

## Zur analytischen Anwendung von Jodtrichlorid zur Oxydation und von Natriumformiat zur Reduktion.

Von Dr. ERWIN BIRK.

Institut für anorganische Chemie, Technische Hochschule Hannover.

(Eingeg. 9. Juni 1928.)

1. Gelegentlich einer Arbeit über Dichtemessungen<sup>1)</sup> an Jodchloriden konnten die Eigenschaften des reinen Jodtrichlorids näher untersucht werden, und es zeigte sich, daß in einer Lösung von Jodtrichlorid in konzentrierter Salzsäure oder auch in Wasser ein vielseitiges, außerordentlich brauchbares und bequemes Oxydationsmittel vorliegt. So wurde es unter anderem zur Auflösung von Gold<sup>2)</sup> und Uranchloriden<sup>3)</sup> für kalorimetrische Messungen benutzt.

Besonders geeignet ist eine etwa 20%ige Auflösung von Jodtrichlorid in konzentrierter Salzsäure für analytische Oxydationen. Eine derartige Lösung kann beliebige Zeit in einer Glasstöpselflasche aufbewahrt werden. Sowohl feinverteilter (kolloidaler) Schwefel, der etwa nach einer Schwefelwasserstofffällung im Filtrat verbleibt, wie auch Schwefel, der sich bei einem mißglückten Lunge-Aufschluß abgeschieden hat, wird in kurzer Zeit durch die Jodtrichloridlösung oxydiert. Die hierbei entstehende Jodsäure kann im Bedarfsfalle durch nachfolgendes Abrauchen mit Salzsäure zerstört werden. Zur Oxydation genügt meistens etwa 1 ccm der Lösung und Erwärmen der Mischung auf dem Wasserbad.

Zur Darstellung von Jodtrichlorid<sup>3)</sup> wird reines Jod mit Chlorgas bei  $-79^{\circ}$  (Kohlensäureschnee und Alkohol) zur Reaktion gebracht, bis etwas verflüssigtes Chlor in Form von gelben Tröpfchen zu erkennen ist. Zur Erzielung einer vollständigen Umsetzung zwischen Jod und Chlor zu Jodtrichlorid verbleibt das Gefäß noch für einige Stunden in der Kältemischung, dann läßt man das überschüssige Chlor verdunsten. Man erhält so.

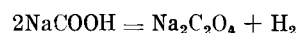
<sup>1)</sup> E. Birk, Ztschr. anorgan. allg. Chem. **172**, 395 [1928].

<sup>2)</sup> Hierüber wird von W. Biltz, W. Fischer u. Feudius demnächst berichtet werden.

<sup>3)</sup> V. Thomas u. P. Depuis, Compt. rend. Acad. Sciences **143**, 282 [1906].

eine quantitative Ausbeute von rein gelbem, festem Jodtrichlorid, aus 10 g Jod also 18,4 g Jodtrichlorid, die man zweckmäßig sofort in etwa 100 ccm konzentrierter Salzsäure auflöst. Zur Vernichtung von Jodtrichloridresten verwendet man Natronlauge.

2. Für Reduktionen im Schmelzfluß bei bequemen Temperaturen ist Natriumformiat besonders geeignet. Die in der Technik ausgenutzte Umsetzung des Natriumformiats zu Natriumoxalat:



liefert bei etwa  $350^{\circ}$ – $400^{\circ}$  große Mengen von elementarem Wasserstoff in statu nascendi, der bei der verhältnismäßig hohen Temperatur ganz energische Reduktionswirkungen ausüben kann. Die Reduktion tritt übrigens schon bei wesentlich niedrigerer Temperatur, wenn auch in schlechter Ausbeute an Oxalat, ein, so daß man z. B. äußerst leicht in einem Reagensglas das sonst vollkommen unlösliche wasserfreie Chromchlorid durch Erhitzen mit Natriumformiat aufschließen kann. Man erhält dann nach Zugabe von Wasser eine tiefgrüne Lösung von Chromformiat und Chlorid. Die Verallgemeinerung dieser Reaktion liegt sehr nahe.

Besonders geeignet ist Natriumformiat für einen schnellen und schönen Wolfram-Nachweis im Maßstabe der Lötrohranalyse. Das Wolframpräparat oder -erz wird in einem Plattner-Platinlöffelchen mit Lithiumcarbonat und Natriumformiat geschmolzen. (Liegt ein schwer angreifbares Erz vor, so schließt man zunächst mit Lithiumcarbonat allein auf.) In der Schmelze wird das entstandene Lithiumwolframat durch das Natriumformiat zu der sehr schwer aufschließbaren, tiefblauen Lithium-wolfram-bronze reduziert. Nach Auflösen und Abschlämmen des Löffelinhalt hinterbleiben die prächtig blaugefärbten Flitter der Bronze, die besonders unter dem Mikroskop unverkennbar sind. [A. 105.]

## VERSAMMLUNGSBERICHTE

### Stuttgarter Chemische Gesellschaft.

Sitzung am Freitag, den 25. Mai 1928, 8 Uhr abends, im Laboratorium für anorganische Chemie, Schellingstr. 26.

Kurt Brass, Reutlingen: „Aufnahme von Leukofarbstoffen durch Cellulose.“

Die großen Schwierigkeiten, welche sich dem Arbeiten mit diesen empfindlichen Stoffen entgegenstellen, mußten zunächst in apparativer Hinsicht überwunden werden. Es konnten daraufhin alle Versuche unter Stickstoff ausgeführt werden. Vorversuche mit den Zinkkalkküpen von Indigo und Thioindigo ergaben, daß Calciumhydroxyd von Cellulose reversibel und vollkommen unabhängig von Indigoweiß oder von Thioindigoweiß gelöst wird. Sie führten weiter zu dem Schluß, daß auch in den Hydrosulfatküpen die Art der Aufnahme der Leukofarbstoffe nicht beeinflusst wird durch das Alkali und auch nicht durch die vorhandenen Salze. Es ist, als ob die Leukofarbstoffe allein in der Küpenlösung vorhanden wären.

In den Reihenversuchen mit einer Anzahl von Küpenfarbstoffen und stets gleichbleibenden Konzentrationen an Calciumhydroxyd bzw. Natriumhydroxyd und Hyposulfit stellte sich dann heraus, daß sich die Leukofarbstoffe zwischen Cellulose und Küpe nach dem Henryschen Gesetz verteilen. Die konstanten Teilungskoeffizienten sind sehr verschieden groß; für native Cellulose-Hydrosulfatküpe betragen sie z. B. für Indigo 9,

für Indanthren 227 usw. Hohe Teilungskoeffizienten führen zu „schwer abziehbaren“ Färbungen. Bei Indigo macht sich der zerstörende Einfluß von Hydroperoxyd geltend.

A. Simon, Stuttgart: „Über Lithiumhalogenid-Methylamine.“

Kondensiert man bei  $-80^{\circ}$  im hochevakuierten Tensiediometer über völlig reinen, trockenen, luftfreien, vorher mit Ammoniak aufgelockerten Lithiumhalogeniden Mono-, Di- und Trimethylamin, so entstehen weiße, voluminöse Salze von komplexen Lithiumhalogenid-Methylaminen. Und zwar bildet das Lithiumchlorid mit Monomethylamin maximal eine 4er-, mit Dimethylamin maximal eine 3er- und mit Trimethylamin maximal eine 2er-Verbindung, während beim LiBr mit Monomethylamin eine 5er-, beim Dimethylamin ebenfalls eine 5er- und mit Trimethylamin eine 2er-Verbindung maximal realisierbar ist. Beim Jodid lassen sich entsprechend eine 3,5er mit Monomethylamin, eine 3er mit Di- und eine 2er mit Trimethylamin maximal herstellen. — Durch systematischen, isobaren Abbau bei 14 mm Vergleichsgleichgewichtsdruck wurden, von diesen Maximalverbindungen ausgehend, sämtliche stabilen Zwischenprodukte aufgesucht und ihre Existenzgebiete festgelegt. — Vergleicht man die dabei erhaltenen komplexen Verbindungen bei gleichem Amin, aber verschiedenem Lithiumhalogenid, so sieht man, daß die Anlagerungsfähigkeit desamins je beim Bromid ein Maximum erreicht. Im allgemeinen steigt die Zersetzungstemperatur bei gleicher Molzahl Amin vom Chlorid über Bromid zum Jodid. Beim Vergleich der verschiedenen

komplexen Verbindungen bei gleichem Halogenid mit verschiedenen Aminen ergibt sich zwar, daß die Anlagerungsfähigkeit beim Bromid wieder ein Maximum aufweist, daß sie aber vom Mono- zum Trimethylamin abnimmt. Auch die Größe der angelagerten Komponente scheint sich in einer Abnahme der Anlagerungsfähigkeit auszuwirken. Beim Triamin macht sich die Größe des Addenden schon stark nivellierend bemerkbar, denn hier resultieren bei allen drei Lithiumhalogeniden maximal nur noch 2er-Verbindungen. — Die Zersetzungstemperaturen sind bei gleicher Molzahl beim Triamin am niedrigsten und steigen im allgemeinen über das Di- zum Monomethylamin, wie denn auch aus den berechneten Bildungswärmen wie aus den Valenzisobaren und den dort auftretenden Diskontinuitäten folgt, daß die Komplexe mit niedriger Molzahl am beständigsten bzw. die Methylamine teilweise in verschiedenen Koordinationsschalen angelagert sind.

An der Diskussion beteiligten sich die Herren Grube und Simon. — Nachsitzung im Dierlamm.

## VEREINE UND VERSAMLUNGEN

**Der zehnte Vertretertag des Deutschen Akademischen Assistentenverbandes** findet am 29., 30. und 31. Juli in Breslau statt.

### British Association for the Advancement of Science

Die British Association for the Advancement of Science hält ihre diesjährige Tagung vom 5. bis 12. September in Glasgow ab. Den Vorsitz führt Sir William Bragg, der in seiner Eröffnungsrede über die *Moderne Entwicklung der Physik und ihre Beziehung zu nationalen Problemen* sprechen wird. Die Eröffnungsreden der Vorsitzenden der verschiedenen Abteilungen (Presidential Addresses) werden u. a. folgende Fragen behandeln: Reflektion der Elektronen durch die Materie; Photographie und Messung der Strahlung; alte Geographie im modernen Unterricht; das Wesen der Geschicklichkeit; Einfluß der Technik auf die Zivilisation (Sir William Ellis); steigende Rentabilität und wirtschaftlicher Fortschritt (Prof. Allyn Young). Die Abteilung für Erziehung und Unterricht wird u. a. einen Vortrag von Sir John Reith über Radio im Dienste der Erziehung bringen. Prof. G. F. Donnan wird das Mysterium des Lebens vom Standpunkt der physikalischen Chemie behandeln.

### Die Faraday Society

Die Faraday Society hält am 28. und 29. September unter Vorsitz von Prof. C. H. Desch in Cambridge eine Tagung über „*Homogene Katalyse*“ ab. Es sollen folgende vier Hauptthemen behandelt werden: 1. Unkatalysierte homogene Reaktionen und negative Katalyse; 2. Intermediäre Additionsverbindungen bei der homogenen Katalyse; 3. Neutralsalze und Aktivierung bei der homogenen Katalyse; 4. Ionisation als Faktor bei der homogenen Katalyse.

## RUNDSCHAU

**Neuordnung des landwirtschaftlichen Hochschulwesens in Bayern.** An die Stelle der bisherigen Landwirtschaftlichen Abteilung der Technischen Hochschule tritt die Landwirtschaftliche und Brautechnische Gesamtabteilung. Diese gliedert sich in zwei Abteilungen, die Landwirtschaftliche Abteilung der Technischen Hochschule München und die Hochschule für Landwirtschaft und Brauerei Weihenstephan — im Verband der Technischen Hochschule München —; die Hochschule Weihenstephan umfaßt zwei Unterabteilungen, die Landwirtschaftliche und die Brautechnische Abteilung. Das Kollegium der Gesamtabteilung wählt auf ein Jahr einen Abteilungsvorstand, der abwechselnd den Professoren der Landwirtschaftlichen Abteilung München und der Hochschule Weihenstephan zu entnehmen ist. Die Studierenden der Landwirtschaft können nach ihrer Wahl an der Technischen Hochschule München oder an der Hochschule Weihenstephan aufgenommen werden, die Studierenden der Brauerwissenschaften dagegen nur in Weihenstephan. Die in München oder Weihenstephan besuchten Vorlesungen und Übungen werden für die Zulassung zu den Prüfungen in München und Weihenstephan voll angerechnet. (62)

**75jähriges Bestehen der Deutschen Buchhändler-Lehranstalt in Leipzig.** Am 23. und 24. Juni 1928 wurde in Leipzig unter sehr starker Teilnahme auch der Regierung, Stadtverwaltung, Universität, Handelshochschule, Akademie usw. das 75jährige Bestehen der Deutschen Buchhändler-Lehranstalt gefeiert. Das Wirtschaftsministerium, die Stadt Leipzig, der Verein Deutscher Buchdruckereibesitzer, Leipzig und Kreisverband Sachsen, und andere Organisationen machten namhafte Stiftungen, und Freunde und ehemalige Schüler der Anstalt schlossen sich an zur Errichtung einer

### Hermann-Degener-Stiftung

zu Ehren des seit siebzehn Jahren und in schwersten Zeiten die Anstalt erfolgreich führenden Vorsitzenden, Verlagsbuchhändlers Degener, Berlin-Leipzig.

Studiendirektor Prof. Dr. Frenzel wurde vom Wirtschaftsministerium zum Oberstudiendirektor und der stellvertretende Direktor, Studienrat Korselt, zum Studiendirektor ernannt. Mehr als zehntausend deutsche Buchhändler, unter ihnen führende Persönlichkeiten, wie Geheimrat Dr. Siegmund und Dr. K. W. Hiersemann, sind im Laufe der 75 Jahre durch die Anstalt gegangen, die heute Weltruf genießt. (66)

## PERSONAL- UND HOCHSCHULNACHRICHTEN

Ernannt wurde: Geh. Studienrat Prof. Dr. F. C. G. Müller, Lichterfelde, in Anerkennung der hervorragenden Forschungsarbeit über die Eigenschaften des Eisens sowie über den Gang des hüttenmännischen Arbeitsverfahrens von der Technischen Hochschule Berlin zum Dr.-Ing. E. h.

Prof. Dr. W. Schmidt, Tübingen, hat einen Ruf als Nachfolger der durch die Emeritierung des o. Prof. Geh. Rat Oobbeke erledigte Professur für Mineralogie und Geologie an der Technischen Hochschule München erhalten.

Prof. Dr. A. Röhrig, Direktor der Chemischen Untersuchungsanstalt der Stadt Leipzig, trat am 1. Juli nach 25jähriger Tätigkeit nach Erreichung der Altersgrenze in den Ruhestand.

Dr. F. Skaupe hat sich an der philosophischen Fakultät der Universität Berlin für Physik habilitiert.

Gestorben sind: Chemiker Dr. J. Asch, Berlin, vor kurzem. — Prof. Dr. A. Böhm, Geologische Landesanstalt, Berlin, am 17. Juni. — Geh. Rat Dr. med. F. Renk, Dresden, Mitglied des Reichsgesundheitsrates, am 27. Juni im Alter von 78 Jahren. — Dr. L. Sambras, Vorstandsmitglied der „Union“ Fabrik chemischer Produkte, Stettin, am 29. Juni. — Dr. E. Schaal, Gründer und langjähriger Inhaber der Fa. Dr. Eugen Schaal, Chemische Fabrik und Lackfabrik, in Feuerbach am 23. Juni im Alter von 86 Jahren.

Ausland, Gestorben: Dr.-Ing. H. Fleißner, o. ö. Prof. für Chemische Technologie an der Montanistischen Hochschule Leoben, am 15. Juni im Alter von 47 Jahren. — Ing.-Chemiker K. Schwarz, Wien, am 5. Juni im Alter von 54 Jahren.

## NEUE BÜCHER

**Die aktive Kohle, ihre Herstellung und Verwendung.** Von Oskar Kausch. Verlag Wilhelm Knapp, Halle (Saale) 1928.

Geh. 21,50 M., geb. 23,50 M.

Auf die kürzlich erschienene Monographie „Das Kiesel säuregel und die Bleicherden“<sup>1)</sup> läßt Oskar Kausch jetzt eine weitere Zusammenstellung der Verfahren und Apparaturen zur Herstellung und Verwendung aktiver Kohlen folgen, die ebenso wie die früher erschienene Übersicht die gesamte wissenschaftliche und technische Literatur objektiv behandelt. Da das in den Prüfungsstellen des Reichspatentamts von den Referenten gesichtete und geordnete technische Literaturmaterial für die breite Öffentlichkeit im allgemeinen unzugänglich, im Chemischen Zentralblatt wieder nur knapp behandelt ist und schließlich nur die größeren industriellen Werke über eigene Literaturabteilungen und entsprechend sorgfältig geführte Karteien verfügen, so ist für den einzelnen Forscher oder Techniker die Gewinnung einer einigermaßen vollständigen Literaturübersicht technischer Veröffentlichungen nur mit großem Fleiß, Mühe und Ausdauer möglich. Es ist daher sehr zu begrüßen, daß der als Mitglied des Reichspatentamts bestens bekannte Verfasser seine Archive öffnet und Abschnitte daraus in Buchform herausgibt. Der Nutzen einer solchen Arbeit ist ein vielfacher: ein-

<sup>1)</sup> Vgl. Ztschr. angew. Chem. 40, 1336 [1927].