

$(\text{CuCl}_4) : (\text{H} \cdot \text{NC}_9\text{H}_4\text{Cl}_2 \cdot \text{OH})_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$ hellgelb.

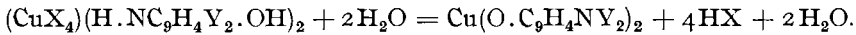
$(\text{CuCl}_4) : (\text{H} \cdot \text{NC}_9\text{H}_4\text{Br}_2 \cdot \text{OH}) + 2 \text{H}_2\text{O}$ orangestichig gelb.

$(\text{CuBr}_4) : (\text{H} \cdot \text{NC}_9\text{H}_4\text{Cl}_2 \cdot \text{OH})_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$ schwarz, rotviolett durchscheinend.

$(\text{CuBr}_4) : (\text{H} \cdot \text{NC}_9\text{H}_4\text{Br}_2 \cdot \text{OH})_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$ schwarz violett durchscheinend.

$(\text{CuJ}_4) : (\text{H} \cdot \text{NC}_9\text{H}_4\text{Br}_2 \cdot \text{OH})_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$ metallglänzend kupferrot.

Beim Erhitzen auf 90° verlieren die beiden Salze der Kupferchlorwasserstoffsäure und das Salz der Jodwasserstoffsäure 2 Mol. Wasser und 4 Mol. Halogenwasserstoff unter Bildung der Kupfersalze der Oxy-chinolin-Derivate.



Die beiden Salze der Kupferbromwasserstoffsäure sind gegen Erhitzen widerstandsfähiger. Durch Wasser können alle fünf zerlegt werden.

Bonn, Chem. Institut d. Universität, Juni 1928.

252. G. Jaeger: Eine einfache Methode zur Konzentrations-Bestimmung von Lösungen.

[Aus d. anorgan. Abteil. d. Chem. Instituts d. Universität Frankfurt a. M.]
(Eingegangen am 25. Juni 1928.)

Bekanntlich ist der Brechungsindex n einer Lösung gegen Luft für eine bestimmte Temperatur eine gut meßbare physikalische Konstante. Wenn man die Werte für n in ihrer Abhängigkeit von der Konzentration kennt, dann hat man ein Mittel in der Hand, durch Bestimmung von n die Konzentration der Lösung zu ermitteln. Diese Methode ist häufig für analytische Zwecke angewendet worden, jedoch setzt die zahlenmäßige Bestimmung des Brechungsindex den Besitz eines geeigneten Refraktometers, sowie einer Einrichtung zur Konstanthaltung der Temperatur der zu untersuchenden Flüssigkeit voraus, was bei den hohen Preisen derartiger Apparate häufig ihre Verwendung ausschließt.

Im Folgenden soll gezeigt werden, wie auf ganz ähnlichem Wege, jedoch mit einfachsten Hilfsmitteln, Konzentrations-Messungen ausgeführt werden können, deren Genauigkeit für viele Zwecke hinreichend sein dürfte.

Das Verfahren gründet sich auf die Erscheinung, daß zwei Flüssigkeiten mit verschiedenem Brechungsindex beim Vermischen Schlieren bilden; derartige Flüssigkeiten liegen aber in Lösungen verschiedener Konzentration vor, und man braucht lediglich die Lösung unbekannter Konzentration mit Lösungen bekannten Gehaltes zu mischen und das Auftreten von Schlieren bzw. ihr Ausbleiben zu beobachten, um die Konzentration zu ermitteln. Notwendig ist nur, daß es sich um reine Stoffe in reinen Lösungsmitteln handelt, und daß keine Temperatur-Unterschiede vorhanden sind.

Ein Urteil über die zu erzielende Genauigkeit läßt sich gewinnen, wenn man die Abhängigkeit des Brechungsindex n von der Konzentration C graphisch aufträgt, wie dies in Figur 1 z. B. für die Lösung von Chlorammonium in Wasser geschehen ist¹⁾, und berücksichtigt, wie groß die Unterschiede

¹⁾ Für andere Substanzen ergeben sich ebenfalls gerade Linien von ähnlicher Steilheit, so daß sich das angeführte Beispiel ohne weiteres verallgemeinern läßt. Siehe Landolt-Börnstein, S. 989.

der Werte für n sein müssen, um sich noch als Schlieren zu verraten. Da diese Differenz $n - n_1$ zu 0.0003—0.0004 gefunden wurde, ergibt sich ohne weiteres ein Höchstfehler von etwa 0.2% in Bezug auf die Konzentration und zwar unabhängig von ihrem Absolutwert.

Beschreibung der Versuche.

Einige Vorversuche zeigten sofort, daß eine verhältnismäßig große Genauigkeit zu erzielen war. Sie wurden in der Weise ausgeführt, daß eine Reihe von Reagensgläsern mit Salzlösungen (Ammoniumsulfat) steigender Konzentration beschickt wurde, so daß Nr. 1 eine 5-, 2 eine 6-, 3 eine 7-, 4 eine 8-, 5 eine 9-proz. Lösung des Salzes enthielt. Wurde nun der Reihe nach z. B. eine Probe aus Nr. 3 (7%) zu den Lösungen hinzugefügt, so zeigten sich sehr deutliche Schlieren in 1, 2, 4, 5, nicht jedoch in 3. Ein entsprechender Versuch, bei dem Lösungen verwendet wurden, deren Gehalte sich nur um 0.5% unterschieden, ergab, daß auch in diesem Falle die unbekannt Lösung ohne Schwierigkeit der entsprechenden Vergleichslösung zugeordnet werden konnte.

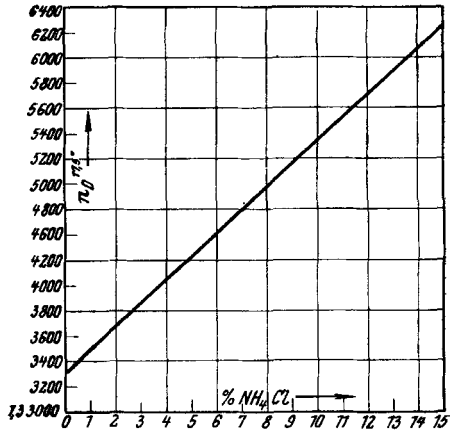


Fig. 1.

Die Gläser wurden einfach gegen einen hellen Hintergrund beobachtet. Für genauere Messungen eignet sich die in Figur 2 schematisch dargestellte

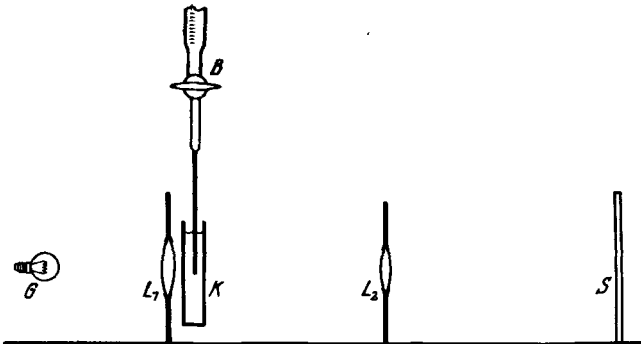


Fig. 2.

Anordnung, die für die weiteren Versuche benutzt wurde, und die bequem und sicher die Bildung der Schlieren zu beobachten gestattet.

Das Licht der Glühlampe G (mit möglichst punktförmigem Glühkörper, Auto-Scheinwerfer-Lampe) wird durch die Linse L_1 parallel gemacht und passiert die Cuvette K. Diese enthält die Vergleichs-Lösung, in die von oben her eine äußerst feine Capillare eintaucht, die am unteren Ende etwa $\frac{1}{2}$ cm lang rechtwinklig abgelenkt ist. Mit Hilfe eines Stückchen Schlauches ist diese mit der kleinen Bürette B verbunden. Die Linse L_2

bildet diese Capillare auf dem mit weißem Papier überzogenen Schirm S ab; S befindet sich jedoch nicht genau an der Stelle der scharfen Abbildung der Capillare, sondern einige cm davor oder dahinter, denn nur dann sind die Schlieren gut sichtbar. Die Glühlampe ist immer nur kurz einzuschalten, um eine Erwärmung der Flüssigkeit in der Cuvette zu vermeiden. Die Capillare ist so dünn zu wählen, daß bei geöffnetem Bürettenhahn in etwa 10 Sek. ein Tropfen hindurchtritt.

I. Zur Ausführung einer Bestimmung werden die Bürette mit der zu analysierenden Lösung, die Cuvette mit einer bekannten Vergleichslösung beschickt, und die Capillare in die Cuvette eingetaucht. Um unnötiges Probieren zu vermeiden, ermittelt man am besten den ungefähren Gehalt der zu prüfenden Lösung nach Art der oben beschriebenen Vorversuche. Nun öffnet man den Büretten-Hahn und beobachtet auf dem Schirm das Austreten der Flüssigkeit. Unter der Voraussetzung, daß der Schirm sich zwischen L_2 und dem Gebiet der scharfen Abbildung befindet, können 3 Erscheinungen auftreten: 1. Man sieht die Flüssigkeit aus der Capillare austreten und heruntersinken. Sie erscheint dabei dunkel auf hellem Grund. 2. Man sieht die Flüssigkeit austreten und aufsteigen; sie erscheint hell auf dunklem Grund. 3. Man nimmt das Austreten der Flüssigkeit überhaupt nicht oder sehr schwach wahr; Auf- oder Absteigen ist nicht sicher festzustellen.

Im ersten Fall ist die fragliche Lösung konzentrierter, also schwerer als die Vergleichs-Lösung, im zweiten Fall verdünnter, im dritten gleich der Vergleichs-Lösung. Man ändert nun die Vergleichs-Lösung so lange, bis die Schlieren ausbleiben. Dann haben Analysen- und Vergleichs-Lösung dieselbe Konzentration.

Die Vergleichs-Lösungen lassen sich rasch herstellen, wenn man zwei Büretten, die eine mit einer bekannten konzentrierten Lösung, die andere mit Wasser, bereithält. Schon benutzte Vergleichs-Lösungen sind wiederholt verwendbar, da die hinzukommende Flüssigkeitsmenge so gering ist, daß sie keine merkliche Konzentrations-Änderung verursacht.

II. In etwas veränderter Ausführung lassen sich auf diese Weise Lösungen mit dem Lösungsmittel geradezu „titrieren“: Man bringt in die Cuvette ein gemessenes Quantum, a ccm, der zu bestimmenden Lösung, die konzentrierter sein soll als eine Vergleichs-Lösung, die sich nun ihrerseits in der Bürette B befinden möge. Nun läßt man aus einer zweiten Bürette Lösungsmittel zur Analysen-Lösung hinzufließen, rührt gut um und prüft mit der Vergleichs-Lösung die Konzentration. Man fährt mit dem Zusatz so lange fort, bis die Flüssigkeit in der Cuvette die gleiche Konzentration wie die Vergleichs-Lösung hat. Der Gehalt der ursprünglichen Lösung ergibt sich aus folgender Überlegung: a ccm seien abgemessen, b ccm seien hinzugegeben worden, um die fragliche Lösung auf die Konzentration p der Vergleichs-Lösung zu bringen. Es ergibt sich also ein Gesamtvolumen von $a + b$ ccm, in dem die Konzentration des gelösten Stoffes bekannt ist. Daraus errechnet sich die Konzentration der ursprünglichen Lösung zu $C = \frac{a + b}{a} p^2$.

2) Wählt man das Verhältnis $p : a = 1 : 10$, d. h. mißt man bei einer Vergleichs-Lösung von 2% 20 ccm, von 2.5% 25 ccm, von 3.0% 30 ccm usw. zur Analyse ab, dann fällt jede Rechnung fort; man hat lediglich das Gesamtvolumen $a + b$ durch 10 zu teilen und erhält sofort die Konzentration in Prozent.

Die praktische Ausführung einer derartigen „Titration“ wird am besten so vorgenommen, daß man in 3 Cuvetten 3 gleiche Mengen Lösung abmißt. Nun wird in der ersten Probe roh ermittelt, wieviel Lösungsmittel hinzugegeben werden muß, um ungefähr die Konzentration der Vergleichs-Lösung zu erreichen; man setzt deshalb das Lösungsmittel in Mengen von je 2 ccm zu. Hat man so den „Umschlagspunkt“ eingegrenzt, dann benutzt man die beiden anderen Proben zur genauen Bestimmung, indem man die Wasser-Zusätze entsprechend kleiner wählt.

Eine vollständige Bestimmung dauert etwa 15 Min. Als Muster seien die Protokolle einiger derartiger Bestimmungen angeführt, davon das erste ausführlich.

1. Bestimmung der Konzentration einer Lösung von Kupfersulfat in Wasser.

a) Vorversuch: Durch entsprechendes Verdünnen einer 10-proz. Kupfersulfat-Lösung wurden in Reagensgläsern Lösungen von 1, 2, 3, 4, . . . 10% hergestellt. Von der unbekanntten Lösung wurde etwas in ein zu einer feinen Spitze ausgezogenes Glasröhrchen gefüllt und in die einzelnen Proben ausfließen lassen. Es zeigten sich absteigende Schlieren in den Lösungen bis 3%, aufsteigende in den Lösungen von 6% an aufwärts. Bei 4% und 5% waren Schlieren sichtbar, die Richtung aber nicht einwandfrei festzustellen. Die Konzentration der unbekanntten Lösung war also zwischen 4% und 5% zu suchen.

b) Analyse: 3×25 ccm der Lösung wurden in 3 Cuvetten abgemessen, als Vergleichs-Lösung eine solche gewählt, die 2.50% $\text{CuSO}_4 + 5$ aq enthält.

Probe I.		Probe II.		Probe III.	
Wasser-Zusatz in ccm		Wasser-Zusatz in ccm		Wasser-Zusatz in ccm	
		15.5	+	16.5	+
		16.0	+	16.8	±
11	+	16.5	+	17.1	o
13	+	17.0	o	17.4	o
15	+	17.5	o	17.7	o
17	o	18.0	—	17.9	±
19	—	18.5	—	18.0	—

+ bedeutet: Die Schlieren steigen auf,

± bedeutet: Keine ausgesprochene Richtung erkannt,

— bedeutet: Die Schlieren sinken nach unten,

o bedeutet: Es sind keine Schlieren sichtbar,

d. h., nach Zusatz von 17.4 ccm Wasser war die Konzentration der unbekanntten Lösung auf die der Vergleichs-Lösung (2.50%) gesunken. Das Gesamtvolumen betrug 42.4 ccm, die Konzentration der analysierten Lösung:

$$\text{CuSO}_4 = 4.24 \% ^3)$$

$$\text{gegeben } \underline{4.25 \%}$$

$$\text{Fehler } \dots 0.01 \%$$

Die drei folgenden Beleg-Analysen ohne erläuternden Text sind ohne weiteres verständlich.

2. Ammoniumchlorid-Lösung.

Vorprobe ergibt: $\text{CNH}_4\text{Cl} = 3-4\%$

Vergleichs-Lösung CV = 2.50%

³⁾ vergl. Anmerkung zu S. 1654.

Zur Analyse abgemessen: 3×25 ccm.

I.		II.		III.	
Wasser-Zusatz in ccm		Wasser-Zusatz in ccm		Wasser-Zusatz in ccm	
5	+	7	+	7.5	+
7	+	7.5	+	7.8	+
10	—	8.0	±	8.0	+
12	—	8.5	o	8.3	±
		9.0	o	8.6	o
		9.5	—	8.9	o
				9.2	±
				9.5	—

Die Konzentration der Vergleichs-Lösung ist auf Zusatz von 8.7 ccm Wasser erreicht.

$$\begin{array}{l} \text{CNH}_4\text{Cl} = 3.37\% \\ \text{gegeben } \underline{3.37\%} \\ \text{Fehler } \underline{0.00\%} \end{array}$$

3. Salzsäure.

Vorprobe $\text{CHCl} = 5-6\%$
Vergleichs-Lösung $\text{Cv} = 3.00\%$

I.		II.		III.	
Wasser-Zusatz in ccm		Wasser-Zusatz in ccm		Wasser-Zusatz in ccm	
15	+	20	+	20.5	+
18	+	20.5	+	20.8	+
20	+	21.0	+	21.1	+
22	o	21.5	o	21.4	o
23	—	22.0	—	21.7	—

Die Konzentration der Vergleichs-Lösung ist auf Zusatz von 21.4 ccm Wasser erreicht.

$$\begin{array}{l} \text{CHCl} = \frac{(25 + 21.4) \times 3}{25} = 5.57\% \\ \text{gegeben } \dots \underline{5.55\%} \\ \text{Fehler } \dots \underline{0.02\%} \end{array}$$

4. Harnstoff-Lösung.

Vorprobe: $\text{CCO}(\text{NH}_2)_2 = 3-4\%$
 $\text{Cv} = 2.50\%$

I.		II.		III.	
Wasser-Zusatz in ccm		Wasser-Zusatz in ccm		Wasser-Zusatz in ccm	
2	+	4	+	5.1	+
4	+	4.5	+	5.4	+
6	o	5.0	+	5.7	+
8	—	5.5	±	6.0	±
		6.0	o	6.3	o
		6.5	o	6.6	o
		7.0	—	6.9	—

Cv ist erreicht auf Zusatz von 6.5 ccm Wasser.

$$\begin{array}{l} \text{CCO}(\text{NH}_2)_2 = 3.15\% \\ \text{gegeben } \dots \underline{3.15\%} \\ \text{Fehler } \dots \underline{0.00\%} \end{array}$$

Die Genauigkeit ist bei dieser Arbeitsweise wesentlich größer als die eingangs aus der Kurve abgeleitete. Das hat seinen Grund darin, daß der eigentliche „Umschlagspunkt“ sich gut zwischen das Sinken und Steigen der Schlieren eingrenzen läßt.

Die Anwendungsmöglichkeiten des Verfahrens sind natürlich begrenzt. Immerhin ist zu vermuten, daß es bei der Untersuchung flüssiger binärer Gemische, seien es nun Lösungen von Salzen oder dergleichen oder binärer Systeme organischer Stoffe, z. B. Lösungsmittel-Gemische, oft mit Vorteil angewendet werden kann, zumal die Genauigkeit gleich der normalen quantitativen Analyse ist.

253. K. A. Kozeschkow: Über die Einwirkung von metallischem Zinn auf Methylenhalogenide.

[Aus d. Laborat. für organ. Chemie d. I. Universität Moskau.]

(Eingegangen am 11. Juni 1928.)

Es ist bereits eine ganze Reihe von Arbeiten der Einwirkung von metallischem Zinn auf monohalogenierte Radikale gewidmet worden. Schon 1859 hatte Cahours¹⁾ eine Methode zur Darstellung von gemischten metallorganischen Verbindungen mittels Einwirkung von Methyljodid auf Stanniol bekannt gegeben. Nach dieser Methode wurden die Verbindungen vom Typus R_2SnHal_2 und R_3SnHal dargestellt. Später benutzte Grüttner²⁾ mit Erfolg die entsprechenden Bromide und kam zu denselben Ergebnissen.

Was aber die Methylenhalogenide betrifft, so sind hier folgende Untersuchungen zu erwähnen: Sakurai³⁾ und später Thomas⁴⁾ versetzten Methyljodid mit Quecksilber und stellten hierbei $CH_2J.HgJ$, $CH_2(HgJ)_2$ und $CH(HgJ)_3$ dar. Die Einwirkung von Magnesium auf Methyljodid und Methylbromid in Äther-Lösung wurde von Emschwiler⁵⁾ studiert. Er wies hierbei die Bildung von $CH_2(MgJ)_2$ nach. Faillebin⁶⁾ behandelte Aluminium mit Methyljodid und Methylbromid in Äther-Lösung. Als Zwischenprodukt der Reaktion, welches er jedoch nicht isolierte, konstatierte er die Bildung von $CH_2:AlBr$; in diesem ist die Doppelbindung zwischen Kohlenstoff und Aluminium bemerkenswert. Thomas⁷⁾ führte dieselbe Reaktion (nur mit Methyljodid) in Abwesenheit von Lösungsmitteln durch, doch wurden von ihm die Reaktionsprodukte nicht ausgeschieden.

Es schien mir von Interesse, die Einwirkung von Zinn auf Methylenhalogenide, zuerst in Abwesenheit von Lösungsmitteln, zu studieren. Man konnte im voraus annehmen, daß die Reaktion, wenigstens beim Methylchlorid und Methylbromid, ziemlich langsam verlaufen würde. Aus diesem Grunde arbeitete ich bei erhöhter Temperatur in zugeschmolzenen Röhren (Sdp. von Methylchlorid 42°, von Methylbromid

1) A. **114**, 127 [1859]. 2) B. **50**, 1551 [1917].

3) Journ. chem. Soc. London **37**, 658 [1880], **39**, 485 [1881].

4) Compt. rend. Acad. Sciences **132**, 1118 [1901].

5) Compt. rend. Acad. Sciences **185**, 665 [1926].

6) Compt. rend. Acad. Sciences **174**, 112 [1922].

7) Compt. rend. Acad. Sciences **174**, 464 [1922].