0,93	C <sub>2</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub>	1,00	0,93
Hexamethylen-tetramin	53,8	33,8	2,23	10,2	(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> N <sub>4</sub>	1,50	1,76

**Experimentelle Einzelheiten.** – Die Pyrolyse organischer Verbindungen im Druckrohr als Grundlage mikroanalytischer Methoden wurde von WILZBACH, KAPLAN & BROWN [2] und SIMON u. a. [3] schon eingehend beschrieben. Wir beschränken uns hier auf die Angaben einiger weiterer technischer Einzelheiten.

Als Glas für die Druckrohre brauchten wir zunächst das von WILZBACH empfohlene Pyrex 1720 der CORNING GLASS WORKS, Corning, N. Y., 11 mm äusserer Durchm., 1 mm Wandstärke. Wir ersetzen es in der Folge ohne jeden Nachteil durch das in Europa leichter erhältliche Supremax.

**Vorbereitung der zu analysierenden Substanz:** Diese soll in einem Achatmörser fein zerrieben werden, sofern ihre Konsistenz dies zulässt. Flüssige Präparate werden in eine Glaskapillare eingefüllt, die abgeschmolzen wird und nachträglich im Druckrohr durch Schütteln zerbrochen wird. Zähflüssige, weiche oder klebrige Substanzen werden in einem als Schiffchen gefalteten Span aus reinem Zink abgewogen.

**Reagenzien:** Wir verwenden die BAKER-Reagenzien Nickeloxid, Katalog-Nr. 2792, und Zinkgrüss der Körnung 40 nesh, Katalog-Nr. 4252.

**Ausführung der Bestimmung:** Die Einwaage beträgt allgemein 4–6 mg Substanz, 100 mg Nickeloxid und 1000 mg Zink. Das Wasser (ca. 20 mg) wird in eine Kapillare eingeschlossen, welche nachträglich zerbrochen wird. Vor dem Einlegen der unter Vakuum abgeschmolzenen Druckrohre in den Ofen sorgt man für eine innige Durchmischung der Komponenten durch kräftiges, sorgfältiges Schütteln. Die Rohre werden in den erkalteten Muffelofen gelegt, welcher innert etwa  $\frac{3}{4}$  Std. nach der Temperaturkurve von Fig. 2b auf 640°C aufgeheizt wird. Nach einer weiteren Heizperiode von  $\frac{5}{4}$  Std. bei dieser Temperatur werden die Rohre aus dem Ofen genommen (*Schutzbrille!*). Nach ihrem Erkalten werden sie in einer an eine Vakuumlinie drehbar angeschlossenen Glashülse durch Umkippen zerbrochen, worauf das bei der Pyrolyse gebildete Gas mit Hilfe einer TÖPLER-Pumpe in eine Ionisationskammer oder ein Zählrohr befördert wird. Wir fanden es zweckmässig, das Gas über eine mit Trockeneis gekühlte und unmittelbar vor dem Zählrohr angebrachte Gefrierschleife zu leiten. Man vermeidet so das Eindringen von noch vorhandenem Wasserdampf in das Zählrohr. Bei der relativ grossen Wassermenge, welche eingesetzt wird, kann nämlich ab und zu eine schwache Wasserkondensation an den Wänden der TÖPLER-Pumpe beobachtet werden. Es empfiehlt sich dann, etwas mehr Zink zu verwenden.

Die Radioaktivitätsmessungen wurden mit Apparaturen ausgeführt, welche mit Geldern des SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS ZUR FÖRDERUNG DER WISSENSCHAFT angeschafft wurden.

Für die freundliche Überlassung von <sup>14</sup>C-markierten Substanzen möchten wir Herrn Prof. Dr. H. SCHMID von der Universität Zürich, sowie Herrn Dr. K. SCHMID vom Isotopenlabor der CIBA AKTIENGESELLSCHAFT, Basel, bestens danken.

#### ZUSAMMENFASSUNG

Zur gleichzeitigen Bestimmung von <sup>3</sup>H und <sup>14</sup>C in organischen Substanzen durch Gas-Proportionalzählung wird ein pyrolytisches Verfahren beschrieben, welches erlaubt, den Wasserstoff und den Kohlenstoff dieser Substanzen in einer einzigen Operation restlos in gasförmige Reaktionsprodukte überzuführen.

Organisch-chemisches Laboratorium  
Eidg. Technische Hochschule, Zürich

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] P. JORDAN & PH. A. P. LYKOURÉZOS, Gleichzeitige Bestimmung von  $^3\text{H}$  und  $^{14}\text{C}$  im Proportional-Zählrohr, *Radiochim. Acta* (im Druck).
- [2] K. E. WILZBACH, L. KAPLAN & W. G. BROWN, *Science* 77, 522 (1953).
- [3] H. SIMON, H. DANIEL & J. F. KLEBE, *Angew. Chem.* 71, 303 (1959).
- [4] P. JORDAN & PH. A. P. LYKOURÉZOS, Präzisionsmethode zur Routinebestimmung von  $^{14}\text{C}$  und  $^3\text{H}$  im Proportional-Zählrohr, erscheint demnächst in *Int. J. appl. Rad. Isotopes*. – P. JORDAN, P. KÖBERLE & PH. A. P. LYKOURÉZOS, Betriebserfahrungen bei der Proportionalzählrohrbestimmung von  $^3\text{H}$  und  $^{14}\text{C}$  in organischen Verbindungen, erscheint demnächst in *Mikrochim. Acta*.

## 64. Über die Bindung der Wassermolekel in den Verbindungen $\text{Me}^{\text{II}}\text{SO}_4 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Me}^{\text{II}}\text{SeO}_4 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ :

### I. Strukturuntersuchungen

( $\text{Me}^{\text{II}}$  = Mg, Ni, Cu, Co, Fe, Zn, Mn)

von **H. R. Oswald**

(23. II. 65)

1. *Einleitung.* Unter den Hydraten der Sulfate einer Reihe zweiwertiger Metalle nehmen die Monohydrate eine Sonderstellung ein, indem die letzte Wassermolekel auffallend stark gebunden erscheint und beispielsweise beim Erhitzen im Luftstrom erst bei Temperaturen von  $200^\circ\text{C}$  oder mehr entweicht. Die Monohydrate lösen sich in Wasser nur langsam auf und sind verhältnismässig wenig hygroskopisch. Demzufolge kommen einige davon als Mineralien vor:  $\text{MgSO}_4 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$  (Kieserit),  $\text{FeSO}_4 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$  (Szomolnokit),  $\text{MnSO}_4 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$  (Szmikit). Die starke Bindung des «Kristallwassers» kann auf verschiedene Arten erklärt werden:

a) Nach Vorschlägen von MUMMERY [1] bzw. GUARESCHI [2], die auch von WELLS [3] übernommen wurden, könnte die hohe Beständigkeit zum mindesten bei einigen Sulfat-Monohydraten (Cu, Fe, Mn) mit der Auffassung als Hydroxidsalze erklärt werden: z. B.  $\text{Cu}(\text{OH})(\text{SO}_4\text{H})$  anstelle von  $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

b) LENDORMY [4] schliesst aus IR.-spektrographischen Messungen, dass die Verbindungen  $\text{MeSO}_4 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$  kein Wasser enthalten, sondern Salze  $\text{MeH}_2\text{SO}_5$  einer «Mesoschwefelsäure»  $\text{H}_4\text{SO}_5$  darstellen. Durch Kondensation zweier an Schwefel gebundener OH-Gruppen soll beim Erhitzen auf höhere Temperaturen eine Wassermolekel abgespalten werden, wobei  $\text{MeSO}_4$  zurückbleibt.

c) Schliesslich ist es denkbar, dass wirklich eine Kristallwassermolekel vorliegt, die aus strukturellen Gründen, beispielsweise durch Wasserstoffbrücken, besonders stark festgehalten wird.

Mit Hilfe röntgenographischer Untersuchungen haben wir nun versucht, die Art der Wasserbindung abzuklären und die relativ grosse Beständigkeit der Verbindungen zu verstehen. Im Laufe der Arbeit erwies es sich als notwendig, auch eine Reihe von Salzen  $\text{MeSO}_4 \cdot 1\text{D}_2\text{O}$  und  $\text{MeSeO}_4 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$  bzw.  $-\text{D}_2\text{O}$  herzustellen und zu untersuchen.

2. *Herstellung der Verbindungen und Gitterdaten.* Die Verbindungen wurden auf folgende Arten hergestellt: