

EINIGE ASPEKTE DER ELEMENTARANALYSE DER METALLORGANISCHEN VERBINDUNGEN

N. E. GELMAN

*Institut für elementorganische Verbindungen,
Akademie der Wissenschaften der UdSSR. Moskau, UdSSR*

ABSTRACT

The elemental analysis of organic compounds of many elements of the Periodic Table is complicated by side reactions which arise at the moment of substance decomposition due to the presence of hetero-elements. The composition of the final decomposition products, and the hetero-element valence state, are defined by the chemical reactions in the decomposition zone, and controlled by the effects of catalysts and temperature. This has been illustrated for the destructive oxidation of the compounds of boron, germanium, arsenic, chromium, manganese, ruthenium, rhodium, palladium, mercury, thallium, rhenium, osmium and other elements. It was shown that varying the decomposition conditions by the introduction of auxiliary reagents and changing the temperature in the reaction mixture one may influence the reactions towards separation of hetero-elements in the form of desirable final products. Investigation of the processes taking place at the moment of decomposition is necessary for the successful development of the elemental analysis of organo-element compounds. The most reasonable basis for creating the general system of determination of hetero-elements in organic compounds is a non-destructive analysis involving measurements by physical methods of the properties of the atoms composing the substance.

Die Chemie der metallorganischen Verbindungen entstand in der Mitte des vorigen Jahrhunderts, als die ersten metallorganischen Verbindungen entdeckt und erforscht wurden. Zur Mitte des zwanzigsten Jahrhunderts verwandelte sich dieses Chemiegebiet in die organische Chemie aller Elemente des periodischen Systems. Besonders stürmisch war ihre Entwicklung in den letzten fünfundzwanzig Jahren. Umfangreiche Erforschungen der organischen Verbindungen von Bor, Fluor, Silicium, Aluminium, Phosphor, Übergangselementen und vieler anderen Elementen kennzeichnete diese Periode.

Gleichzeitig mit der Entwicklung dieses neuen Gebietes der organischen Chemie entstanden neue Aufgaben auch in der organischen Analyse. Das bezieht sich besonders auf den Abschnitt, der für die Zusammensetzung neuer Verbindungen verantwortlich ist und zwar—in der Elementaranalyse. Hier entstanden zwei Probleme: Bestimmung der Elemente-Organogenen in der Anwesenheit verschiedener Heteroelemente und die Bestimmung der Heteroelemente selbst. Diese beiden Probleme haben bis zur neuesten Zeit

keine allgemeine Lösung, obwohl viele einzelne Fragen recht befriedigend ausgearbeitet sind.

Für die Verbindungen klassischen Types stellt die Bestimmung der Elemente-Organogenen—Kohlenstoffs, Wasserstoffs, Stickstoffs, Sauerstoffs, Halogenen und Schwefels—einen besonders gut ausgearbeiteten Teil der Elementaranalyse dar. Gegenwärtig gibt es eine ganze Reihe praktischer CHN-Analysatoren, die die nötige Zuverlässigkeit und einen hohen Automatisierungsgrad besitzen. Man kann hoffen, das die automatischen Schwefel- und Halogenen-Analysatoren auch dieses Niveau in nächster Zukunft erreichen werden.

Gegenwärtig haben die grösste Verbreitung die automatischen und manuellen Methoden, die auf dem Prinzip der Destruktivanalyse mit der Anwendung der sogenannten 'trockenen Oxydation' in der Anwesenheit eines Gases oder im Gasstrom beruhen. Die oxydative Zersetzung der klassischen organischen Verbindungen führt zur Bildung ausschliesslich gasförmiger Produkte. Im Gegenteil, bei den metallorganischen Verbindungen ist ausser Gasen die Bildung fester nicht flüchtiger oder leicht kondensierenden Oxydationsprodukte charakteristisch. Im Laufe der Zersetzung entstehen die aktiven Partikeln, die miteinander reagieren können, wie auch mit gasförmigen und festen Reaktanten, die sich in der Reaktionszone befinden. Sie reagieren auch mit dem Stoff der Apparatur. Alle diese Reaktionen hängen bedeutend von den konkreten Bedingungen in der Zersetzungszone ab; also, in einem bestimmten Grade können von dem Analytiker reguliert werden.

Die Oxyde und Salze sind die Haupttypen der Verbindungen in deren Form die Heteroelemente entwickelt werden; seltener wird das Element im freien Zustand entwickelt. Oft kommt es zur Bildung der Salzschnmelzen, fester Lösungen und Molekularverbindungen. Der Valenzzustand des Heteroelements kann verschieden sein, abhängig von konkreten Zersetzungsbedingungen.

Die Erforschung der Reaktionen, die die Zersetzung verschiedener metallorganischen Verbindungen begleiten und die Identifizierung des Bestandes von Zersetzungsprodukten die Heteroelemente enthalten waren sehr wichtig für die Zuverlässigkeit der Elementaranalyse. Das ist richtig für die Bestimmung sowohl Elemente-Organogenen als auch Heteroelemente selbst. Es ist zu bedauern, dass solche Erforschungen bis zur neuesten Zeit nicht genug intensiv durchgeführt werden. Die Betrachtung der Zusammenwirkungen zwischen Heteroelementen und anderen Komponenten des Reaktionsgemisches, die im Laufe der Zerstörung metallorganischen Verbindungen entstehen bilden den Hauptinhalt dieses Vortrages.

Die im folgenden angeführten Beispiele stellen die Ergebnisse der Erforschungen dar, die im analytischen Laboratorium des Instituts der elementorganischen Verbindungen in Moskau durchgeführt werden^{1,2}. Dieses Institut arbeitet in vielen verschiedenen Richtungen der metallorganischen Chemie und es ist verständlich, daß nähnlich hier die scharfe Notwendigkeit entstand, das Schicksal der Heteroelemente während Substanzerstörung aufzuklären.

Das Schicksal der Heteroelemente wird hier an den Beispielen der trockenen Oxydation mit dem gasförmigen Sauerstoff betrachtet. Die

ELEMENTARANALYSE DER METALLORGANISCHEN VERBINDUNGEN

erhaltenen Verbindungen werden mittels Röntgenphasenanalyse, Thermo- gravimetrie und Spektrophotometrie identifiziert. Für die Platinmetalle verwendete man auch die Reduktion mit dem Wasserstoff.

Das Grundverfahren zur quantitativen Bestimmung des Heteroelements war die Express-Gravimetrie. Dieser Begriff braucht eine Erklärung. Also, was ist eigentlich die Express-Gravimetrie? Für Analytiker wird gewöhnlich die gravimetrische Analyse mit mühsamen und langwierigen Operationen der Ausscheidung, Filtrieren, Austrocknen und Glühen der Niederschläge assoziiert. Die gravimetrische Bestimmung der Heteroelemente bei trockenen Zersetzungsmethoden in der Elementaranalyse besteht aus einem einzigen Wägen des Gefäßes, in dem das zu bestimmende Element gesammelt oder chemisch verbunden ist. Solche Gravimetrie ist rasch und einfach. Deswegen gibt es alle Gründe dazu, diese Methode, zur Unterscheidung von der gewöhnlichen Gravimetrie—die Express-Gravimetrie zu nennen.

Diese Methode erlaubt auch die nachfolgende Überprüfung der Ergebnisse durch beliebiges analytisches Verfahren nach der entsprechenden Bearbeitung des Rückstandes. Auf Grund der Express-Gravimetrie sind zahl-

Tabelle 1. Express—Gravimetrie: Gleichzeitige Bestimmungen von Heteroelement, Kohlenstoff, Wasserstoff und Halogen oder Schwefel

0	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII															
	H																						
He	Li	Be	B	C	N	O	F																
Ne	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl																
Ar	K Cu	Ca Zn	Sc Ga	Ti Ge	V As	Cr Se	Mn Br	Fe Co Ni															
Kr	Rb Ag	Sr Cd	Y In	Zr Sn	Nb Sb	Mo Te	Tc J	Ru Rh Pd															
Xe	Cs Au	Ba Hg	La [†] Tl	Hf Pb	Ta Bi	W Po	Re At	Cs Ir Pt															
Rn	Fr	Ra	Ac ^{††}	Ku																			
<table border="1" style="width:100%; text-align:center;"> <tr> <td>†</td> <td>Ce</td> <td>Pr</td> <td>Nd</td> <td>Pm</td> <td>Sm</td> <td>Eu</td> <td>Gd</td> <td>Tb</td> <td>Dy</td> <td>Ho</td> <td>Er</td> <td>Tm</td> <td>Yb</td> <td>Lu</td> </tr> </table>									†	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
†	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu									
<table border="1" style="width:100%; text-align:center;"> <tr> <td>††</td> <td>Th</td> <td>Pa</td> <td>U</td> <td>Np</td> <td>Pu</td> <td>Am</td> <td>Cm</td> <td>Bk</td> <td>Cf</td> <td>Es</td> <td>Fm</td> <td>Md</td> <td>No</td> <td>Lr</td> </tr> </table>									††	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
††	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr									

Heteroelement und: C,H—○
 C,H, Hal—○
 C,H,S—○
 C,H, Hal oder S—○

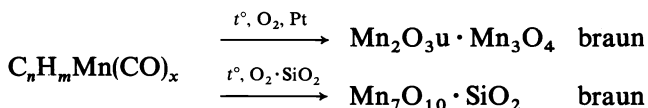
reiche Methoden der gleichzeitigen Bestimmung einiger Elemente in einer Probe ausgearbeitet (*Tabelle 1*). Nach der Zuverlässigkeit und Reproduzierbarkeit der Ergebnisse geben sie anderen analytischen Methoden nicht nach (*Tabelle 2*). Es ist zu betonen, dass die Interpretation der Zusammensetzung der erhaltenden Verbindungen eines Heteroelements mit Hilfe der Express-Gravimetrie nur in den Fällen zuverlässig sein wurde, wenn die Analyse auf Elemente-Organogene, C und H zum Beispiel, die anzunehmende Brutto-Formel bestätigte.

Tabelle 2. Standardabweichung bei gleichzeitigen Bestimmungen ($n = 10$)

	C	H	B	Si	P	Mn	As	Se
%abs.	0,15	0,09	0,25	0,15	0,17	0,23	0,31	0,29
	Mo	Pd	Sn	Re	Os	Hg	Tl	
%abs.	0,22	0,10	0,25	0,21	0,27	0,28	0,23	

Weiter werden einige Beispiele der Verwandlungen von Heteroelementen bei der trockenen oxydativen Zersetzung verschiedener Verbindungen angeführt.

Die Manganumwandlungen werden auf Zyklopentadienylderivaten der Mangankarboxylen gezeigt.

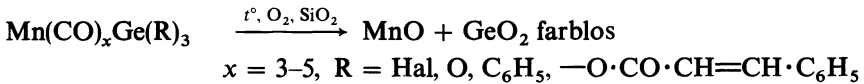
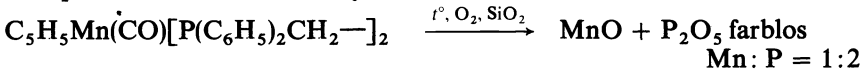


Es stellte sich heraus, daß bei der Oxydation in Platingefäß hauptsächlich das kubische Mn_2O_3 erhalten wird. Bei der Oxydation in der Quarzapparatur soll der Rest aller Wahrscheinlichkeit nach dem Silicat $Mn_7O_{10} \cdot SiO_2$ entsprechen.

Die statistische Bearbeitung der Angaben von mehr als 20 Versuchen zeigte, daß die Berechnung des Restes wie $Mn_7O_{10} \cdot SiO_2$ den besten Zusammenfall mit berechneten Wert gibt. (Standardabweichung 0,23, für $n = 22$ im Vergleich mit 0,30 für Mn_2O_3). In diesem Falle, wie auch in vielen anderen, bei der Temperatur niedriger als der Schmelzpunkt von Siliciumdioxid oder Manganoxid findet wahrscheinlich die Festphasenreaktion der Silikatbildung statt. Das entspricht der Headwell Behauptung, die lautet: 'Wenn der feste Stoff einer Verwandlung unterworfen wird, die mit Veränderung der Atomanordnung begleitet ist, befindet sich dieser Stoff in einem Zwischenzustand, in dem er viel mehr reaktionsfähig ist als im Anfangs- und Endzustand.' Gerade in solchem Zustande befindet sich Quarz im Temperaturintervall von 575 bis 870°, das dem Übergang von α -Quarz in β -Form entspricht. Die Heteroelementatome befinden sich im Zerfallmoment auch in einem besonders aktiven Zustand, und die organischen Fragmente der Substanz bilden die freien Radikale. So entstehen in der Zersetzungszone günstige Verhältnisse für das Zusammenwirken zwischen Atomen, Molekülen und Radikalen.

Die Silikatbildung bei dem Zerfall wird für Alkali- und Erdalkalimetalle, Mangan, Thallium, Kadmium und vieler anderen Elemente beobachtet.

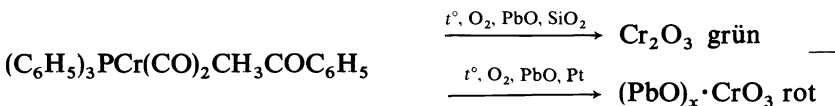
Wenn die organische Manganverbindung das zweite Heteroelement, zum Beispiel Phosphor oder Germanium enthält, so wird die Substanzzersetzung mit dem Zusammenwirken beider Heteroelemente nach Säure-Basen Mechanismus begleitet. In diesem Falle geht Mangan in den zweiwertigen Zustand um und, wahrscheinlich, bildet salzförmige Verbindungen mit Phosphor- oder Germaniumoxyden.



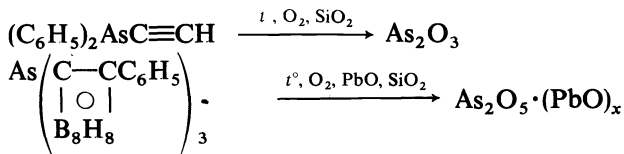
Das bestätigt das Verschwinden der bräunigen Färbung des Restes. Dabei gibt die Berechnung des Rückstandes als die Summe von Mn(II)oxyd und Heteroelementoxyd eine gute Übereinstimmung mit errechneten Daten.

Es ist interessant, dass bei dem Verhältnis der Atome Mn zu P gleich oder mehr als drei zu eins, erscheint Phosphor wenig zu sein, um nur Manganphosphat zu bilden. Dann ist der Rest braun gefärbt und entspricht dem Gewicht nach dem Gemisch von Mangan(II)Phosphat und des frühererwähnten Mangansilikat. Günstige Zusammenfälle der erhaltenen Angaben mit theoretisch errechneten zeigen, dass wir hier mit stöchiometrischen Verhältnissen zu tun haben.

Jetzt über Chrom. Aus organischen Verbindungen wird Chrom gewöhnlich als grünes Chrom(III)oxyd entwickelt. Das gleiche geschieht auch bei der Zersetzung der chromorganischen Verbindungen in der Gegenwart von Blei(II) oxyd. Unter denselben Bedingungen, aber im Platingefäß geht die Oxydation bis Chrom(VI).

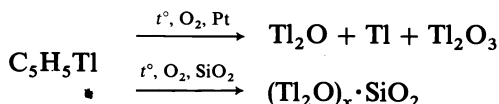


Arsen der organischen Verbindungen, wie auch das metallische Arsen, wird mit dem gasförmigen Sauerstoff nur bis Arsen(III)oxyd oxydiert. Aber die Zersetzung von Arskarboranen im Sauerstoff in Gegenwart von PbO gibt auch As₂O₅.



Zyklopentadienylthallium bei der Oxidation in Platingefäß scheidet der schwarze Rest aus, das nach den Angaben der Röntgenphasenanalyse ein Gemisch darstellt. Seine Komponenten sind: Thallium(I)oxyd (als Grundphase), metallisches Thallium und Thallium(III)oxyd. Bei Oxydation

in Quarzgefäß wird nur das hellgelbe Thallium(I)silikat gebildet.



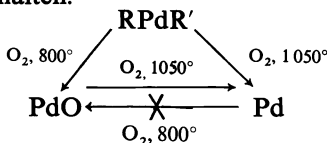
Eine interessante Zusammenwirkung zwischen Heteroelementen wurde bei uns im Falle der rheniumorganischen Verbindung gefunden, welche im organischen Radikal die Kaliumsulfonatgruppe enthält. Im Laufe der Oxydation wird das Sulphosalz zerstört, Schwefel wird in der flüchtigen Form entwickelt, und im Rest bleibt Kaliumperhenat:



Das gibt zwei Möglichkeiten, um Rhenium quantitativ aus seinen organischen Verbindungen zu isolieren. Erstens: Destillation des flüchtigen Re_2O_7 aus der Zersetzungszone und dessen nachfolgende Kondensation oder Absorption und zweitens—Beibehalten in der Form wärmebeständigen Perrhenats in der Zersetzungszone selbst.

Die Abhängigkeit der Zusammensetzung der Endprodukte von Heteroelementen von der Zersetzungstemperatur kann man an den Beispielen der organischen Verbindungen der Platinmetalle zeigen.

Palladium kann man als Palladium(II)oxyd erhalten, wenn die Zerstörungstemperatur nicht höher als 830°C ist. Bei 1050°C wird Palladium quantitativ als Metall ausgeschieden. Die Verwandlung des Oxyds ins Metall geht bei der Hitzung von 830 bis 1050° sehr schnell, sogar in Sauerstoffatmosphäre. Dabei ist es nicht nötig, zusätzlich den Rückstand mit dem Wasserstoff zu reduzieren. Der rückwärtige Übergang vom Metall zum Oxyd ist unter den Bedingungen der Elementaranalyse unmöglich. Deswegen soll man für die Palladiumbestimmung durch die Express-Gravimetrie Palladium als Metall erhalten.



Bei der Analyse der rutheniumorganischen Verbindungen spielt die Zerstörungstemperatur die entscheidende Rolle. Es wurde bestimmt, dass das ganze Ruthenium in der Zerstörungszone als Gemisch von metallischem Ruthenium und Ruthenium(II)oxyd konzentriert werden kann. Die Temperatur soll dabei nicht 700°C übersteigen. Über 700°C beginnt die Bildung des flüchtigen Rutheniumtetroxyd, was die CH-Analyse erschwert und die Rutheniumbestimmung unmöglich macht.

Halogene sind oft zusammen mit Heteroelementen in den organischen Substanzen vertreten. Die Frage über die Bildung verschiedener anorganischen Halogeniden im Zersetzungsprozess ist deswegen von besonderem Interesse.

Die Flüchtigkeit der Halogenide kann bei der Elementaranalyse Störungen bilden und die Heteroelementverluste verursachen. Aber wie unsere zahl-

ELEMENTARANALYSE DER METALLORGANISCHEN VERBINDUNGEN

reichen Beobachtungen zeigten, bei der trockenen Oxydation mit dem gasförmigen Sauerstoff ist die Bindungsprenkung Heteroelement-Halogen mehr typisch, als ihre Bildung. Das macht den Weg frei zur Ausnutzung der trockenen Zersetzung für die automatische Halogenanalyse, als auch für die separate Absorption von Kohlenstoff, Wasserstoff, Halogenen und Heteroelementen bei der manuellen Ausführung der Analyse. Das letzte bezweckt die Bestimmung einiger Elemente in einer Einwaage mit Hilfe eines einzigen Zerstörungsaktes. *Tabelle 1* zeigt die Elemente, die wie es experimental bestätigt war, gleichzeitig mit C, H und Halogenen bestimmt werden können.

Die Bildung eines flüchtigen anorganischen Halogenids wird für einige polyhalogenierte Verbindungen beobachtet. Hier kann man zum Beispiel nennen: Polychlorkarborane und Germane, die wenig oder keinen Wasserstoff behalten, wie auch halogenhaltige Verbindungen von Thallium, Arsen, Antimon, Bismut und vielleicht noch einiger anderen Elemente. Sogar in diesen schweren Fällen kann man die Entwicklung eines flüchtigen Halogenides vermeiden, indem man in die Zerstörungszone verschiedene Hilfsreaktante, sogenannte 'Zusätze', einführt. Wenn das Ziel gestellt ist, das Halogen aus der Zerstörungszone für seine quantitative Bestimmung zu entfernen, so werden solche Zusätze verwendet, die die Bindung Halogen-Heteroelement zerstören. Als besonders interessant erwies sich die Analyse von Polychlorkarboranen mit mehr als 70 Prozent Chlor, wo es gelang, Halogen und Bor voneinander zu teilen.

Vor einigen Jahren war ein Polychlorkarboran synthesiert, dem zwei Formeln zugeschrieben werden können— $C_2HB_{10}Cl_{11}$ oder $C_2H_2B_{10}Cl_{10}$. Unter den Beweisen, die die Richtigkeit der letzten Formeln bestätigten, spielt die Zuverlässigkeit der analytischen Angaben eine wichtige Rolle. Mit Hilfe der Express-Gravimetrie wurden alle vier Elemente—Kohlenstoff, Wasserstoff, Chlor und Bor—in einer Einwaage bestimmt. Der volle Zerfall der Bor-Chlor-Bindungen wurde durch die Einführung in die Zersetzungszone der Palmitinsäure—als Donor der aktiven wasserstoffenthaltenden Partikeln erreicht. Die erhaltene Ergebnisse (*Tabelle 3*) zeigen einstellig, dass neue Verbindung Dekachlorkarboran ist.

Tabelle 3. Gleichzeitige Bestimmungen von C, H, B und Cl in Dekachlorkarboran

%C			%H		
berechnet für		gef.	berechnet für		gef.
$C_2HB_{10}Cl_{11}$	$C_2H_2B_{10}Cl_{10}$		$C_2HB_{10}Cl_{11}$	$C_2H_2B_{10}Cl_{10}$	
4,6	4,9	4,9	0,2	0,4	0,6
%B			%Cl		
berechnet für		gef.	berechnet für		gef.
$C_2HB_{10}Cl_{11}$	$C_2H_2B_{10}Cl_{10}$		$C_2HB_{10}Cl_{11}$	$C_2H_2B_{10}Cl_{10}$	
21,0	22,1	22,0	75,0	72,5	72,7

Der Einfluss verschiedener an Wasserstoff reicher Verbindungen auf die Zerstörung der Polychlorkarboranen wurde mittels der Thermogravimetrie erforscht. Es war festgestellt, dass der grösste Effekt dann beobachtet wurde, wenn die Substanz und der Wasserstoffgeber die naheliegenden Temperaturen des thermischen Zerfalls oder Verwandlung haben.

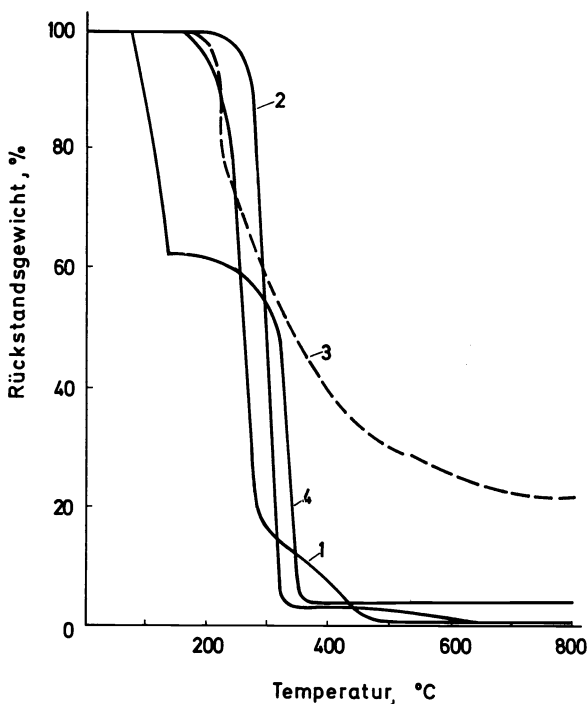


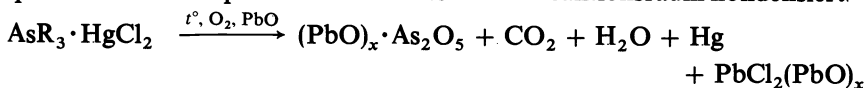
Abb. 1. Thermooxydative Zersetzung des Dekachlorkarboranes (nach Erforschungen von Pavlova und Zhuravleva). Kurve 1, Reine Dekachlorkarboran; Kurve 2, Reine Palmitinsäure; Kurve 3, Gemisch von 1 und 2; Kurve 4, Gemisch von 1 und Wasser.

Aus den Kurven (Abb. 1) ist ersichtlich; erstens: die Karboranzerstörung beginnt bei 250°C und geht mit fast voller Verflüchtigung von Bor wahrscheinlich als seine Halogenide. Zweitens: der Wasserzusatz gibt keinen Effekt, da das Wasser verdampft und den Reaktionsraum verlässt eher als der Karboranzerfall beginnt. Drittens: die Palmitinsäure verdampft mit der Zersetzung fast bei derselben Temperatur, wie Karboran und viertens: bei der gleichzeitigen Zerstörung des Karborans und der Palmitinsäure wird eine starke Vergrößerung der Rückstandsmenge beobachtet, was die entsprechende Verminderung von Borhalogenidbildung beweist.

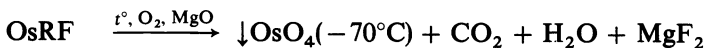
Die Notwendigkeit der Entsprechung der Eigenschaften der zu analysierenden Substanz und des Zusatzes ist auch aus der Tatsache zu ersehen, dass für die etwa bei 100° siedenden Polychlorgermanen als Wasserstoffdonor Wasser und Hexan dienen können. Die beiden Zusätze sichern die volle Chlorentwicklung.

Für halogenhaltige organische Substanze aller Platinmetalle ist die Zerstörung der Metall-Halogen Bindung (Chlor, Brom oder Jod) experimentell festgestellt. Hier ist noch zu bemerken, dass für die Osmiumverbindungen auch das Osmiumtetroxyd mit Halogen zusammen in die Gasphase übergeht. Mit Hilfe der Express-Gravimetrie können Halogen und Osmium am einfachsten isoliert bestimmt werden. Für die Verbindungen von Arsen, Antimon, Thallium und Bismut gelingt es nicht die Halogenen durch die obengenannten Verfahren zu bestimmen. Um die Bildung der flüchtigen Halogensalze zu vermeiden, wird in diesen Fällen die Absorption des Heteroelements durch einen Hilfsreaktant unmittelbar in der Zersetzungszone empfohlen. Dabei wird das Halogen teilweise oder völlig verbunden.

Mit dem Blei(II)oxyd werden entsprechende Arsenate, Antimonate und andere salzförmige Verbindungen gebildet. Chlor auch kann mittels Bleioxyd verbunden werden. In der Anwesenheit des Bleioxydüberschusses werden komplizierte Bleihalogenide gebildet, die nicht so flüchtig sind wie PbCl_2 . Zum Beispiel, bei der Verbrennung mit Blei(II)oxyd einer komplexen arsenorganischen Verbindung, die Quecksilber(II)chlorid enthält, wurden Arsen und Chlor in der Zersetzungszone beibehalten, während Quecksilber quantitativ verdampfte und wurde ausser dem Reaktionsraum kondensiert.



Hier kann man sich noch daran erinnern, dass die Zerlegung in der Anwesenheit eines Fluorfixateurs, zum Beispiel Magnesiumoxyds für die fluororganischen Verbindungen besonders günstig ist. Bemerkenswert ist es, dass Osmiumtetroxyd mit Magnesiumoxyd nicht absorbiert wird und somit vom Fluor abgetrennt werden kann. Weiter wird Osmiumtetroxyd nach der Wasserabsorption aus dem Gasstrom ausgefroren werden.



Es ist wohl bekannt, dass bei der destruktiven Oxydation einiger metallorganischen Verbindungen mit dem gasförmigen Sauerstoff die Oxydmasse des Heteroelements die unverbrannten Substansteilchen bedecken kann. Dabei wird die Kohlenstoffoxydation, die nach Kettenmechanismus geht, abgeworfen. Die Geschwindigkeit der weiteren Oxydation wird durch die Geschwindigkeit der Diffusion des Sauerstoffes durch die Oxydschicht reguliert. Dieser Wert ist auf einige Ordnungen kleiner, als die Geschwindigkeit der Diffusion des Gases im Gase. Darum praktisch hört die Oxydation auf. In diesem Falle ist es zweckmassig, in die Reaktionszone solche Reaktanten einzuführen, die das Heteroelement in die Lösung oder Schmelze überführen können und, gleichzeitig, als Oxidans dienen. Die *Tabelle 4* zeigt anschaulich die Zweckmässigkeit dieser Überlegung an den Beispielen der Analyse von komplizierten Stoffen.

In der Anwesenheit der Zusätze die bei den benutzten Temperaturen nicht schmelzen, gab es keine volle Oxydation, aber in den Schmelzen mit Blei(II)oxyd war sie erreicht.

Bleioxyd hat eine Reihe von Vorteilen im Vergleich mit anderen Reaktanten. Es vereinigt in sich die Eigenschaften des Flusses, des Oxidanses, und

Table 4. Oxydierbarkeit des Kohlenstoffes komplizierter hochmolekularer Verbindungen in Gegenwart verschiedener Zusätze

Substanz	Zusatz	Schmelzpunkt	% CO ₂ ausbeute
Polyzyklosiloxan (C ₂₄ H ₃₆ O ₁₄ N ₈) _n	Asbest	> 1300°	81
	Cr ₂ O ₃	1990°	90
	NiO	nicht schmelz.	87
	Co ₃ O ₄	> 1800°(CoO)	91
	PbO	888°	100
Polymer mit den Karbonanfragmenten (C ₄₁ H ₃₄ O ₄ B ₁₀) _n	NiO	nicht schmelz.	85
	Co ₃ O ₄	> 1800°(CoO)	82
	PbO	888°	100
$\left[\begin{array}{l} (\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2 \\ (\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_2\text{AlOP}(\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_5) \end{array} \right]_n$	Quartz	~ 1500°	90
	Quartz + PbO		100

des Oxydationskatalysators. Ausserdem kann Blei(II)oxyd durch gasförmigen Sauerstoff quantitativ regeneriert werden. Dieser reaktant ist leichtschmelzend und bildet leicht Silikaten. Deswegen bewahrt er seine Gewichtsbeständigkeit bei hohen Temperaturen. Darum ist Blei(II)oxyd ein passender Zusatz für die Express-Gravimetrie.

Mit Hilfe des Blei(II)oxyds sind auch für die recht komplizierten Verbindungen, die gravimetrischen Bestimmungen der Summe von Heteroelementoxyden möglich (Tabelle 5).

Tabelle 5. Express-Gravimetrie: Gleichzeitige Bestimmungen C, H und der Summe einiger Heteroelemente nach der Verbrennung mit PbO

C, %		H, %		(Si + P + Al), %	
berechnet	gefunden	berechnet	gefunden	berechnet	gefunden
44,5	44,5	8,8	8,9	18,8	18,6

Jetzt geht es um die Frage was ist eigentlich die 'leichte' oder 'schwere' Oxydierbarkeit der metallorganischen Verbindungen. Die Erklärung dieser Eigenschaften durch grössere oder kleinere Wärmebeständigkeit wäre zu einfach. Öfter sind diese Eigenschaften mit dem Mechanismus des thermischen Zerfalls der Moleküle verbunden. Das nächste Beispiel illustriert das ebengesagte. Zwei Isomere der aromatischen Polyamide mit Karboranfragmenten wurden durch die Elementar- und Thermogravimetrische Analyse erforscht. Der einzige Unterschied in der Struktur dieser Polymere besteht in der Anordnung des Kohlenstoffatoms im Karkorankern.

Es wurde beobachtet, dass bei der Dumasstickstoffbestimmung für die völlige Zersetzung nämlich das meta-Isomer den Blei(II)oxydzusatz verlangt, während das para-Isomer auf übliche Weise oxydiert werden kann.

Die thermogravimetrische Analyse zeigte^{3,4}, daß für das m-Isomer die

ELEMENTARANALYSE DER METALLORGANISCHEN VERBINDUNGEN

Zerstörung des Karborankernes bei der verhältnismässig niedrigen Temperatur (150–200°) beginnt, und dem Zerfall des organischen Kettengliedes vorankommt. Die Hauptzerfallprodukte sind Borsäureanhydrid, Wasserstoff und koksartiger Rückstand.

Der *p*-Isomerzerfall beginnt bei höheren Temperaturen (250 bis 300°), geht stürmisch vor sich und wird mit der Depolymerisation und Zerstörung der organischen Kette begleitet, die dem Karborankernzerfall vorankommt. In den Zerfallprodukten sind Kohlendioxyd, Diphenyl und *p*-Karboran gefunden (Tabelle 6).

Tabelle 6. Zeretzung karboranenthaltender Polyamide

Substanz	Thermogravimetrische Zersetzung		Stickstoffbestimmung (nach Dumas)	
	Temperatur	Endprodukte	Oxydans, t°	Stickstoff gefunden %
<i>m</i> -Isomer	150–200	H ₂ , B ₂ O ₃	CuO, 900°	64
		Koks (~80%)	NiO, 1000°	64
			NiO PbO, 1000°	100
<i>p</i> -Isomer	250–300	CO ₂	NiO, 1000°	100
		C ₆ H ₅ ·C ₆ H ₅	NiO PbO, 1000°	100
		$\begin{array}{c} \text{H}-\text{C} \text{---} \text{C}-\text{H} \\ \quad \quad \quad \diagdown \\ \quad \quad \quad \text{B}_{10}\text{H}_{10} \end{array}$		

In diesem Falle ist für die unvollständige Oxydation nämlich die Zerfallleichtigkeit der Substanz verantwortlich und nicht deren thermische Beständigkeit.

Von besonderem Interesse sind die Substanzen, die den Aufschluss der organischen Verbindungen katalytisch bewirken. Der Nachweis katalytischer Eigenschaften eines Reaktanten bei der Elementaranalyse wurde mit Hilfe einfacher organischer Verbindungen vom klassischen Typ geführt.

Es wurden zwei Reaktanten erprobt—Magnesiumoxyd und Ruthenium. Als Kriterium der katalytischen Aktivität diente die Menge des Kohlenstoffes, der bis zu Kohlendioxyd oxydiert wurde. Die Oxydationsbedingungen wurden absichtlich ungünstig gewählt. Die Oxydation wurde bei 750°C durchgeführt.

Viele Analytiker bemerken, dass Magnesiumoxyd die völlige Verbrennung von fluor-, phosphor- und siliciumorganischen Verbindungen erleichtert; dasselbe bezieht sich auch auf die Substanzen, die einige verschiedene Heteroelemente enthalten. Die Ursachen dieser Erscheinung sind aber noch nicht genug erforscht. Sie können sich, zum Beispiel, auf Säure–Basen Zusammenwirken beziehen. Dazu gehört die Entstehung einiger Magnesiumsalze—Fluoride, Phosphate, Silicate und andere.

Die mit Saccharose, Salizylsäure und Anthrazen durchgeführten Versuche zeigen, dass die Verbrennung in der Anwesenheit des Magnesiumoxyds fast hundertprozentige Ausbeute des Kohlendioxyds gibt (Abb. 2). Im leeren Gefäss gibt die Oxydation 85–90 Prozent und in der Anwesenheit des zerkleinerten Quarz oder Bimssteins—nur 62–74 Prozent Ausbeute. Also

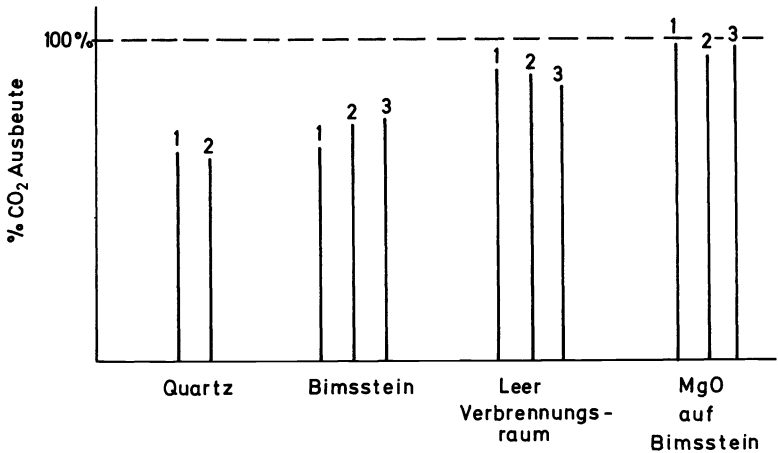


Abb. 2. Einfluss der Zusätze auf die CO₂ Ausbeute bei Verbrennungstemperature 750°C. 1, Saccharose; 2, Salizylsaure; 3, Anthrazen

man kann feststellen, dass Magnesiumoxyd die katalytische Wirkung auf die destruktive Oxydation der organischen Verbindungen ausübt.

Als die zweite Schlussfolgerung aus diesen Versuchen vermerken wir einen bemerkbaren inhibierenden Einfluss vom zerkleinerten Quartz oder Bimsstein auf die Kohlenstoffoxydation. Das kann folgendermassen erklärt werden. Die Oxydation des Kohlenstoffes geht nach dem Kettenmechanismus. Die beobachtet Reaktionsgeschwindigkeit ist die resultierende zwischen den Geschwindigkeiten der Kettenbildung und deren Abbruch. Die Einführung von Quartz oder Bimsstein in die Zersetzungszone führt zur starken Vergrösserung der Oberfläche, auf die die Ketten abbrechen können und entsprechend, zur weniger vollen Kohlenstoffoxydation.

Die zweite Substanz, deren katalytische Aktivität für die Elementaranalyse vor kurzem nachgewiesen wurde, ist Ruthenium.

Die katalytische Aktivität von Ruthenium illustriert die Abb. 3, wo die Ergebnisse der Oxydation von Eikosan, Saccharose und Glyzin in der Anwesenheit von Ruthenium in der Zersetzungszone und ohne Ru angeführt sind. Die Kurven 1, 2 und 3 zeigen, dass ohne Ruthenium die Kohlenstoffoxydation bei 600°C für Eikosan auf 25 Prozent, für Saccharose auf 63 Prozent und für Glyzin auf 87 Prozent vor sich geht. In der Anwesenheit des Rutheniums wird der Oxydationsgrad entsprechend bis 55, 99 und 99 Prozent erhöht. Für Eikosan wird das katalytische Effekt im ganzen Bereich der untersuchten Temperaturen beobachtet. Für Glyzin und, besonders, Saccharose wächst mit der Temperaturerhöhung deren Einfluss auf die Oxydationsgeschwindigkeit und in der Nähe von 1000°C sind die katalytischen und thermischen Effekte fast gleich.

Bei der Zerlegung der rutheniumorganischen Verbindungen im Sauerstoff, wird Ruthenium teilweise als flüchtiges Tetroxyd entwickelt. Dieses Oxyd wird mit bemerkbarer Geschwindigkeit nur bei der Temperatur höher als 700°C gebildet. Die festgestellte katalytische Wirkung von Ruthenium gab

ELEMENTARANALYSE DER METALLORGANISCHEN VERBINDUNGEN

die Möglichkeit, die Temperatur bei der destruktiven Oxydation rutheniumorganischen Verbindungen bis auf 600°C herabzusetzen. Unter diesen Bedingungen wird die einwandfreie Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff erreicht und das ganze Ruthenium wird als Gemisch von Dioxyd und Metall erhalten. Nach der Reduktion oder Lösung kann Ruthenium quantitativ dem beliebigen Verfahren bestimmt werden.

Die Express-Gravimetrie macht es möglich, in einer Einwaage, gleichzeitig C, H, Cl, Hg und Ru zu bestimmen.

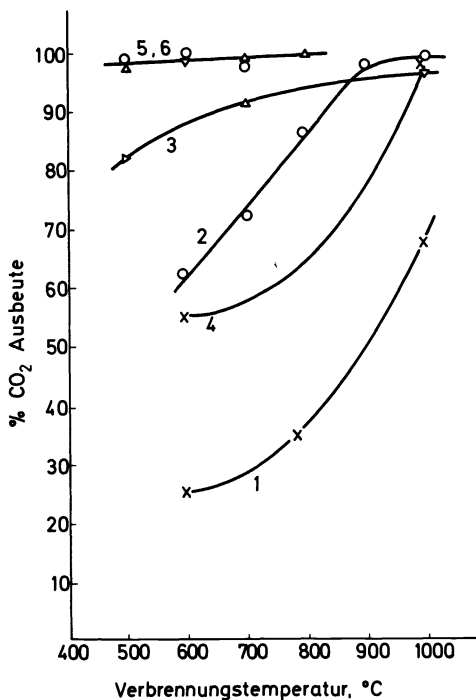


Abb. 3. Einfluss des Rutheniums auf die CO₂ Ausbeute. Kurve 1, Eikosan; Kurve 2, Saccharose; Kurve 3, Glyzin; Kurve 4, Eikosan + Ru; Kurve 5, Saccharose + Ru; Kurve 6, Glyzin + Ru

Man kann annehmen, daß die Wirkung von Ruthenium *in statu nascendi* bei der Substanzzerlegung mehr effektiv ist, als die Wirkung des metallischen Rutheniums. Diese Annahme wird dadurch bestätigt, dass für einige Rutheniumverbindungen die quantitative Kohlenstoffoxydation bei so niedriger Temperatur, wie sogar 500°C, erreicht wird.

Alle hier besprochenen Umwandlungen von Heteroelementen wurden an Hand der trockenen Oxydation in der Sauerstoffatmosphäre betrachtet, die von der sowjetischen Schule der organischen Analyse entwickelt wird. Die spezifische Besonderheit dieser Variante der destruktiven Oxydation ist die Zersetzung der zu analysierenden Substanz im Raum, der durch die Gefäßwände und die bewegliche Front der hohen Temperatur begrenzt ist (Abb. 4).

Diese Zersetzungsmethode erlaubt auf die ganze Substanzmasse durch thermische, chemische und katalytische Mitteln einzuwirken. Das findet in dem Moment statt, wenn die Atome im höchst reaktionsfähigen Zustande sind. Wie es an vielen Beispielen gezeigt wurde, können dabei quantitativer Übergang des Heteroelements in die erwünschte Verbindung erreicht werden.

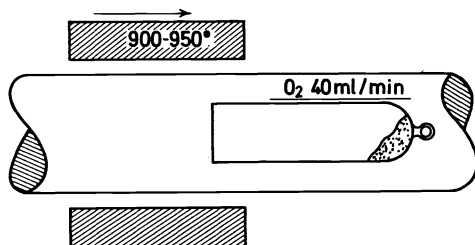


Abb. 4. Leerrohrverbrennung in begrenztem Raum

Sehr wichtig wären die Erforschungen der Besonderheiten anderer Zerstörungsmethoden der metallorganischen Verbindungen—Reduktion, Pyrolyse und verschiedener Varianten der destruktiven Oxydation. Diese Forschungen könnten zweifellos zum Erscheinen einfacher und zuverlässiger Bestimmungsmethoden einiger Heteroelemente führen. Im einzelnen ist zu beachten die Oxydation mit dem angeregten Sauerstoff, die erlaubt, die Verluste der Heteroelemente zu beseitigen und sogar einige anorganische Molekülfragmente im unveränderten Zustande zu bewahren.

Besonders wichtig ist aber die allgemeine Lösung des Problems der Heteroelementbestimmung.

Hier handelt es sich um das allgemeine Prinzip der Analyse, das für die meisten Elemente des periodischen Systems geeignet wäre. Bei der Wahl eines solchen Prinzips sind die Eigenschaften des Atoms und nicht der Moleküle zu beachten. Es handelt sich dabei um die Eigenschaften, die allen oder wenigstens den meisten Elementen eigen sind. Sie sollen mit der Valenz nicht verbunden sein und sollen nicht unbedingt von der Elementarzusammensetzung der Moleküle abhängen.

Diesen Forderungen entsprechen nichtdestruktive Methoden und, im einzelnen, röntgenspektrale Fluoreszenzanalyse, der in der letzten Zeit die Analytiker ihre Aufmerksamkeit schenken.

Röntgenspektrale Fluoreszenzanalyse (so genannte RSFA) ist die Universalexpressmethode für die Bestimmung der chemischen Zusammensetzung einer Substanz ohne Zerstörung der Probe. Die RSFA-Apparatur, die gegenwärtig von der Industrie geliefert wird, gibt die Möglichkeit, alle Elemente von Bor bis Uran zu bestimmen; aber diese Methode wurde hauptsächlich für Betriebsanalysen der grossen Mengen (Gramme) verwendet.

In den letzten Jahren erschien eine Reihe von Artikeln⁵⁻¹⁰, die extra der röntgenspektrealen Fluoreszenzanalyse der metallorganischen Verbindungen gewidmet waren (Tabelle 7). Zum Beispiel wurde mitgeteilt über die Bestimmung von Phosphor, Schwefel, Chlor, Brom, Jod und einige leichte

ELEMENTARANALYSE DER METALLORGANISCHEN VERBINDUNGEN

und schwere Metalle in den Milligramm-Proben des organischen Materials. Die Standardabweichung betrug ungefähr Null komma drei Prozent absolut. Es wurde auch Eisen in einem Arzneipräparat—Ferrozeron—bestimmt. Die Analyse wurde in einer dicken Schicht, ohne gewogene Probe, nach dem äusseren Standarte [Eisen(III)oxyd] erfüllt. Pro Tag waren etwa 35 Analysen erfüllt mit Standardabweichung auch 0,3 Prozent.

Tabelle 7. Bestimmungen verschiedener Heteroelemente mit Hilfe der röntgenspektralen Fluoreszenzanalyse

Zubestimmende Elemente	Probe, mg	Standardabweichung, % abs.	Jahr	Literatur
Cr, Fe, Co, Ni, Cu, As	50–100	1,0	1971	5
P, Ti, Mn, Co, Ni, Cu, Br			1972	6
Fe	10–20 ~300	0,7–0,8 0,3	1973	8
P, S, Cl, Se, Rh, Ir, Tl	50–100	0,1–0,3	1973	9
Mn, Fe	25–50		1973	7
P, S, Cl, Br, J, Me	1	0,3	1973	10

In den erwähnten Arbeiten wurde die Bestimmung von ungefähr zwanzig Elementen in den organischen Stoffen betrachtet.

Die Verschiedenheit der Erfüllung der Analysen, die Möglichkeit der gleichzeitigen Bestimmung einiger Elemente, Schnelligkeit und andere Vorteile der RSFA lassen hoffen, dass sie einen würdigen Platz in der Elementaranalyse der metallorganischen Verbindungen einnehmen werden.

Zum Schluss kann man sagen, dass im ganzen das Problem der Elementaranalyse der metallorganischen Verbindungen noch nicht gelöst ist und die ernste Aufmerksamkeit und intensive Anstrengungen vieler Forscher verlangt.

LITERATUR

- ¹ N. E. Gelman und E. N. Bune, *Opredelenije ugleroda i vodoroda v organitscheskich sojedinenijach. Sistematizirovannij bibliografitscheskij spravotschnik*. [Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff in organischen Verbindungen. Systematisiertes Bibliographie-Handbuch]. 'Nauka'. Moskva (1974).
- ² N. E. Gelman, N. S. Scheveleva und A. G. Jegorova, *Usp. analit. chim.* 297–305 (1974).
- ³ S. R. Rafikov, I. V. Zhuravleva, R. S. Ajupova, A. I. Kalatschev, P. M. Valezki, V. I. Stanko, S. V. Vinogradova und V. V. Korschak, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **195**, 1351 (1970).
- ⁴ V. V. Korschak, P. N. Gribkova, T. N. Balykova, L. G. Komarova und N. I. Bekassova, *Vysokomol. Soedin. A* **14**, 1557 (1972).
- ⁵ J. M. McCall Jr, D. E. Leyden und C. W. Blount, *Anal. Chem.* **43**, 1324 (1971).
- ⁶ K. H. Claus und C. Kruger, *Z. Anal. Chem.* **262**, 257 (1972).
- ⁷ D. E. Leyden, J. C. Lennox und C. U. Pittman Jr, *Anal. Chim. Acta*, **64**, 143 (1973).
- ⁸ N. E. Gelman und O. L. Lependina, *Zh. Analit. Khim.* **28**, 1231 (1973).
- ⁹ S. J. Anderson, D. S. Brown und A. H. Norbury, *J. Organometal. Chem.* **64**, 301 (1974).
- ¹⁰ B. Schreiber und R. W. Frei, *International Symposium on Mikrochemical Techniques*, 1974, Pennsylvania, USA, Abstracts of Papers, p 36.