

93. G. S. Deshmukh: Oxydimetrische Bestimmung von Vanadin (IV) mit alkalischer Jodlösung

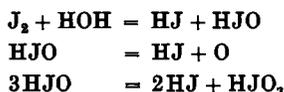
[Aus Banaras Hindu University, Chemistry Department, Banaras (Indien)]

(Eingegangen am 4. Januar 1955)

Ein neues titrimetrisches Verfahren zur oxydimetrischen Bestimmung von Vanadin mit alkalischer Jodlösung in Gegenwart eines Borax-Borsäure-Puffers wird beschrieben. Das überschüssige Jod wird mit Arseniger Säure zurücktitriert. Das einfach und rasch durchzuführende Verfahren gibt genaue und reproduzierbare Ergebnisse, die mit den nach den klassischen Methoden erhaltenen gut übereinstimmen.

Nach den meisten bekannten Methoden zur Bestimmung des Vanadins wird das Ion VO^{2+} des vierwertigen Vanadins durch starke Oxydationsmittel in den fünfwertigen Zustand übergeführt und der Überschuß des Oxydants unter Verwendung von Redox-Indikatoren potentiometrisch oder visuell zurücktitriert. Auf diese Weise konnte Vanadin sowohl in reinen Verbindungen als auch mit Begleitstoffen bestimmt werden¹⁾. Unter den verschiedenen zur Umwandlung von V^{IV} in V^{V} benützten Oxydationsmitteln befand sich nie das Jod, vermutlich, weil das vierwertige Vanadin in saurer Lösung kein Jod verbraucht. Obwohl die oxydierende Wirkung des Jods in alkalischem Medium bei einer Reihe von Redoxprozessen benützt wird²⁾, war nichts über seine Anwendung zur Oxydation von V^{IV} in Erfahrung zu bringen.

Da das VO^{2+} -Ion nur im sauren Gebiet beständig ist und im alkalischen schon durch den Sauerstoff der Luft leicht oxydiert wird, ist es unumgänglich, die Luft vollkommen fernzuhalten, wenn die durch ein zugesetztes Oxydationsmittel bewirkte Umwandlung von V^{IV} in V^{V} in alkalischer Lösung gemessen werden soll³⁾. Die Durchführung der Oxydation im stark alkalischen Gebiet, etwa unter Verwendung von Natrium- oder Kaliumhydroxyd, ist nicht möglich, da in starkem Alkali folgende Reaktionen eintreten:



Dieser Reaktionsmechanismus fand in der Oxydation von einwertigem Thallium und vierwertigem Uran durch Jod in Gegenwart von Kalium- oder Natriumhydroxyd praktische Anwendung⁴⁾. Im Falle des Thalliums wurde im Filtrat von dem gefällten $\text{Tl}(\text{OH})_3$ das nicht umgesetzte Jod durch Ansäuern des Jodid-Jodat-Gemisches freigemacht.

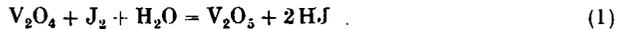
¹⁾ N. H. Furman, J. Amer. chem. Soc. 50, 1675 [1928]; H. H. Willard u. P. Young, Ind. Engng. Chem. 20, 972 [1928]; E. H. Swift u. R. W. Hoeppe, J. Amer. chem. Soc. 51, 1366 [1929]; R. E. Oesper, Newer Methods of Volumetric Chemical Analysis (Chapman & Hall, London, 1938), S. 171–175.

²⁾ H. E. Williams, Cynogen Compounds (Edward Arnold & Co., 1948), S. 393.

³⁾ C. del Fresno u. L. Valdes, Z. anorg. allg. Chem. 183, 251 [1929].

⁴⁾ G. S. Deshmukh, Z. analyt. Chem., im Druck; G. S. Deshmukh u. M. K. Joshi, Bull. chem. Soc. Japan, im Druck.

Beim vierwertigen Vanadin ist dieses Vorgehen nicht möglich, da das fünfwertige Vanadin in starker alkalischer Jodlösung nicht ausfällt und infolgedessen vom Jodid-Jodat-Gemisch nicht getrennt werden kann. Unter diesen Bedingungen führt jeder Versuch, das Jod aus dem letzteren in Freiheit zu setzen, zur Reduktion von V^V zu V^{IV}, und der Rücktitrationswert entspricht dem bei der Leertitration verbrauchten Betrag. Diese Schwierigkeit kann nur durch die Verwendung milden Alkalis wie Natriumcarbonat oder -hydrogencarbonat oder eines passenden Puffers begegnet werden, damit das Jod nach Gl. (1) reagiert:



Arbeitet man nach dieser in der jodometrischen Analyse allgemein benutzten Grundgleichung⁵⁾ unter entsprechender Kontrolle des p_{H} -Wertes, so hat man keine nachträgliche Reduktion von V^V zu befürchten und kann das nicht verbrauchte Jod mit Natriumarsenit, das zugleich als Urtitrierlösung hergestellt werden kann, zurücktitrieren. Wie frühere Untersuchungen ergaben, ist es vorteilhaft, an Stelle von Natriumcarbonat oder -hydrogencarbonat Borax-Borsäure-Puffer zur Einstellung des passenden Bereichs zwischen $p_{\text{H}}4$ und $p_{\text{H}}10$ zur jodometrischen Titration mit Natriumarsenit zu verwenden⁶⁾.

Wie die Tafel zeigt, stimmen die unter den geschilderten Bedingungen erhaltenen Werte gut überein mit denjenigen, die nach dem klassischen Permanganat-Verfahren erhalten wurden.

Aufrichtigen Dank schuldet der Verfasser Hrn. Prof. S. S. Joshi für sein Entgegenkommen und dem National Institute of Sciences of India für die Zuerkennung einer Research Fellowship.

Beschreibung der Versuche

Zur Herstellung von Lösungen verschiedenen Gehalts wurde Mercks Vanadylsulfat benützt. Oder man löste reinstes V₂O₅ in Natriumcarbonat p.a., säuerte mit reiner Schwefelsäure an und reduzierte wie üblich⁷⁾ mit Schwefeldioxyd zur vierwertigen Form. Der Vanadinegehalt wurde sowohl nach der Permanganat-Methode als auch mit Cer(IV)-sulfat bestimmt. In einem Erlenmeyer-Kolben wurde zu einem aliquoten Teil der Lösung ein gemessener Überschuß von Jod-Jodkalium-Lösung zugefügt und die Luft im Kolben durch Stickstoff verdrängt. Durch Zugabe von Borax-Borsäure-Puffer wurde das Gemisch auf einen p_{H} -Wert von 9–10 gebracht. Der Puffer enthielt 8 bzw. 4 g der beiden Stoffe in 100 ccm Wasser⁸⁾. Das Gemisch wurde umgeschüttelt und 10–15 Min. stehen gelassen. Das nicht umgesetzte Jod titrierte man mit Natriumarsenitlösung mit Stärke als Indikator⁸⁾. Eine Leertitration der Jodlösung wurde ebenso in Gegenwart des gleichen Puffers durchgeführt. Die Differenz der beiden Titrationswerte entsprach der bei der Oxydation von V^{IV} zu V^V verbrauchten Jodmenge. Das eingesetzte Vanadin wurde nach Gl. (1) berechnet. Aus dieser folgt $2V = 2J$, oder 1 ccm n As₂O₃ = 0.05095 g V. Die Ergebnisse in einem ziemlich weiten Konzentrationsbereich an Vanadin zeigt die Tafel.

⁵⁾ A. I. Vogel, A text book of quantitative inorganic analysis (Longmans Green & Co., London 1945), S. 402.

⁶⁾ G. S. Deshmukh u. B. R. Sant, Analyst 77, 272 [1952].

⁷⁾ A. I. Vogel, A text book of quantitative inorganic analysis (Longmans Green & Co., London 1945), S. 396.

⁸⁾ R. M. Chapin, J. Amer. chem. Soc. 41, 351 [1919].

Vergleich der durch Oxydation mit alkalischer Jodlösung erhaltenen Werte mit den Ergebnissen des Permanganat-Verfahrens

Normalität der Jodlösung: 0.06820 n, der Natriumarsenitlösung: 0.1 n

Ver- such Nr.	Vorgelegte VO ²⁺ -Lösg. in ccm	Eingesetzte Jodlösung in ccm	As ₂ O ₃ = J ₂ umgesetzte ccm 0.1 n Lösg.	Gef. V in g		Differenz
				mit KMnO ₄	mit As ₂ O ₃	
1.	10.0	25.0	7.6	0.03882	0.03873	-0.0009
2.	20.0	50.0	15.2	0.07755	0.07743	-0.0012
3.	30.0	50.0	22.8	0.1164	0.1161	-0.0003
4.	40.0	75.0	30.55	0.1552	0.1556	+0.0004
5.	60.0	125.0	45.7	0.2325	0.2328	+0.0003
6.	10.0	25.0	5.15	0.02612	0.02623	+0.0001
7.	20.0	50.0	10.3	0.05224	0.05247	+0.0002
8.	10.0	25.0	2.35	0.01205	0.01198	-0.0007
9.	20.0	50.0	4.8	0.02410	0.02412	+0.00002
10.	10.0	20.0	3.9	0.01993	0.01986	-0.0007
11.	10.0	30.0	3.9	0.01993	0.01986	-0.0007

94. Karl Freudenberg und Herbert Schlüter: Weitere Zwischenprodukte der Ligninbildung

[Aus dem Chemischen Institut der Universität und dem Forschungsinstitut für die Chemie des Holzes und der Polysaccharide Heidelberg]

(Eingegangen am 27. Januar 1955)

Bei der enzymatischen Dehydrierung des Coniferylalkohols bilden sich zunächst sekundäre Bausteine des Lignins. Außer dem früher beschriebenen Dehydro-diconiferylalkohol (I) und dem DL-Pinoresinol (II) wurde jetzt der Guajacylglycerin- β -coniferyläther (α -[4-Oxy-3-methoxy-phenyl]-glycerin- β -[2-methoxy-4-(γ -oxy-propenyl)-phenyl]-äther) (III)* und der Coniferylaldehyd (IV) gefunden. Aus dem Gemisch dieser Substanzen mit weiterem Coniferylalkohol bildet sich bei fortgesetzter Dehydrierung Lignin. Andere dimere Zwischenprodukte scheinen nicht aufzutreten. Die Reaktionen des Lignins, insbesondere die Bisulfitreaktion, lassen sich mit Hilfe dieser sekundären Bausteine erklären.

Die Redoxase des Speisechampignons verwandelt den Coniferylalkohol in sehr verdünnter wäßriger Lösung über verschiedene Zwischenprodukte hinweg in ein wasserstoffärmeres unlösliches Lignin, das dem der Coniferen sehr ähnlich ist. Zuerst wurde der kristallisierte Dehydro-diconiferylalkohol (I) aufgefunden und in seiner Konstitution aufgeklärt¹). Ihm folgte das ebenfalls kristallisierte DL-Pinoresinol (II)²), dessen Konstitution durch Abbau und

*) Wie aus dem oben in Klammern beigefügten systematischen Namen ersichtlich ist, gebrauchen wir der Einfachheit halber in dieser und in der nachstehenden Arbeit den Namen „Guajacyl“ immer für den 4-Oxy-3-methoxy-phenyl-Rest, den Namen „Coniferyl“ für den 2-Methoxy-4-[γ -oxy-propenyl]-phenyl-Rest.

¹) K. Freudenberg u. H. H. Hübner, Chem. Ber. 85, 1181 [1952].

²) K. Freudenberg u. D. Rasenack, Chem. Ber. 86, 755 [1953]. Der Schmelzpunkt des DL-Pinoresinols ist höher als damals angegeben, nämlich 158°.