

Maßanalyse des Fluors mit Zirkonchlorid-Lösung

2. Mitteilung

Von Dr. H. v. ZEPPELIN und Dipl.-Chem. J. FUCHS, Frankfurt/M.

Wasserlösliche Fluoride entfärben durch Komplexsalzbildung den zwischen Zirkonsalz-Lösungen und alizarinsulfosaurem-Natrium allein in salzsaurer Lösung sich bildenden löslichen roten Farblack. Die darauf beruhenden Fluor-Bestimmungsmethoden¹⁾ sind wegen der besonderen Vergleichstiterstellung umständlich oder ungenau, da zwischen dem Verbrauch an Zirkonchlorid-Lösung und Fluor, infolge eines willkürlich gewählten Säuregrades, kein bestimmtes äquivalentes Verhältnis bestand. Das Ziel dieser Arbeit war es, die richtige Acidität einer $n \text{ ZrCl}_4$ -Maßlösung festzulegen, die unter den angeführten Titrationsbedingungen dem Fluoräquivalentgewicht entspricht.

In der vorangegangenen Arbeit²⁾ wurde über die Bestimmung des Fluors mit Hilfe von Zirkonchlorid-Lösung berichtet. Hierbei wurden Lösungen benutzt, welche durch Auflösen von Zirkonhydroxyd mit Salzsäure hergestellt worden waren.

Es hatte sich bereits bei den Arbeiten, die zu der vorigen Veröffentlichung führten, gezeigt, daß man statt Zirkonhydroxyd auch mit Zirkon-oxychlorid arbeiten kann. Nachdem sich in der Zwischenzeit reines Zirkonoxychlorid ($\text{ZrOCl}_2 \cdot 8 \text{ H}_2\text{O}$) im Chemikalienhandel eingeführt hat, ist die Verwendung dieses Salzes vorteilhafter.

Wiegt man zum Ansetzen der Lösung eine bestimmte Menge Zirkonoxychlorid ein und löst diese in Salzsäure und Wasser, so ist der Faktor zur Errechnung des Fluor-Gehaltes (mg F/cm³ verbrauchte Lösung) erheblich von der Menge der zugesetzten Salzsäure abhängig. Bei bestimmter Dosierung der zugegebenen Menge Salzsäure erreicht man jedoch für den Einwaagebereich von 1–25 mg F eine Maßlösung mit einem Faktor, der weitgehend konstant ist und dem Fluor-Aquivalentgewicht des $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8 \text{ H}_2\text{O}$ fast genau entspricht.

Der Faktor einer auf die nachstehende Weise hergestellten Titrationslösung ist innerhalb des genannten Verwendungsbereichs praktisch unabhängig von der verbrauchten Menge der Titrationslösung. Nur bei Arbeiten, die eine besonders hohe Genauigkeit – besonders wenn größere Mengen Fremdsalze anwesend sind – verlangen, ist eine besondere Vergleichstiterstellung, bei der die vorgelegten F-Mengen etwa den zu untersuchenden Mengen entsprechen sollen, zu empfehlen.

Herstellung der Lösungen:

1) n-l Zirkonchlorid-Lösung: 80,56 g (= $1/4$ Mol.) reines $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8 \text{ H}_2\text{O}$ (Merck) werden in einem Meßkolben mit 200,0 cm³ konz. Salzsäure ($d = 1,185 \text{ g/cm}^3$) und Wasser gelöst und auf 1 Liter aufgefüllt.

2) Indikatorlösung: 0,5 proz. Lösung von alizarinsulfosaurem Natrium.

Einstellungsbeispiel:

25 cm³ NaF-Lösung (1,00 g reines NaF in 1000 cm³ Lösung) wurden mit 5 Tropfen Natriumalizarinsulfonat-Lösung versetzt und auf die bereits veröffentlichte¹⁾ Weise mit Zirkonchlorid-Lösung bis zum Farbumschlag titriert. Der Verbrauch betrug beispielsweise 0,58 cm³. Da die vorgelegte Menge F $25 \cdot 0,452 = 11,30 \text{ mg}$ betrug und das theoretische F-Äquivalent der verbrauchten $0,58 \text{ cm}^3$ Zirkon-Lösung $19,0 \cdot 0,58 = 11,02 \text{ mg}$ beträgt, erhielt man für die Lösung den Korrekturfaktor von 1,025. Mit Hilfe der so eingestellten Zirkon-Lösung wurden folgende Analysen ausgeführt (Tab. 1).

Man sieht, daß die Werte und deren Übereinstimmung mit der vorgelegten Menge Fluor befriedigen.

¹⁾ J. H. de Boer u. J. Bassart, Z. anorg. Chem. 152, 213 [1926]. H. v. Zeppelin, diese Ztschr. 63, 281 [1951].

²⁾ H. v. Zeppelin: „Maßanalyse des Fluors mit Zirkonchlorid-Lösung“; diese Ztschr. 63, 281 [1951].

cm ³	mg F	verbr. Menge ZrCl_4 -Lösng. ($f = 1,025$) cm ³	gef. Menge mg F	Differenz mg F	%
6	2,712	0,14	2,725	+ 0,013	+ 0,48
10	4,52	0,23	4,48	- 0,04	- 0,90
20	9,04	0,46	8,96	- 0,08	- 0,9
25	11,30	0,58	11,28	+ 0,0	+ 0,0
40	18,08	0,93	18,10	+ 0,02	+ 0,1
50	22,60	1,17	22,8	+ 0,20	+ 0,9

Tabelle 1
NaF-Lösung (1,000 g NaF = 0,453 g F in 1000 cm³)

Einfluß von Fremdsalzen

Mit der wie oben beschrieben eingestellten Zr-Lösung wurden, um den Einfluß von Fremdsalzen zu ermitteln, Vergleichstiterationen unter Zusatz verschiedener Salze ausgeführt:

zugesetzte Salzmengen:	1 %		5 %	
	vorgelegte Menge F:	mg	mg	mg
Salzzusatz: K_2SO_4	0,22	0,56	0,16	0,53
KCl	0,22	0,57	0,22	0,59
$(\text{NH}_4)_2\text{NO}_3$	0,22	0,56	0,21	0,55
Na-Wasserglas	0,20	0,49	0,08	0,45
Na_2CO_3	0,23	0,56	0,21	0,55
Na_2HPO_4			Niederschlag	

Tabelle 2
cm³-Verbrauch an Zr-Lösung

Unbrauchbare Resultate ergaben – wie zu erwarten – Versuche mit Phosphat-Zusatz. Bei den Salzen K_2SO_4 , KCl, $(\text{NH}_4)_2\text{NO}_3$, Na_2CO_3 ist ein Einfluß bei mäßiger Konzentration (bis ca. 1%) nicht vorhanden oder sehr gering. Die Abweichung – es wird etwas weniger gefunden – liegt an der Grenze (ca. 0,02 cm³) der Volumenablesbarkeit und Umschlagsgenauigkeit. Bei höheren Konzentrationen (z. B. 5 %) kann der Einfluß nicht übersehen werden und wird bei der praktischen Ausübung der Methode entweder durch Vergleichsbestimmungen mit bekannten Mengen erfaßt, oder aber es wird eine der üblichen Destillationsmethoden angewandt.

Analysen mit Destillationsmethoden und Titration mit Zr-Lösung

Durch Abtrennung des Fluors als H_2SiF_6 mittels einer der bekannten Destillationsmethoden erhält man das Fluor als H_2SiF_6 -haltiges Destillat. Es kann jeweils nach der oben beschriebenen Methode mit Zirkon-Lösung titriert werden. Durch Vergleichsversuche wurde festgestellt, daß hierbei richtige, z. B. mit der direkten Titration von NaF übereinstimmende Werte erhalten werden. Ebenso wurde an Hand eines Testmusters von Kryolith, welches uns freundlicherweise von der Saline Ludwigshalle in Bad

Wimpfen zur Verfügung gestellt wurde, ermittelt, daß nach Abtrennung des Fluors mittels der Destillationsmethode im Destillat durch die beschriebene Titration des Fluors mit Zr-Lösung genau dieselben Werte (54,0% F für den Fluor-Gehalt des Kryoliths) gefunden wurde, wie er auf Grund andersarbeitender bisheriger Standardverfahren für dieses Präparat sichergestellt war.

Damit erscheint die beschriebene Methode zur allgemeinen Anwendung auf die Analyse fluor-haltiger Substanzen geeignet.

Die beschriebenen Analysenmethoden eignen sich wegen ihres geringen Zeitbedarfs zur laufenden betrieblichen Überwachung.

Eingeg. am 6. Februar 1952 [A 421]

Zuschriften

Eine einfache Synthese des Laevulinaldehyds

Von Dr. A. MONDON

Chemisches Institut der Universität Kiel

Die grundlegenden Arbeiten über den Laevulinaldehyd verdankt man *Haries*, der diese Verbindung durch Hydrolyse des α -Methylfurans¹⁾ und bei der Ozon-Spaltung zahlreicher ungesättigter Verbindungen²⁾ erhalten und charakterisiert hat. Die direkte Hydrolyse des Furan-Ringes gelingt sehr schwer und führt zu schlechten Ausbeuten; in neuerer Zeit ist *Fakstorp*³⁾ daher den Umweg über hydrierte Furan-Derivate gegangen. Die Ozon-Spaltung ist von *F. G. Fischer*⁴⁾ und *Freudenberg*⁵⁾ präparativ ausgearbeitet worden, doch sind alle diese Verfahren nicht voll befriedigend.

In einfacher Weise wird das Acetal des Laevulinaldehyds durch Anlagerung von Acetaldehyd an Acroleinacetal in Gegenwart von Radikal-Katalysatoren erhalten. Diese Additionsreaktion wurde zuerst von *Ziegler*⁶⁾ und *Kharasch*⁷⁾ an Aldehyden und α -Olefinen studiert, wobei über radikalartige Zwischenprodukte Ketone entstehen. Als Katalysatoren eignen sich vorzüglich das von *Ziegler*⁶⁾ eingeführte Azoisobuttersäurenitrit oder Benzoylperoxyd.

Auf dem neuen Wege ist der Laevulinaldehyd aus billigen Ausgangsmaterialien und bequemer als nach den bisher bekannten Verfahren zugänglich. Zu seiner Charakterisierung eignet sich besonders das sehr schwer lösliche Bis-2,4-dinitro-phenylhydrazon⁸⁾ und das bisher noch nicht beschriebene, leicht lösliche 2,4-Dinitrophenyl-methyl-dihydropyridazin-Derivat.

Darstellung des Laevulinaldehyds:

39 g Acroleindiäthylacetat⁹⁾ werden mit 66 g Acetaldehyd und 2,1 g Azoisobuttersäurenitrit (bzw. Benzoylperoxyd) in einer Druckflasche oder im Autoklaven 40 h auf 80° erhitzt. Nach Beendigung der Reaktion wird der überschüssige Acetaldehyd abdestilliert und der Rückstand i.Vak. fraktioniert. Man erhält einen Vorlauf von 40–80/12 mm (6,7 g) und einen Hauptlauf von 80–95/12 mm (25,2 g), der aus dem rohen Acetal besteht. Das reine Acetal hat den Kp 85–88/11 mm, n_D^{17} 1,4232.

Zur Verseifung werden 25,2 g ungereinigtes Acetal mit 200 cm³ Wasser und 10 cm³ 2 n Salzsäure gemischt und 2 h bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Man überschichtet mit Äther und sättigt die wässrige Phase mit Kaliumcarbonat, schüttet noch zweimal mit Äther aus und trocknet die vereinigten Äther-Lösungen über Kaliumcarbonat. Nach dem Abdampfen des Äthers wird im Vakuum destilliert, Kp 64–65/11 mm, n_D^{16} 1,4272; Ausbeute 12,4 g.

$C_5H_8O_2$ (100,1) Ber. C 59,98 H 8,06
Gef. C 59,83 H 8,12

Der Vorlauf, der aus einem Gemisch von Laevulinaldehyd und Acetal besteht, wird in gleicher Weise verseift und liefert weitere 3,6 g Aldehyd; die Gesamttausbeute beträgt daher 16 g entspr. 53% d.Th.

Das Methyl-phenyl-dihydropyridazin-Derivat, Fp 191°¹⁾, und das Bis-2,4-dinitro-phenylhydrazone, Fp 235°⁸⁾, geben mit den authentischen Präparaten aus α -Methylfuran im Misch-Fp keine Erniedrigung. Aus den Mutterlaugen des Bis-2,4-dinitro-phenylhydrazons wird das in schönen, orangefarbenen Nadeln kristallisierende Dihydro-pyridazin-Derivat, Fp 153°, isoliert.

$C_{11}H_{10}N_4O_3$ (262,2) Ber. C 50,38 H 3,84 N 21,37
Gef. C 50,43 H 3,96 N 21,16

Eingeg. am 26. März 1952 [Z 23]

¹⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. 31, 41 [1898].

²⁾ Ebenda 36, 1934 [1903] u. spät. Arbb.

³⁾ *Fakstorp*, *Raleigh* u. *Schniepp*, J. Amer. Chem. Soc. 72, 870 [1950].

⁴⁾ *F. G. Fischer*, *Düll* u. *Ertel*, Ber. dtsh. chem. Ges. 65, 1467 [1932].

⁵⁾ *Freudenberg*, *William*, *Bruce* u. *Gauf*, Liebigs Ann. Chem. 510, 206 [1934].

⁶⁾ *Brennstoff-Chemie* 30, 181 [1949].

⁷⁾ *Kharasch*, *Urry* u. *Kuderna*, J. Org. Chemistry 14, 248 [1949].

⁸⁾ *Strain*, J. biol. Chemistry 102, 151 [1933].

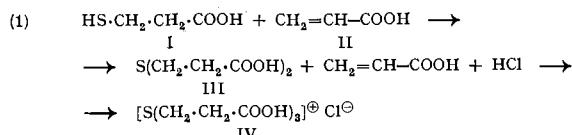
⁹⁾ Org. Syntheses 25, 1 [1945] u. *H. O. L. Fischer* u. *Baer*, Helv. Chim. Acta 18, 516 [1935].

Über eine Sulfoniumsalzbildung bei der Addition von Mercaptocarbonsäuren an ungesättigte Säuren

Von Prof. Dr. A. SCHÖBERL und Dipl.-Chem. G. LANGE

Aus dem Chemischen Institut der Tierärztlichen Hochschule Hannover

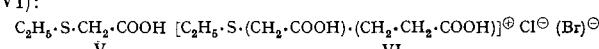
In Fortführung früherer Untersuchungen über die Anlagerung von Mercaptocarbonsäuren an ungesättigte Säuren¹⁾ suchten wir Reaktionsbedingungen festzulegen, um eine gerichtete Addition an die Kohlenstoff-Doppelbindung herbeizuführen. Als hierbei die Umsetzung zwischen Thiohydracylsäure (I) und Acrylsäure (II) in stark salzausaurer Lösung studiert wurde, fiel ein salzartiges Reaktionsprodukt an, das als ein Sulfoniumsalz (IV) erkannt wurde. Die Thiohydracylsäure lagert sich zunächst in normaler Weise an die Acrylsäure unter Bildung der Diäthylsulfid- β,β' -dicarbonsäure (III) an. Dieser Thioäther tritt dann mit vorhandener überschüssiger Acrylsäure und Chlorwasserstoff zu einem besonderen Typ eines Sulfoniumsalzes (Tri-(β -carboxyäthyl)-sulfoniumchlorid, IV) zusammen. Summarisch vollzieht sich die Umsetzung nach folgender Gleichung (1):



Dieses Sulfoniumsalz ist aus absolutem Alkohol umkristallisierbar, leicht in Wasser löslich, aber unlöslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln. Sein Fp liegt bei 163° (Zers.). Die Carboxyl-Gruppen lassen sich alkalimetrisch (Phenolphthalein), das Cl-Ion nach Volhard titrieren.

Zum Beweis dieser Reaktionsfolge wurde eine Mischung von Diäthylsulfid- β,β' -dicarbonsäure (III) und Acrylsäure im molaren Verhältnis 1:1 in Wasser aufgeschlämmt und Chlorwasserstoff eingeleitet. Nach kurzer Zeit fiel das erwartete Sulfoniumsalz aus, das mit dem auf dem oben genannten Weg erhaltenen (IV) identisch war (Misch-Fp 163°). Analog stellten wir nach beiden Möglichkeiten auch das Sulfoniumbromid (Tri-(β -carboxyäthyl)-sulfoniumbromid) dar. Es ist ebenfalls leicht in Wasser löslich, aber unlöslich in den meisten organischen Lösungsmitteln und kann aus absolutem Alkohol durch Äther-Zusatz umkristallisiert werden; Fp = 151° (Zers.).

Auch S-alkylierte Thioglykolsäuren lassen sich auf diese Art in Sulfoniumsalze überführen. Beispielsweise entstand aus S-Äthyl-thioglykolsäure (V) in Aceton mit Acrylsäure und HCl bzw. HBr das entspr. Sulfoniumchlorid bzw. -bromid (Äthyl-carboxymethyl-(β -carboxyäthyl)-sulfonium-chlorid bzw. -bromid, VI):



Das Chlorid schmilzt bei 113° (aus Alkohol + Aceton), das Bromid bei 121° (aus Alkohol + Äther) (Zers.). Bemerkenswerterweise handelt es sich hier um Sulfoniumsalze mit asymmetrisch substituiertem S-Atom.

Wir sind in verschiedenen Richtungen mit dem naheliegenden weiteren Ausbau dieser Untersuchungen, vor allem was die Variation der Reaktionskomponenten betrifft, beschäftigt²⁾. Hingewiesen sei auch noch auf die Beziehungen, die sich zu der Formulierung der öfters studierten thermischen Spaltung von Sulfonium-Verbindungen ergeben. Hierüber und über den mutmaßlichen Reaktionsmechanismus wird später nach Vervollständigung des experimentellen Materials berichtet werden³⁾.

Eingeg. am 31. März 1952 [Z 24]

¹⁾ A. Schöberl, A. Wagner, Chem. Ber. 80, 379 [1947]; Dissert. A. Wagner, TH. Hannover 1951.

²⁾ Gedacht wird hierbei auch an Bildungsmöglichkeiten für andere „Oniumsalze“.

³⁾ Die Versuche werden durch Sachbeihilfen von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und aus dem „Fonds der Chemie“ unterstützt.