

Methylenchlorid und Zinn.

5.95 g ($\frac{1}{20}$ Atom) Zinnspäne (gereinigt wie oben erwähnt) werden im zugeschmolzenen Rohr mit 6.38 g ($\frac{3}{2} \cdot \frac{1}{20}$ Mol.) Methylenchlorid (Kahlbaum) 120 Stdn. erhitzt, und zwar 80 Stdn. auf 185–190° und 40 Stdn. auf 215–220°. Trotz dieser langen Dauer des Erhitzens tritt die Hauptmenge des Zinns nicht in Reaktion. Der Inhalt des Rohrs besteht, neben dem unverändert gebliebenen Zinn, aus einer kleinen Menge Kohle; im Petroläther-Auszug kann man etwas Substanz, die an der Luft raucht, konstatieren. Sie schmilzt bei 42–43°. Nach Pfeiffer¹³⁾ ist der Schmelzpunkt des Methylzinntrichlorids aus Methylstannonsäure 43°.

Die analog wie beim Methylzinntribromid durchgeführte Halogen-Bestimmung ergab:
0.1114 g Sbst.: 13.86 ccm $\frac{1}{10}$ -n. AgNO₃. — 0.1223 g Sbst.: 15.18 ccm $\frac{1}{10}$ -n. AgNO₃.
CH₃SnCl₃. Ber. Cl 44.32. Gef. Cl 44.12, 44.01.

Beim Öffnen des Rohrs entwich eine kleine Menge Chlorwasserstoff.

Methylenjodid und Zinn.

4.76 g ($\frac{1}{25}$ Atom) gereinigte Zinnspäne und 16.08 g ($\frac{3}{2} \cdot \frac{1}{25}$ Mol.) im Vakuum frisch destilliertes Methylenjodid (Kahlbaum) wurden in ein Rohr eingeschmolzen und 26 Stdn. auf 170–180° erhitzt. Der Inhalt des Rohres wurde mit Petroläther versetzt. Er bestand aus einer geringen Menge Zinn und Kohle, die auf dem Filter blieben. Das Filtrat war rötlich gefärbt. Es enthielt etwas freies Jod und ungefähr 12.5 g einer Substanz, die, aus Benzol umgelöst, gut ausgebildete, rote Krystalle von Schmp. 143° darstellte.

Halogen-Bestimmung nach Volhard: 0.1911 g Sbst.: 12.19 ccm $\frac{1}{10}$ -n. AgNO₃. — 0.2007 g Sbst.: 12.83 ccm $\frac{1}{10}$ -n. AgNO₃.

SnJ₄. Ber. J 81.14. Gef. J 80.96, 81.04.

Hier ist also Zinntetrajodid das Hauptprodukt der Reaktion.

Es ist möglich, daß die Reaktion zwischen anderen Dihalogeniden und Zinn ebenso verlaufen wird. Meinen Beobachtungen nach reagiert das Zinn mit den Methylenhalogeniden nicht nur in Abwesenheit von Lösungsmitteln, sondern auch in verschiedenen hochsiedenden Äthern bei deren Siedetemperatur. Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

Moskau, 5. Juni 1928.

254. Hans Rathsburg: Cerialze für die quantitative Analyse: Bestimmung von Antimon neben Arsen.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Rhein.-Westfäl. Sprengstoff-A.-G., Abt. Nürnberg.]
(Eingegangen am 23. Juni 1928.)

Vor einigen Jahren (1922) fanden wir, daß Cerialze mit Tetrazol-Derivaten schon bei Zimmer-Temperatur unter Gasentwicklung reagieren, ähnlich ihrem Verhalten gegenüber Aziden¹⁾. Zur Untersuchung gelangten damals Amino-tetrazol, Diazoamino-tetrazol, Azo-tetrazol-Salze, Hydrazo-tetrazol, Tetrazyl-hydrazin; einige davon lassen sich gasvolumetrisch bestimmen, worüber wir später berichten werden. Diese Reaktionen ver-

¹³⁾ B. 36, 3028 [1903]. ¹⁾ Sommer und Pincas, B. 48, 1963 [1915].

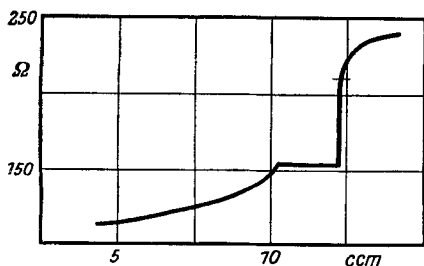
anlaßten uns, Cerisalze auch zu Titrationszwecken heranzuziehen, und zwar interessierte besonders die unmittelbare Bestimmung von Antimon neben Arsen, welche 1923 zuerst ausgeführt und 1927 elektrometrisch bearbeitet wurde.

Die Bestimmung von Antimon neben Arsen geschieht bisher entweder nach Abdestillieren des Arsentrichlorids oder nach Zintl und Wattenberg²⁾ durch Titration mit Kaliumbromat nach Reduktion mit Titanochlorid bzw. mit Titanochlorid allein. Im Folgenden beschreiben wir eine Methode, welche die unmittelbare Bestimmung von Antimon neben Arsen in der zumeist vorliegenden dreiwertigen Form bei Zimmer-Temperatur gestattet. Die Methode beruht auf der Oxydation dreiwertiger Antimon- bzw. Arsen-Lösungen durch Cerisalze. Wir bevorzugten dabei Cerisulfat, weil von dem verwendeten Ceri-ammonium-nitrat bei der Titration wechselnde Mengen verbraucht wurden. Wie aus den angeführten Beleganalysen hervorgeht, kann die Bestimmung in verschiedener Weise ausgeführt werden.

Bei der zunächst vorzunehmenden Antimon-Bestimmung wird der Endpunkt der Oxydation der dreiwertigen Antimon-Ionen entweder durch Farbumschlag geeigneter Indicatoren (Methylenblau, Kongorot, Methylorange, Methylrot) oder durch einen Knick in der Titrationskurve bei der elektrometrischen Bestimmung angezeigt. Diese wurde in bekannter Weise³⁾ unter Zuhilfenahme einer Hg/HgSO₄ - 2-n. H₂SO₄-Elektrode ausgeführt.

Die Bestimmung des Arsens erfolgt in derselben Einwaage wie diejenige des Antimons, und zwar entweder durch Weitertitrieren mit Kaliumbromat-Lösung, nachdem die Antimon-Ionen durch Cerisalz bis zur Indication durch Farbstoffe bestimmt wurden, oder durch Titration mit Cerisalz-Lösung bis zum Auftreten des Potentialsprungs. Mit letzterem bestätigten wir Versuchsergebnisse von Atanasiu und Stefanescu⁴⁾, wie sie uns erst kurz vor Drucklegung vorliegender Arbeit bekannt wurden.

Im einzelnen arbeiteten wir wie folgt: Von antimon-reichen Legierungen, wie z. B. Handels-Antimon, verwandten wir 0.1 g als aliquoten Teil einer größeren Einwaage. Von antimon-armen Legierungen, wie z. B. Antimon-Blei, kamen in entsprechender Weise 0.4 g in Anwendung. Die Konzentration der Cerisalz-Lösung betrug für antimon-reiche Legierungen $n/20$, für antimon-arme Produkte $n/100$. Die Titerstellung der Lösung geschah bei der Indicator-Methode mit eingestellter Brechweinstein-Lösung, bei der elektrometrischen Methode durch Festlegen der Titrationskurve mit Mohrschem Salz; dessen Wirkungswert wurde wiederum elektrometrisch mit Kaliumpermanganat ermittelt. Zur Vermeidung einer Hydrolyse der Antimon-Lösungen bedienten wir uns 15-proz. Salzsäure.



Der die Oxydation der 3-wertigen Antimon-Ionen anzeigende Knick in der Titrationskurve neben dem deutlichen Potential-sprung, veranlaßt durch die vollständige Oxydation der 3-wertigen Arsen-Ionen, ist in der nebenstehenden Skizze festgehalten.

²⁾ B. 56, 472 [1923].

³⁾ vergl. E. Müller, Die elektrometrische Maßanalyse, 1926.

⁴⁾ B. 61, 1343 [1928].

Beleganalysen.

0.0635 g Sb (als Brechweinstein) verbr. 10.5 ccm (Methylrot), 10.4 ccm n_{10} -Ce(SO₄)₂ (elektrometr.). Ber. 10.4 ccm.

0.0176 g As (als As₂O₃) verbr. 4.70 ccm n_{10} -KBrO₃ (Methylorange), 4.69 ccm n_{10} -Ce(SO₄)₂ (elektrometr.). Ber. 4.69 ccm.

0.0118 g Sb (als Brechweinstein) + 0.0176 g As (als As₂O₃) verbr. für Sb 1.94 ccm (Methylrot), 1.95 ccm n_{10} -Ce(SO₄)₂ (elektrometr.), ber. 1.94 ccm, verbr. für As 4.75 ccm n_{10} -KBrO₃ (Methylorange), 4.81 ccm n_{10} -Ce(SO₄)₂ (elektrometr.), ber. 4.69 ccm.

0.0915 g Sb (als Metall 99.9%) verbr. 15.01 ccm n_{10} -Ce(SO₄)₂ (elektrometr.). Ber. 15.03 ccm.

Handels-Antimon: Gef. 94.50% (Methylrot), 94.66% Sb (elektrometr.). 1.37% (destill., gewogen Mg₂As₂O₇), 1.38% As (elektrometr.).

Antimon-Blei-Legierungen: Gef. 2.62% (KBrO₃-Methylorange), 2.55% Sb, 0.30% As [Ce(SO₄)₂, elektrometr.] (vergl. die graphische Darstellung).

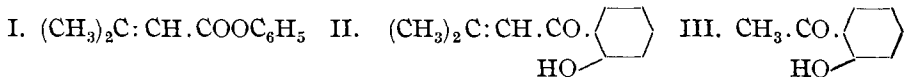
An der Durchführung der Versuche beteiligten sich die HHrn. H. Neuhäuser, H. Stadler und A. Scheuerer.

255. Siegfried Skraup: Zur Überhitzung des β,β -Dimethyl-acrylsäure-phenylesters.

[Aus d. Chem. Inst. d. Univ. Würzburg.]

(Eingegangen am 27. Juni 1928.)

Bei der Überhitzung des Dimethyl-acrylsäure-phenylesters (I) hatten Skraup und Beng¹⁾ ein Isomeres vom Schmp. 88° erhalten, das sie auf Grund seiner Eigenschaften, insbesondere seiner Spaltung mit alkoholischer Kalilauge in *o*-Oxy-acetophenon (III) und Aceton, als *o*-[β,β -Dimethyl-acroyl]-phenol (II) auffaßten. Diesen Angaben tritt nun Auwers²⁾ in einer Fassung entgegen, die mich zu folgender Feststellung zwingt:



In zwei völlig unabhängig von einander durchgeführten Versuchsreihen³⁾ wurde das bestrittene Produkt neuerdings anstandslos wieder erhalten, und ich lasse eine Probe davon Hrn. Auwers zugehen, um einen Rest für etwaige weitere Interessenten zurückzuhalten. Die Angaben über die Eigenschaften der Verbindung haben sich im wesentlichen bestätigt, sie wurden noch etwas ergänzt, speziell durch einen Nachweis für den fast fehlenden Phenol-Charakter⁴⁾ des Präparates durch Kupplung mit Diazosulfanilsäure. Will Auwers für das erhaltene Produkt eine andere Konstitution annehmen, so muß ich deren Namhaftmachung und Beweis ihm überlassen.

Warum dem Genannten die Darstellung nach unserer Vorschrift nicht gelungen ist, darüber kann ich nur die Vermutung hegen, daß der in Ab-

¹⁾ B. **60**, 942 [1927]. ²⁾ B. **61**, 416 [1928].

³⁾ Ich verdanke ihre Durchführung den HHrn. Dr. K. Steinruck und cand. chem. A. Sippel.

⁴⁾ vergl. dazu außer der früher zitierten Literatur das Verhalten des Pentamethylphenols, Dimroth und Mitarbeiter, B. **50**, 1534 [1917].