

Wenn Kondakow dann zum Schluß zu dem eigentlichen Gegenstand seiner Polemik gegen mich kommt und äußert, daß die von mir beschriebene Chlorierung des Pinens vollkommen mit dem von ihm angegebenen Verfahren übereinstimmt“, sowie daß „die Bromierung des Pinens mit Bromdampf ebenfalls genau der von ihm beschriebenen Methode entspricht“, so gelangt wohl sicher jeder Leser dieser Ausführungen zu der Ansicht, daß Kondakow dabei auch selbst das Pinen chloriert und bromiert hat. Dies ist aber keineswegs der Fall. Wenn man die von ihm angegebenen Literaturstellen durchsieht, so ergibt sich, daß es die Amylene sind, die er mit Chlor und, ausnahmsweise, auch mit Brom behandelt hat. Ich konnte bei meinen Versuchen wahrlich nicht voraussetzen, daß das Abkühlen und das Leiten von Chlor über die Oberfläche des Pinens, was ja schon seit dem alten Vorlesungsversuch über die Einwirkung von Chlor auf Terpentinöl selbstverständlich ist, als eine Kondakowsche „Methode“ zu betrachten wäre!

Daß man Bromierungen mit Bromdampf, mit oder ohne Kohlensäure, zum weiteren Verdünnen des Halogens schon seit mehreren Dezennien ausgeführt hat, dürfte jedem Fachkollegen bekannt sein.

203. J. A. Atanasiu und V. Stefanescu: Cerialze als Oxydationsmittel in der Elektro-titrimetrie (II. Mitteil.).

(Eingegangen am 3. Mai 1928.)

Es ist verschiedentlich versucht worden, Cerialze als Oxydationsmittel in der analytischen Chemie zu verwenden. So hat Barbieri¹⁾ eine Methode zur Bestimmung der Alkalinitrite angegeben; ferner haben Benrath und Ruhland²⁾ gefunden, daß Cerialze (Sulfate oder Nitrate) viele organische und anorganische Verbindungen ziemlich schnell zu oxydieren vermögen. Diese Beobachtungen haben indessen keine praktischen Resultate geben können wegen der großen Schwierigkeit, den Umschlagspunkt mit genügender Genauigkeit zu bestimmen, da der Wechsel von der blaßgelben Farbe der Lösungen zu farblos kaum wahrnehmbar ist.

In einer vorangehenden Mitteilung³⁾ hat nun der eine von uns für den besonderen Fall der Alkalinitrite gezeigt, daß die Potentialdifferenz Ce^{++++}/Ce^{+++} als ausgezeichneter Indicator bei den Maßanalysen mit Cerialzen dienen kann, wenn man die potentiometrische Titrationsmethode anwendet. Hierbei haben die Cerialze gleichzeitig eine bedeutende Überlegenheit gezeigt im Vergleich mit anderen Oxydationsmitteln, selbst mit Kaliumpermanganat, im besonderen wegen ihrer Unempfindlichkeit gegen äußere physikalische und chemische Agenzien (Temperatur bei der Titration, Säure-Konzentration usw.).

In der vorliegenden Mitteilung soll nun der Versuch gemacht werden, diese Beobachtungen zu verallgemeinern und die potentiometrische Titration mit Cerialzen auf einige andere Oxydationsreaktionen zu übertragen. Bei allen Versuchen haben wir als Titrationsmittel eine saure, $1/10$ -molare Ceri-

1) Barbieri, Chem.-Ztg. **29**, 668 [1905].

2) Benrath und Ruhland, Ztschr. anorgan. Chem. **114**, 267 [1920].

3) J. A. Atanasiu, Bul. Soc. roum. Chim. **30**, I [1927].

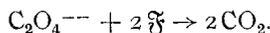
sulfat-Lösung angewandt. Das Salz wurde durch elektrolytische Oxydation des Gemisches von Cero-Ceri-Sulfat, das beim Auflösen von Cerioxyd in konz. Schwefelsäure entsteht, erhalten. Meine früheren Beobachtungen (a. a. O.) hatten bereits gezeigt, daß genügend verdünnte Lösungen von Cerisalzen (Sulfate oder Nitrate) monatelang aufbewahrt werden können, ohne ihren Titer zu verändern, wenn man sie nur vor Reduktionsmitteln schützt.

Die Messungen wurden nach der Kompensationsmethode von Poggen-dorff, in der Anordnung von Bouty ausgeführt. Als Nullinstrument wurde das Capillar-Elektrometer, als Indicator-Elektrode ein einfacher Platinfaden genommen. Die $n/1$ -Kalomel-Elektrode wurde immer auf der konstanten Temperatur von 20° gehalten und durch einen etwa 50 cm langen Elektrolyten-Heber mit dem die Lösung enthaltenden Becherglas verbunden. So haben wir die Erwärmung durch Strahlung beim Erhitzen des Becherglases vermieden. Die durch ϵ bezeichneten Messungen stellen die totale EMK in $1/1000$ Volt dar, gemessen an den Enden der Kette: Pt/Titrierlösung/ $n/1$ -HgCl-Elektrode bei 20° . Da das Potential Pt/Titrierlösung immer höher ist als das der $n/1$ -Kalomel-Elektrode, wurde die Platin-Elektrode als positiver Pol genommen.

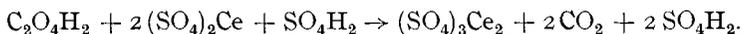
Elektro-titrimetrie der Oxalsäure.

Nach Benrath und Ruhland (l. c.) verläuft die Titration der Oxalsäure folgendermaßen: 1 Mol. Cerisalz auf 1 Mol. Oxalsäure (in konz. Lösung) bzw. 2 Mol. Cerisalz auf 1 Mol. Oxalsäure (in verd. Lösung). Unsere Untersuchungen beziehen sich nur auf verd. Lösungen zwischen $M/100$ — $M/400$. Die Lösung wurde mit H_2SO_4 angesäuert, genau so, wie bei der Titration mit Kaliumpermanganat.

Die partielle Oxydationsreaktion der Oxalsäure muß dem Ausdruck entsprechen:



Das Anfangspotential der Kette Pt/ $C_2O_4H_2$ -Lösung/Normalelektrode bei 20° stellt sich auf ungefähr 0.47 Volt ein. Bei gewöhnlicher Temperatur geht die Oxydation nur sehr langsam, und die Potentiale bilden sich schwer; bei höherer Temperatur (60 — 80°) verläuft die Titration dagegen sehr schnell. Während der Titration steigt das Potential langsam und macht beim Umschlagspunkt einen plötzlichen Sprung, welcher eine Ablenkung von mehr als 200 Millivolt für 0.05 ccm Cerisulfat ergibt. Die erste Kolumne der Tabelle auf S. 1345 enthält die beim Titrieren von 5 ccm Oxalsäure, $M/10$ auf 200 ccm verdünnt, bei der Temperatur von 65° erhaltenen Resultate. Das Auftreten des Ablenkungspunktes erfolgt bei 10 ccm Cerisulfat, d. h. bei 1 Mol. Oxalsäure auf 2 Mol. Cerisulfat im Sinne der Gleichung:



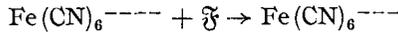
Die Konzentration der Schwefelsäure und sogar die Gegenwart des Ions Cl^- haben keinen Einfluß auf Lage und Auftreten des Ablenkungspunktes. Kurzum die Elektro-titrimetrie der Oxalsäure ist auf diese Weise äußerst einfach, genau und schnell auszuführen, allerdings unter der Bedingung, daß man immer bei einer Temperatur von über 60° arbeitet.

Die Elektro-titrimetrie der Ferrocyanide.

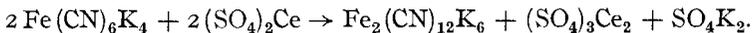
Bei der gewöhnlichen Art der Titration ist die Bestimmung ziemlich schwierig, selbst bei Benutzung von KMnO_4 als Reagens, denn der Umschlagspunkt ist wegen der blauen Färbung, die die Lösung während der Titration annimmt, nur schwer zu erkennen.

Die zweite Kolumne der Tabelle zeigt die erhaltenen Resultate beim Titrieren von 5 ccm K-Ferrocyanid, $M/_{10}$ verdünnt auf 200 ccm in schwefelsaurer Lösung wie bei der Titration mit KMnO_4 .

Partielles Schema für die Oxydation des Ferrocyanids:



Das Anfangspotential der Kette: Pt/Ferrocyanid-Lösung/ $n/_{1}$ -HgCl-Elektrode bei 20° stellt sich auf ungefähr 0.25 Volt ein. Die Kurve, welche die Potentialdifferenzen der Kette darstellt, steigt normal bis zum Umschlagspunkt, welcher sehr deutlich durch eine Ablenkung von über 200 Millivolt angezeigt wird. Der Umschlag findet statt bei 5 ccm Cerisulfat, d. h. bei 1 Mol. K-Ferrocyanid auf 1 Mol. Cerisulfat. Die Reaktion verläuft also folgendermaßen:



Die elektrometrische Titration gelingt ebensogut in der Kälte wie bei erhöhter Temperatur. Die Konzentration der Schwefelsäure oder des Ferrocyanids verändert in keiner Weise den Ablenkungspunkt. Auch die Elektro-titrimetrie der Ferrocyanide mit Hilfe des Cerisulfats ist mithin äußerst einfach und gleichzeitig genauer als die gewöhnliche Titration mit KMnO_4 .

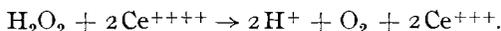
Reagens $M/_{10}$ - $(\text{SO}_4)_2\text{Ce}$ in schwefelsaurer Lösung

5 ccm $M/_{10}$ - $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2$ Temp. = 65°		5 ccm $M/_{10}$ - K-Fe(II)-Cyanid Temp. = 20°		5 ccm $M/_{10}$ - H_2O_2 Temp. = 75°		5 ccm $M/_{10}$ - Mohrsches Salz Temp. = 25°		5 ccm $M/_{10}$ - As_2O_3 Temp. = 70°	
ccm	ϵ	ccm	ϵ	ccm	ϵ	ccm	ϵ	ccm	ϵ
0	472.7 mv	0	254.5 mv	0	493.5 mv	0	318.6 mv	0	411.3 mv
2	518.1 „	0.5	263.6 „	1	493.5 „	1	352.8 „	5	446.1 „
4	520.2 „	1	270.9 „	5	493.5 „	2	377.6 „	10	488.1 „
6	536.3 „	1.5	290.9 „	6	510 „	3	395.3 „	14	510 „
8	545.4 „	2	336.3 „	8	519 „	4	409.4 „	18	524 „
9	558.1 „	2.5	358.1 „	9	521 „	4.3	424.8 „	19	530 „
9.2	561.7 „	3	367.2 „	9.5	528.3 „	4.8	460.2 „	19.2	530 „
9.4	563.6 „	3.5	381.8 „	9.8	533.8 „	4.9	489.7 „	19.4	530 „
9.6	567.2 „	4	409 „	9.9	566.7 „	5	708 „	19.6	530 „
9.8	576.3 „	4.5	436.3 „	10	914 „	5.3	814.2 „	19.8	530 „
9.9	581.7 „	4.7	472.7 „	10.5	1041 „	6	908.6 „	19.9	530 „
10	792.6 „	4.8	563.6 „	11	1078 „			20	695.4 „
10.15	850.8 „	4.9	690.8 „					20.1	712.9 „
10.6	1054.4 „	5	909 „					20.3	740.3 „
11	1088.3 „	5.1	1018 „					20.5	753.1 „
12	1112.6 „	5.2	1054 „					21	767.7 „
		5.5	1090 „						

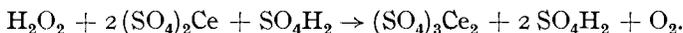
Elektro-titrimetrie des Hydroperoxyds.

Die Reduktion der Cerisalze durch Hydroperoxyd in saurer Lösung ist in der Literatur bekannt und sogar manchmal bei der Bestimmung der Cerisalze angewandt worden. Die dritte Kolumne der Tabelle zeigt die Resultate der Elektro-titrimetrie von 5 ccm $M/_{10}$ - H_2O_2 , verdünnt auf 200 ccm, in schwefelsaurer Lösung.

Die Oxydationsreaktion verläuft nach:



Das Anfangspotential der Kette: Pt/ H_2O_2 -Lösung/ $n/_{1}$ -HgCl-Elektrode bei 20° stellt sich ein auf ungefähr 0.25 Volt. Die Kurve des Potentials der Kette verläuft fast parallel zur Abszisse und zeigt beim Umschlagspunkt eine Ablenkung von mehr als 300 Millivolt. Die Titration ist also außerordentlich klar. Zu 5 ccm $M/_{10}$ - H_2O_2 werden verbraucht 10 ccm $M/_{10}$ - $(SO_4)_2Ce$:

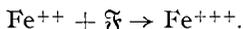


Die Reaktion verläuft ebensogut in der Kälte wie in der Wärme. Die Konzentrationsverhältnisse bedingen keine Veränderung in der Lage des Ablenkungspunktes. Die Methode ist demnach sehr gut sowohl für die Bestimmung der Cerisalze wie umgekehrt für die Bestimmung des H_2O_2 zu verwenden.

Die Elektro-titrimetrie des Kations Fe^{++} .

Wir haben mit einer schwefelsauren Lösung von Mohrschem Salz wie bei der Titration mit $KMnO_4$ gearbeitet. Die vierte Kolumne der Tabelle gibt die Resultate bei den Versuchen mit 5 ccm $M/_{10}$ - $Fe(SO_4)_2(NH_4)_2$, verdünnt auf 200 ccm.

Die Oxydationsreaktion verläuft nach:



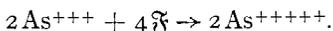
Das Anfangspotential der Kette: Pt/Lösung von Mohrschem Salz/ $n/_{1}$ -HgCl-Elektrode bei 20° stellt sich auf ungefähr 0.3 Volt ein. Die Kurve der Potentiale steigt langsam, und beim Umschlagspunkt findet man eine Ablenkung von 200 Millivolt. Den 5 ccm Lösung des Mohrschen Salzes entsprechen 5 ccm Cerisulfat. Es vollzieht sich die Reaktion:



Die Reaktion verläuft ebensogut in der Kälte wie in der Wärme und stellt im allgemeinen eine einfache und sehr schnelle Methode für die Praxis dar.

Elektro-titrimetrie des Kations As^{+++} .

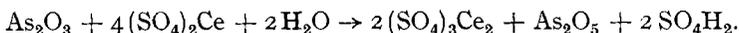
Bisher benutzt man für die titrimetrische Bestimmung des Kations As^{+++} sowohl auf dem gewöhnlichen Wege wie bei dem potentiometrischen Verfahren das Salz BrO_3K . Wir möchten als elektrometrisches Reagens das Cerisulfat vorschlagen. Unsere Versuche wurden mit einer Lösung von $M/_{10}$ - As_2O_3 , die, wie für die Titration mit BrO_3K , stark mit konz. HCl angesäuert war, durchgeführt. Es vollzieht sich die Oxydationsreaktion:



Das Potential der Kette: Pt/ As_2O_3 -Lösung/ $n/_{1}$ -HgCl-Elektrode bei 20° stellt sich auf $\epsilon = 0.4$ Volt ein. Bei gewöhnlicher Temperatur bilden sich

die endgültigen Potentiale nur langsam, bei erhöhter Temperatur geht die Titration dagegen sehr schnell. Die fünfte Kolumne der Tabelle zeigt die Resultate der Titration von 5 ccm $M_{/10}$ - As_2O_3 -Lösung bei 70° . Der Potential-sprung, welcher dem Ablenkungspunkt entspricht, ist sehr plötzlich und dementsprechend klar zu erkennen; er liegt bei ungefähr 150 Millivolt.

Die Reaktion tritt bei 20 ccm Cerisulfat ein, also nach dem Schema:



Die Methode gibt sehr gute Resultate, wenn man bei erhöhten Temperaturen und in stark sauren Lösungen arbeitet.

Elektro-titrimetrie der Kationen Sn^{++} und Ti^{+++} .

Die Resultate, die wir erhielten, haben nur einen qualitativen Wert, und zwar wegen der großen Leichtigkeit, mit welcher die betr. Salze sich an der Luft oxydieren. Für das Kation Sn^{++} in stark salzsaurer Lösung wird der Umschlagspunkt durch einen Punkt mit einer Ablenkung von über 300 Millivolt bezeichnet. Die Reaktion geht sehr schnell selbst bei gewöhnlicher Temperatur.

Für das Kation Ti^{+++} verläuft die Reaktion in salzsaurer Lösung ebenfalls schnell, aber der Ablenkungspunkt ist weniger ausgeprägt. Um übereinstimmende Resultate zu erhalten, muß man immer mit frischen Lösungen und unter Ausschluß der Luft arbeiten.

Schlußfolgerungen.

Die erhaltenen Resultate veranlassen uns zu folgern: Die potentiometrische Methode verfügt in dem Cerisulfat über ein sehr energisches und sehr brauchbares Reagens für Oxydationsreaktionen. Diese Eigenschaften werden noch verstärkt durch eine höchst bemerkenswerte Unempfindlichkeit der auf $M_{/10}$ - $M_{/100}$ verdünnten Lösungen für äußere physikalische Einflüsse und für chemische Agenzien, welche die Titrationen mit Permanganat so leicht fehlerhaft machen.

Wir haben diese Angaben sichergestellt durch die Resultate, die wir bei den elektrometrischen Titrationen von Nitriten, Oxalsäure, Ferrocyaniden und Hydroperoxyd, sowie der Kationen Fe^{++} , As^{+++} , Sn^{++} und Ti^{+++} erhalten haben.

Institut für industrielle Chemie der Universität Bukarest.

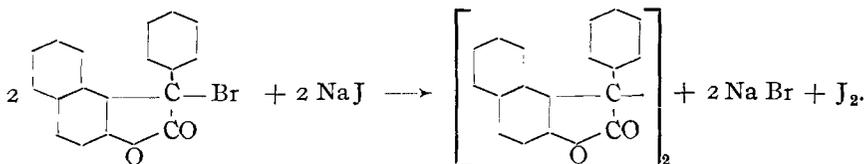
204. Hans Schmidt:

Über Perjod-alkali-Salze mit organischen Neutralteilen¹⁾.

[Aus d. Organ.-chem. Laborat. d. Techn. Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 12. Mai 1928.)

A. Löwenbein und Hans Schmidt²⁾ stellten fest, daß bei der Einwirkung von Natriumjodid auf die acetonischen Lösungen der 3-Aryl-3-brom-cumaranone unter Austritt von Jod die entsprechenden freien Radikale bzw. deren Assoziationsprodukte, die Bis-[2-oxo-3-aryl-cumaranyle]-3.3', entstehen:



¹⁾ Man vergl. die Arbeit des Verfassers: „Über die 2-Oxo-3-aryl-cumaranyl-perjodnatrium-Salze“, Dr.-Ing.-Dissertat., Berlin 1927.

²⁾ B. 60, 1855 [1927].