

### Zusammenfassung.

Die Erforschung der Einwirkung des Aluminiumchlorids auf Verbindungen der aliphatischen und cyclischen Reihe brachte einige Tatsachen zutage, welche abgesehen von ihrem präparativ-synthetischen Wert, auch zu einer neuen Erkenntnis über die Wirkungsweise dieses Katalysators führten. In den vorstehenden Zeilen wurden die charakteristischen Umsetzungen kurz besprochen, um aus der Fülle der Erscheinungen die primäre Veränderung, welche das Aluminiumchlorid bei den Kohlenwasserstoffen bzw. dem Kohlenwasserstoffanteil der Moleküle hervorruft, herauszufinden und damit die Wirkungsweise dieses Katalysators besser zu verstehen. Diese primären Veränderungen dürften vor allem in einer Aktivierung der Wasserstoffatome zu erblicken sein, welche in einigen Fällen eine Lockerung sämtlicher Bindungen des Moleküls hervorrufen kann. Von einer physikalischen Erklärung dieser Aktivierung und Lockerung sehen wir vorläufig ab.

Die Lockerung der Bindungen äußert sich in Isomerisierungen der Kohlenstoffkette bis zur Einstellung von Gleichgewichten und in Wanderungen von Halogenatomen, die Aktivierung der Wasserstoffatome in Hydrierungen, Dehydrierungen, Spaltungen und Austauschreaktionen. Sämtliche Umsetzungen, welche durch Aluminiumchlorid hervorgerufen werden, lassen sich auf diese primären Veränderungen zurückführen. In der aromatischen Reihe treten, entsprechend der Wasserstoffarmut dieser Verbindungen, an Stelle der Hydrierungen und Dehydrierungen der aliphatischen Reihe meistens Kondensationen ein, doch zeugen einige Erscheinungen, wie die Schollsche Reaktion und die Anschütz'sche Synthese, ebenfalls für eine primäre Aktivierung der Wasserstoffatome.

Die Bildung von Molekülverbindungen ist eine nebensächliche Erscheinung. Sie wird immer von einer Abschwächung der katalytischen Wirksamkeit des Aluminiumchlorids begleitet. Durch eine absichtliche „Vergiftung“ des Aluminiumchlorids durch Stoffe, welche mit ihm Molekülverbindungen eingehen, können mitunter ganz neue Effekte hervorgerufen werden.

[A. 13.]

### Schrifttum.

- (1) G. Briegleb: Zwischenmolekulare Kräfte und Molekülstruktur S. 89ff. Stuttgart 1937. — (2) G. Kränlein: Aluminiumchlorid in der organischen Chemie. Berlin 1932; s. a. P. Kränlein, „Fortschritte der Friedel-Craftschen Reaktion u. ihre techn. Verwertung“, diese Ztschr. 51, 373 [1938]. — (3) V. Grignard u. Stratford, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 178, 2149 [1924]; Chem. Ztbl. 1924, II, 834; Bull. Soc. Chim. France [4] 35, 931 [1929]. — (4) C. D. Nenitzescu u. I. P. Cantuniari, Ber. dtsh. chem. Ges. 66, 1097 [1933]. — (5) C. D. Nenitzescu u. E. Cioranescu, ebenda 70, 277 [1937]. — (6) Universal Oil Products Co., Chem. Ztbl. 1938, I, 3996. — (7) C. W. Montgomery, McAteer u. N. W. Franke, J. Amer. chem. Soc. 59, 1768 [1937]. — (8) C. D. Nenitzescu u. A. Drăgan, Ber. dtsh. chem. Ges. 66, 1892 [1933]. — (9) G. Calingaert u. H. A. Beatty, J. Amer. chem. Soc. 58, 51 [1936]. — (10) Moldawsky, Kobylskaja u. Liwachitz, Chem. Ztbl. 1937, I, 2578. — (11) N. D. Zelinsky u. B. M. Turowa-Pollak, Ber. dtsh. chem. Ges. 58, 1292 [1925]. — (12) V. N. Ipatieff u. A. V. Grossé, Ind. Engng. Chem. 28, 461 [1936]. — (13) Franz Fischer, Ber. dtsh. chem. Ges. 71, A 64 [1938]. — (14) McAlfee, Ind. Engng. Chem. 7, 737 [1915]; Groggins, ebenda 23, 152 [1931]. — (15) Organ. Chem. Laborat. der T. H., Bukarest, unveröffentlicht. — (16) C. D. Nenitzescu u. C. N. Ionescu, Liebigs Ann. Chem. 491, 189 [1931]. — (17) C. D. Nenitzescu u. I. P. Cantuniari, Ber. dtsh. chem. Ges. 66, 1097 [1933]. — (18) V. N. Ipatieff u. A. V. Grossé, J. Amer. chem. Soc. 57, 2415 [1935]. — (19) C. D. Nenitzescu u. D. Isăcescu, Ber. dtsh. chem. Ges. 67, 1931 [1934]. — (20) S. Nametkin u. L. Abakumowskaja, ebenda 66, 358 [1933]. — (21) R. Anschütz, ebenda 17, 165, 2816 [1884]; Liebigs Ann. Chem. 285, 153, 299 [1886]; Schramm, Ber. dtsh. chem. Ges. 26, 1706 [1893]. — (22) C. D. Nenitzescu u. D. Isăcescu, ebenda 66, 1100 [1933]. — (23) vgl. E. Lippmann u. L. Keppich, ebenda 88, 3087 [1900]. — (24) Kenner, Polanyi u. Szego, Nature 185, 26 [1935]; Klit u. Langboth, ebenda S. 956; Z. physik. Chem. Abt. A. 176, 65 [1936]. — (25) Böseken, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 29, 86 [1910]; 30, 148 [1911]; 32, 191 [1913]; 38, 195 [1914]; 46, 458 [1926]. — (26) F. Fairbrother, J. chem. Soc. London 1937, 503. — (27) Olivier, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 38, 91 [1914]; 87, 205 [1918]; Chem. Ztbl. 1918, I, 11. — (28) A. Wohl u. E. Wertyporoch, Ber. dtsh. chem. Ges. 64, 1357 [1931]. — (29) C. D. Nenitzescu, D. Isăcescu u. C. N. Ionescu, Liebigs Ann. Chem. 491, 210 [1931]. — (30) I. I. Komlakoff, Bull. Soc. chim. France [3] 7, 576 [1892]; G. Darzens, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 150, 707 [1910]. — (31) H. Wieland u. L. Bettag, Ber. dtsh. chem. Ges. 55, 2246 [1922]. — (32) C. D. Nenitzescu u. E. Cioranescu, ebenda 69, 1820 [1936]. — (33) C. D. Nenitzescu u. I. Chicos, ebenda 66, 969 [1933]. — (34) C. D. Nenitzescu u. I. P. Cantuniari, ebenda 65, 807 [1932]. — (35) C. D. Nenitzescu u. I. Chicos, ebenda 68, 1584 [1935]. — (36) F. Unger, ebenda 65, 467 [1932]. — (37) C. D. Nenitzescu u. I. P. Cantuniari, ebenda 65, 1449 [1932]; Liebigs Ann. Chem. 510, 269 [1934]. — (38) H. Hopff, ebenda 64, 2739 [1931]; 65, 482 [1932]. — (39) H. Hopff, C. D. Nenitzescu, D. D. Isăcescu u. I. P. Cantuniari, ebenda 69, 2244 [1936]. — (40) S. Danilow u. E. Venus-Danilowa, ebenda 59, 377 [1926]. — (41) C. D. Nenitzescu u. I. Gavăt, Liebigs Ann. Chem. 519, 260 [1935]; Ber. dtsh. chem. Ges. 70, 18 83 [1937]. — (42) C. D. Nenitzescu u. V. Przemetsky, ebenda 69, 2 706 [1936]. — (43) C. D. Nenitzescu u. D. Curcăneanu, ebenda 70, 346 [1937].

### Analytisch-technische Untersuchungen

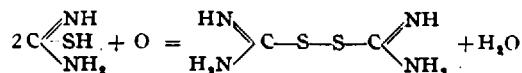
## Maßanalytische Bestimmungen mittels Sulfocarbamid

### 1. Die Titration des Chromates in Gegenwart sonst störender Elemente

Von Dozent Dr. C. MAHR und Dr. HERTHA OHLE, Chem. Institut der T. H. Karlsruhe

Eingeg. 24. Dezember 1938

Bei der Verwendung des Sulfocarbamids ( $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ , Thiobarnstoff) in der quantitativen Analyse<sup>1)</sup>) wurde unsere Aufmerksamkeit auf die leichte Oxydierbarkeit dieser Verbindung gelenkt. In saurer Lösung führt die Einwirkung von Oxydationsmitteln zum Disulfid, der Thiobarnstoff reagiert also hier in seiner tautomeren Imidform:



Definiert ist dieser Reaktionsablauf jedoch nur in stark saurer Lösung, denn nur die Salze des Disulfids sind beständig, nicht aber die freie Base. Deshalb treten in schwach saurer oder neutraler Lösung durch den Zerfall des Disulfids in Schwefel, Cyanamid und Sulfocarbamid unübersichtliche Nebenreaktionen auf.

<sup>1)</sup> C. Mahr, diese Ztschr. 50, 412 [1937]; C. Mahr u. H. Ohle, Z. analyt. Chem. 109, 1 [1937]; Z. anorg. allg. Chem. 284, 224 [1937].

Die Oxydation des Sulfocarbamids zum Disulfid wurde schon von Werner<sup>2)</sup> zur maßanalytischen Bestimmung des Sulfocarbamids mittels Jodlösung benutzt. Die Ergebnisse waren allerdings recht unbefriedigend, weil sich gegen Ende der Titration bereits das Gleichgewicht:  $2-\text{SH} + \text{J}_2 = -\text{SS}- + 2\text{HJ}$  bemerkbar macht. Wendet man an Stelle von Jod stärkere Oxydationsmittel an, so wird zwar am Endpunkt der Reaktion das Gleichgewicht praktisch vollkommen zugunsten des Disulfids verschoben sein, jedoch tritt dann eine andere Störung auf, weil auch das Disulfid gegen Stoffe von hohem Oxydationspotential nicht ganz beständig ist, so daß in diesem Falle nicht ohne weiteres stöchiometrische Umsetzungen zu erzielen sind. Die von uns unternommenen Versuche sollten nun klären, ob es möglich ist, eine vorgelegte, genügend saure Chromatlösung mit einer Sulfocarbamidlösung zu titrieren. Verfährt

<sup>2)</sup> Werner, J. chem. Soc. London 88, 1 [1903].

man in dieser Weise, so erfolgt in der Tat ziemlich rasch die Reduktion des Chromates zum Chrom(III)-salz und die Oxydation des Sulfocarbamids zum Disulfid. Hierbei wird also auf ein sechstel Mol  $K_2Cr_2O_7$  ein Mol  $CS(NH_2)_2$  verbraucht. Jedoch verläuft nebenher langsam, aber inerträglich die schon erwähnte weiter gehende Oxydation des Disulfids durch das während der Titration noch vorhandene Chromat, so daß auch Chromatlösungen, die mit weniger als der Hälfte der äquivalenten Menge Sulfocarbamid versetzt waren, nach 30 min Aufbewahren im Thermostaten bei 40° vollkommen reduziert wurden. (In diesem Falle führt die Oxydation sogar bis zum Sulfat.) Um zu einer brauchbaren Chrombestimmung mittels Sulfocarbamid zu kommen, muß man also die erste Reaktion, die Oxydation des Sulfocarbamids zum Disulfid, beschleunigen und die weitere Oxydation des Disulfids nach Möglichkeit hintanhalten, außerdem muß der Endpunkt der Reaktion noch in geeigneter Weise angezeigt werden.

Beide Forderungen werden durch Zusatz einer geringen Menge Kaliumjodid und Stärke zur vorgelegten Chromatlösung erfüllt. Hierdurch wird die erste Reaktionsstufe beschleunigt, weil das Chromat Jod frei macht, das seinerseits das Sulfocarbamid rasch zum Disulfid oxydiert, und der Endpunkt der Reaktion wird durch das Verschwinden der Jodstärkefarbe angezeigt. Bedenken bestanden nur insofern, als am Ende der Reaktion in der Lösung eine gewisse Menge Disulfid vorhanden ist und man eine Störung durch die rückläufige Reaktion  $-SS- + 2HJ = J_2 + 2-SH$  erwarten konnte. Wir bestimmten deshalb die Gleichgewichtskonstante dieser Reaktion zu  $K_{17,50} = 0,99 \cdot 10^4$  und stellten so fest, daß der hierdurch verursachte Fehler unter den Bedingungen der Analyse noch nicht  $0,01 \text{ cm}^3 \text{ n}/10$  Sulfocarbamidlösung beträgt. (Über die Untersuchung des Gleichgewichts und die damit zusammenhängende Frage des Redoxpotentials soll an anderer Stelle berichtet werden.) Daß die rückläufige Disulfid-Jodid-Reaktion nicht stört, liegt vor allem an der geringen Jodidkonzentration in der Lösung, und aus dem gleichen Grund wird die Titration auch nicht durch die Anwesenheit anderer Oxydationsmittel geringeren Oxydationspotentials gestört, die an sich durchaus im Stande wären, aus einer konzentrierteren Jodidlösung die entsprechende Menge Jod frei zu machen.

Aus den dargelegten Grundlagen ergibt sich, daß die Titration des Chromates mit Sulfocarbamidlösung nur unter bestimmten Bedingungen richtige Werte liefern kann. Trotzdem erscheint uns aber eine Empfehlung dieses Verfahrens berechtigt, weil es gegenüber den bisher bekannten maßanalytischen Chromatbestimmungen wesentliche Vorteile hat: 1. Die als reduzierende Maßflüssigkeit gebrauchte Sulfocarbamid-Lösung ist sehr lange unverändert haltbar und für die meisten Zwecke genau genug herstellbar durch Einwägen der äquivalenten Menge Schwefelharnstoff. 2. Gegenüber der meist üblichen Bestimmung des Chromates mittels Eisen(II)-sulfatlösung ist es von Vorteil, daß man mit einer Titration auskommt und nicht gezwungen ist, den Überschuß eines zugesetzten Stoffes zurückzutitrieren. 3. Vor allem aber hat die neue Methode den ausschlaggebenden Vorteil, daß man mit ihr das Chromat auch dann noch ohne weiteres maßanalytisch bestimmen kann, wenn in der Lösung Molybdat, Vanadat, Wolframat, Kupfer, Eisen und viele andere Elemente vorhanden sind, während wohl bei allen bisher bekanntgewordenen einfacheren Chromatbestimmungen die einen oder anderen der erwähnten Elemente störend wirken. Wie die unten angegebenen, von zwei verschiedenen Bearbeitern erzielten Ergebnisse von Probeanalysen zeigen, führt das Verfahren bei einiger Übung zu voll befriedigender Übereinstimmung.

Zur Erzielung guter und gleichmäßiger Ergebnisse muß die Analysenvorschrift einigermaßen genau eingehalten werden. Vor der ersten Anwendung empfiehlt es sich, die durch Lösen von 7,610 g

Schwefelharnstoff („Kahlbaum“ reinst, zur Mikroanalyse) zum Liter hergestellte  $n/10$  Sulfocarbamidlösung gegen eine eingewogene  $n/10$  Chromatlösung mehrfach zu titrieren. Dadurch wird man mit den Eigenheiten der Reaktion vertraut und auf Fehlerquellen in der eigenen Arbeitsweise aufmerksam.

#### Arbeitsvorschrift:

Zur Durchführung der Chromatbestimmung benötigt man:  $n/10$  Sulfocarbamidlösung, 1%ige Kaliumjodidlösung, Stärkelösung, konz. Schwefelsäure und größere Mengen 50° heißes Wasser. Die zu titrierende nicht allzu saure Chromatlösung, die auch die Elemente Mo, V, W, Fe, Ni, Co, Zn, Mn, Al, Cd, Bi, Pb, ferner die Anionen  $Cl^-$ ,  $SO_4^{2-}$  und  $ClO_4^-$ , jedoch keine größeren Mengen Nitrat enthalten darf, wird für je  $5 \text{ cm}^3 n/10$  Chromat mit  $10 \text{ cm}^3$  konz. Schwefelsäure versetzt und auf etwa  $100 \text{ cm}^3$  verdünnt (etwa ausfallende Wolframsäure braucht nicht abfiltriert zu werden). Nach dem Abkühlen auf 19–20° (Thermometer!) setzt man für je  $100 \text{ cm}^3$  Gesamtvolume 1,5, bei größeren Volumina  $1 \text{ cm}^3$  1%ige Kaliumjodidlösung und etwas Stärkelösung zu. Nach ganz kurzem Stehen läßt man aus einer Bürette die Sulfocarbamidlösung in feinem Strahl rasch und ununterbrochen in die sehr lebhaft umgeschwenkte und geschüttelte Chromatlösung einfließen. Hellt sich die dunkelblaue Färbung der vorgelegten Lösung auf, so unterbricht man den Zufluß für einige Sekunden und wartet die rasch wieder eintretende Tiefblaufärbung der Lösung ab. Keinesfalls darf während des Titrierens die Jodstärkelösung vorübergehend vollkommen entfärbt werden. Deshalb ist auch stets für sofortige und besonders gute Mischung zu sorgen. Ist die Blaufärbung endgültig merklich heller geworden und das Ende der Titration herangerückt, so unterbricht man den Sulfocarbamidzusatz, verdünnt die Lösung mit dem etwa 50° warmen Wasser auf rund das doppelte Volumen und titriert die nun etwa 35° warme Lösung mit Sulfocarbamid tropfenweise zu Ende. Kurz vor dem Äquivalenzpunkt wird die Reaktion merklich langsamer, so daß oft 10–30 s nach Zusatz des entfärbenden Tropfens nochmals eine Blaufärbung auftritt. Diese ist durch erneuten Zusatz von Sulfocarbamid zu beseitigen. Wirklich austitrierte Lösungen blauen in einem Raum, der frei ist von oxydierenden Dämpfen, auch nach Stunden nicht nach. Bei Gegenwart von viel Vanadat empfiehlt es sich, den Zusatz von Schwefelsäure auf  $\frac{1}{2}$  bis  $\frac{2}{3}$  der angegebenen Menge zu begrenzen und auch nicht mehr als  $1 \text{ cm}^3$  KJ-Lösung auf  $100 \text{ cm}^3$  zuzugeben. Ein dann bei beendigter Reaktion nach mehreren Minuten auftretendes leichtes Nachblauen kann unberücksichtigt bleiben.

Die ganze Titration ist in einem Zug zu erledigen. Keinesfalls darf eine mit einem Teil der Sulfocarbamidlösung versetzte Chromatlösung längere Zeit stehenbleiben, weil dadurch die Weiteroxydation des Disulfids merkbar würde und ein Minderverbrauch an Sulfocarbamid eintritt. Die Haupttitration bis zum Abblassen der Blaufärbung soll normalerweise etwa 2 min dauern. Bei gänzlich unbekannten Chrommengen empfiehlt sich eine orientierende Vortitration.

Beispiel einer Titration: Angewendet:  $15,00 \text{ cm}^3 n/10 K_2Cr_2O_7$ -Lösung. Also Zusatz von  $30 \text{ cm}^3$  konz. Schwefelsäure und Auffüllen auf rund  $300 \text{ cm}^3$ . Zusatz von 3 bis  $3,5 \text{ cm}^3$  1%ige Kaliumjodidlösung, Stärkelösung und Titration mit Thioharnstofflösung. Verbraucht:  $15,01 \text{ cm}^3 n/10$  Sulfocarbamid.

Ganz besonders gute Übereinstimmung wurde immer bei Anwendung von etwa  $10-15 \text{ cm}^3 n/10$  Chromatlösung erhalten. Bei mehr als  $25 \text{ cm}^3$  Chromat werden die Flüssigkeitsmengen etwas unhandlich. Zweckmäßig benutzt man Halbmikrobüretten. Wegen der Bedeutung, die eine Chromatbestimmung besonders für die Stahlanalyse hat, wurden neben Lö-

Vorgelegt $\text{cm}^3$ $n/10 K_2Cr_2O_7$	Verbraucht $\text{cm}^3$ $n/10 CS(NH_2)_2$	Zusätze und Bemerkungen
3,00	2,99	
3,00	3,02	
5,00	5,00	in 2 n-HCl
5,00	4,99	
10,00	10,03	
10,00	9,98	
15,00	14,98	
15,00	15,01	
25,00	25,03	
25,00	24,95	
3,00	3,00	Neben Ni, Co, Mn, Zn, Al.
3,00	2,99	Neben Cd, Bi, Pb.
3,00	2,99	2 cm <sup>3</sup> 70%ige $HClO_4$ .
4,00	4,43	Chlorat (stört, ebenso Persulfat).
4,00	4,22	In 2 n-HNO <sub>3</sub> .
3,00	2,60	Oxalsäure stört, ebenso Rhodanid und Cyanid.
15,00	14,97	Etwa 50 mg V als Ammoniumvanadat.
15,00	15,00	Neben 300 mg Ammoniummolybdat.
15,00	14,98	Neben 240 mg Cu, 190 mg Fe.
10,00	10,02	Neben 300 mg Mn, 220 mg Ni.
15,00	15,01	Neben 350 mg Ammoniumwolframat.

Chrombestimmung in legierten Stählen: Die Stahlproben wurden nach der Vorschrift von R. Lang<sup>3)</sup> gelöst und mit Persulfat/Silbernitrat oxydiert.

Stahl I: 0,47% C; 0,31% Si; 0,37% Mn; 0,018% P; 0,99% N;  
1,39% Cr. Gefunden: 1,30%, 1,31% Cr.  
Stahl II: 0,75% C; 0,16% Si; 0,3% Mn; 0,16% Ni; 17,2% W; 0,19% V;  
4,05% Cr. Gefunden: 4,04%, 4,07% Cr. [A. 2.]

<sup>3)</sup> R. Lang, Z. analyt. Chem. 86, 298 [1931].