

## 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>2)</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 Maßstab 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 Löffelinhals 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 Bräss, 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 Zinkalkküpen 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 Hydrosulfitküpen 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-Hydrosulfitküpe 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 des Amins 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