

DIE BESTIMMUNG DES WASSERGEHALTES DES CADMIUMTHIOBARBITURATS MIT HILFE DES DERIVATOGRAPHEN

Von

J. RISTICL,* S. GÁL** und G. LIPTAY**

(Eingegangen am 4. Juni, 1962)

Vorgelegt von Prof. Dr. L. ERDEY

Beim Behandeln einer Cd^{2+} -Lösung mit einer wässrigen Thiobarbitursäurelösung scheidet ein weißer Niederschlag aus, dessen Eigenschaften eine schnelle und genaue Cadmiumbestimmung ermöglichen [1]. Wie aus der Elementaranalyse hervorgeht, hat das Cadmiumthioarbiturat folgende Zusammensetzung:



Da in der Literatur nur wenige Salze der Thiobarbitursäure bekannt sind [2], hielten wir es für zweckmäßig, dieses noch nicht beschriebene Cadmiumsalz näher zu untersuchen.

Den Wassergehalt und das Verhalten der 2 Mol Wasser ermittelten wir mit Hilfe eines Derivatographen Typ F. Paulik, J. Paulik und L. Erdey Orion 676 Gy. E. M., sowie nach der Karl-Fischer-Methode.

Die aquametrische Methode von Karl Fischer ist, wie bekannt, genau und verlässlich (3), doch erfaßt sie bloß den gesamten Wassergehalt, ohne die selektive Bestimmung des auf verschiedene Art gebundenen Wassers zu ermöglichen. Dieser Nachteil haftet dem Derivatographen nicht an (4). Sein konstruktiver Aufbau ermöglicht es nämlich, den Wärmegehalt und die Gewichtsänderungen der Substanz bzw. die Geschwindigkeit der Gewichtsänderung an einer einzigen Probe gleichzeitig zu beobachten und die erhaltenen Kurven (DTA, TG, und DTG) in Abhängigkeit von der Temperatur auszuwerten.

Zu den vielfachen Anwendungsmöglichkeiten des Derivatographen gehört auch die Ermittlung der Struktur eines zu analytischen Zwecken verwendbaren Niederschlages, das für die Behandlung desselben von größter Bedeutung ist.

In der vorliegenden Arbeit berichten wir über die für das Cadmiumthioarbiturat erhaltene Ergebnisse.

* Institut für organisch-chemische Technologie der Technischen Universität, Timișoara.

** Lehrstuhl für Allgemeine Chemie, Technische Universität, Budapest.

Experimenteller Teil

Unsere Versuche wurden mit dem oben genannten Derivatographen bei einer Anheizgeschwindigkeit von $3^\circ/\text{min}$ ausgeführt. Die Einwaage betrug 300—400 mg; die Ergebnisse drückten wir in Prozenten aus.

Wir untersuchten unsere Proben nur bis zu jener Temperatur, bei welcher der Zersetzungsprozeß bereits in stärkerem Maße vor sich geht. Die Untersuchungen führten wir an der Luft sowie unter strömendem Argon

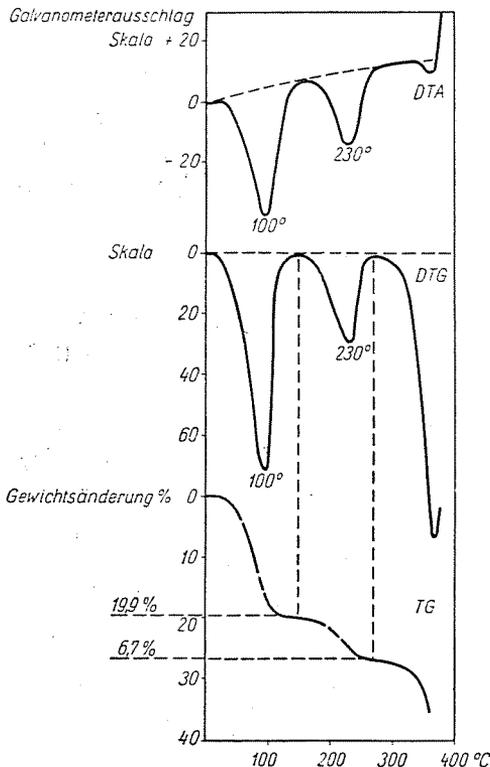


Abb. 1

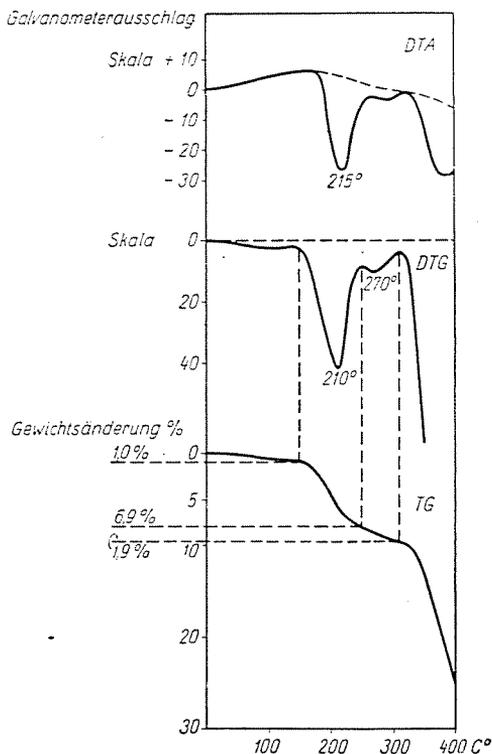


Abb. 2

(100—120 ccm/min) durch, um die Wasserabscheidung besser vom Zersetzungsprozeß unterscheiden zu können.

In Abb. 1 sind die DTA-, DTG- und TG-Kurven einer Cadmiumthio-barbituratprobe, die nur mit Wasser gewaschen wurde, aufgetragen, während Abb. 2 die DTA-, DTG- und TG-Kurven einer Probe wiedergibt, die ein- und zweimal mit Äthylalkohol und reinem Äther gewaschen wurde, ohne daß eine völlige Entfernung des Wassers beabsichtigt war.

Auswertung der Ergebnisse

Aus den in Abb. 1 dargestellten Kurven lassen sich folgende Schlüsse ziehen:

Das bei 100°C auftretende Maximum der endothermen DTA-Kurve sowie das Maximum der DTG-Kurve entspricht der Entfernung des adsorptiv gebundenen Wassers.

Aus der TG-Kurve ergibt sich ein 19,9%iger mechanisch gebundener Wassergehalt.

Das bei 230°C auftretende Maximum der endothermen DTA-Kurve sowie das Maximum der DTG-Kurve entspricht in der TG-Kurve einem neuen Verlust, der, auf die Einwaage berechnet, einem Wassergehalt von 6,7% und auf die getrocknete Substanz umgerechnet, einem Wassergehalt von 8,36% entspricht.

Wie der DTG-Kurve zu entnehmen ist, beginnt bei 300°C ein neuerlicher langsamer Zersetzungsprozeß, der bei 360°C, wie die DTA-Kurve anzeigt, eine endotherme Spitze aufweist, die einem exothermen Prozeß vorausgeht.

Die in Abb. 2 wiedergegebenen Kurven wurden in Argon-Atmosphäre aufgenommen, um — wie schon erwähnt — den Wasserabscheidungsprozeß vom Zersetzungsprozeß leichter unterscheiden zu können.

Den TG- und DTG-Kurven zufolge setzt der Gewichtsverlust schon bei 40°C ein, um bei 150°C bereits 1% zu erreichen. Über 150°C beschleunigt sich dieser Prozeß. Die DTA-Kurve zeigt einen endothermen Prozeß an. Der Gewichtsverlust erreicht sein Maximum bei 210°C (DTG). Zwischen 150 und 245°C beträgt der Gewichtsverlust 6,9% (TG). Über 250°C setzt ein neuer Gewichtsverlust von 1,9% ein, der bei 270°C kulminiert (DTG) und bei

Tabelle I

Zeit	Temperatur °C	Gewichtsverlust %
0 min.	25	0,00
12 min.	40	0,27
36 min.	60	0,82
1 St. 35 min.	80	1,23
1 St. 55 min.	83	1,31
2 St. 20 min.	88	1,37
2 St. 55 min.	90	1,42
3 St. 20 min.	92	1,50
4 St.	100	1,55
5 St.	100	1,60
6 St.	100	1,60

310° C seinen Abschluß findet. Über 310° C beschleunigt sich der Zersetzungsprozeß neuerlich, wobei in der Argon-Atmosphäre selbstverständlich kein exothermer Prozeß auftritt.

Die Aufnahmen in Argon zeigen bis zum Beginn des Zersetzungsprozesses einen Gewichtsverlust von 9,8%. Da die Probe nicht ganz trocken war,

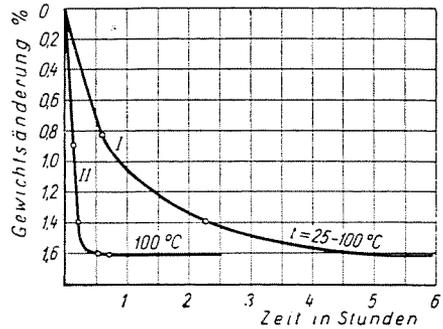


Abb. 3

suchten wir auf statischem Wege eine Aufklärung über den Gehalt an Kristallwasser zu erhalten.

Wir brachten eine Probe durch langsames Aufwärmen auf einer Thermo- waage auf 100° C und beobachteten auf Grund des Gewichtsverlustes, wann die Gewichtskonstanz eintritt.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt bzw. in Abb. 3 durch die Kurve I dargestellt. Den diesbezüglichen Daten zufolge stellt sich das

Tabelle 2

Zeit min.	Temperatur °C	Gewichtsverlust %
0	100	0,00
5	100	0,90
10	100	1,39
15	100	1,55
20	100	1,55
25	100	1,58
35	100	1,58
40	100	1,60
45	100	1,60
60	100	1,60
120	100	1,60

Gleichgewicht nach 5 Stunden ein, wobei der Gewichtsverlust 1,6% beträgt.

Erhitzt man dieselbe Probe plötzlich auf 100° C, so gelangt man zu demselben Gewichtsverlust von 1,6%, jedoch bereits nach 45 Minuten. Die praktischen Ergebnisse sind in Tabelle 2 vorzufinden bzw. in Abb. 3 durch die Kurve II gekennzeichnet.

Ein Vergleich der Aufnahme gemäß Abb. 1 und Abb. 2 gestattet folgende Schlüsse:

Unter strömenden Argon liegt das Maximum (DTG) bei 210° C, während das Kristallwasser an der Luft zum überwiegenden Teil bei 230° C ausscheidet. Dieser Unterschied ist dem partiellen Wasserdampfdruck zuzuschreiben.

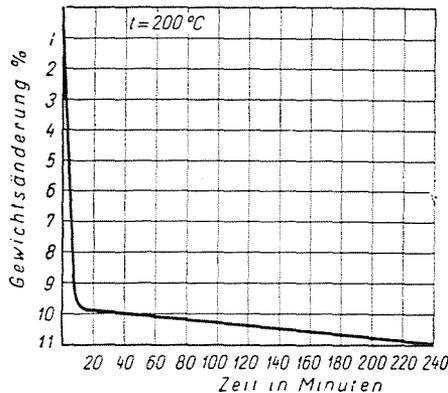


Abb. 4

Die Probe im strömenden Argon läßt erkennen, daß der Wasserabscheidungsprozeß in 2 Stufen vor sich geht. Zieht man in Betracht, daß die in Abbildung 2 aufscheinende Probe noch 1,6% auf mechanischem Wege gebundenes Wasser enthält und zieht man diesen Prozentsatz vom Gesamtverlust von 9,8% ab, entspricht der ersten Stufe ein Wassergehalt von 6,3% (TG-Kurve), d. h. 1,5 Mol Wasser (theoretisch 6,35%). Die erste Stufe scheidet im Temperaturebereich von 150—245° C aus, in der zweiten Stufe, zwischen 250 und 310° C hingegen entfernen sich 1,9%, d. h. 0,5 Mol Wasser.

Der Wassergehalt des Cadmiumthioarbiturats ergab sich mithin zu 8,20% (theoretisch 8,29), was 2 Mol Wasser entspricht.

Diese Ergebnisse bestärkten wir durch eine weitere Untersuchung, deren Ergebnisse in Abb. 4 aufgetragen sind. Gemäß Abb. 2 hat die DTG-Kurve ihr Maximum bei 200° C. Dies veranlaßte uns, die Probe statisch auf 200° C einzustellen und zeitabhängig zu prüfen. Wie aus Abb. 4 hervorgeht, stellt sich in 10 Minuten ein Gewichtsverlust von 9,8%, nach 4 Stunden hingegen ein solcher von nur 1,2% ein, ohne daß ein nennenswerter Zersetzungsprozeß hätte beobachtet werden können.

Die Bestimmung des Wassergehaltes nach der Karl-Fischer-Methode zeigte eine volle Übereinstimmung mit den Ergebnissen des Derivatographen.

Aus unseren Untersuchungen geht nun klar hervor, daß das Cadmiumthiobarbiturat 2 Mol Wasser enthält, welches es bei 100—110 °C nicht verliert, und so als



ausgewogen werden kann. Man kann ferner zu einer Gewichtskonstanz gelangen, wenn man sich der von J. Dick eingeführten Trocknungsmethode bedient, indem man die Probe mehrmals mit reinem Alkohol, der das Wasser entfernt, und danach diesen mit Äther öfters auswäscht und mit einer guten Wasserstrahlpumpe oder in einem Exsiccator bei Unterdruck trocknet [5]. Die Arbeitsmethode hierfür ist in einer anderen Arbeit [1] näher beschrieben.

Die 2 Mol Wasser sind im Cadmiumthiobarbiturat fest gebunden und können nur bei 200°C quantitativ und schnell entfernt werden.

* * *

Diese Arbeit wurde im Laboratorium für Allgemeine Chemie der Technischen Hochschule Budapest ausgeführt. Wir sprechen dem Leiter des Laboratoriums, Herrn Prof. Dr. L. Erdey für die wertvolle Unterstützung unseren herzlichsten Dank aus.

Diese Mitteilung wurde gelegentlich einer im Rahmen des ungarisch—rumänischen Kulturabkommens zustandegekommenen Studienreise ausgearbeitet.

Zusammenfassung

Das Cadmiumthiobarbiturat, dessen Zusammensetzung $\text{Cd} [\text{C}_4\text{H}_3\text{O}_2\text{N}_2\text{S}]_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ist, wird mit Hilfe des Derivatographen untersucht. Die Forschungsergebnisse bewiesen die Existenz von 2 Mol Kristallwasser, die sich in 2 Stufen abscheiden. Der Niederschlag behält seinen Wassergehalt bei 100—110°C noch bei, kann also durch Trocknung für analytische Zwecke verwendet werden.

Literatur

1. RISTICI, J.: „O noua metoda expeditiva de dozare a cadmiului pe cale gravimetrică” Unter Druck.
2. BOCKMÜHL, M.—ERHARDT, G.—FRITSCHKE, P.: A. D. 1558584, 29. II. 1924.
3. EBERIUS, E.: Wasserbestimmung mit K.-Fischer-Lösung. Verlag Chemie, Weinheim.
4. PAULIK, F.—PAULIK, J.—ERDEY, L.: Ztschrft. f. Analyt. Chemie **160**, 241 (1958).
5. DICK, J.: Ztschrft. f. Analyt. Chemie **77**, 352—63 (1929); **82**, 401—15 (1930).

S. GÁL	} Budapest, XI., Gellért tér 4. Ungarn.
G. LIPTAY	
J. RISTICI	