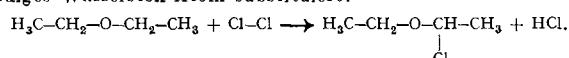


Begriff „Kryptoradikal“, der zunächst zur Kennzeichnung des besonderen Reaktionszustandes der hier diskutierten Kettenglieder in Erwägung gezogen wurde, trifft nicht das Wesentliche und wurde deshalb verworfen. Denn im Gegensatz zum „Kryptoton“, das aus einer polaren Grenzstruktur heraus reagiert, die zwischen homöopolarer und heteropolarer Bindung liegt, hat man es bei dem vorliegenden Reaktionstyp mit realen, kurzlebigen Radikalen zu tun, die im Falle der Umsetzung: Dimethylanilin-Peroxyd sichtbar gemacht und chemisch nachgewiesen werden können¹⁾. Bei der Umsetzung mit Halogen entziehen sich die Radikale aus den oben erörterten Gründen dem Nachweis. Es scheint mir deshalb gerechtfertigt, den Zustand der reagierenden Zwischenkörper durch den Begriff des „Durchgangsradikals“ zu charakterisieren.

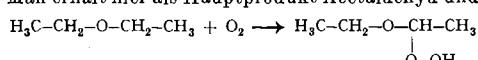
Die oxydative Spaltung von Äthern

Es ist bekannt, daß die Ätherbindung sehr stabil ist. Es ist deshalb überraschend, daß die Spaltung von Äthern unter gewissen Umständen außerordentlich leicht verläuft, wobei alle jene Fälle ausgenommen sein sollen, bei denen durch geeignete Substituenten die Ätherbindung geschwächt ist. So stellte *Wieland*⁵⁾ fest, daß in Dimethylanisidin durch Einwirkung von Brom ganz glatt die Methyl-Gruppe vom Sauerstoff abgelöst wird. Es entsteht Methylbromid und ein Chinonimin, das durch Reduktionsmittel in *p*-Dimethyl-aminophenol übergeht.

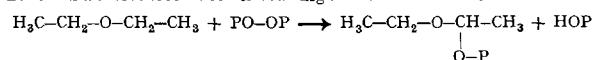
Chlor wirkt, wie *Liebig*¹³⁾ bereits festgestellt hat, außerordentlich heftig auf den gewöhnlichen Diäthyläther ein. Es wird zunächst ein α -ständiges Wasserstoff-Atom substituiert:



In der gleichen Position greift auch der Sauerstoff bei der Autoxydation an. Man erhält hier als Hauptprodukt Acetaldehyd und Essigsäure.



Wie *Cass*¹⁴⁾ bei der Untersuchung des beschleunigten Zerfalls von Dibenzoylperoxyd in Äther nachweisen konnte, bildet sich als Reaktionsprodukt ein sog. Acylal, d. h. ein verestertes Halbacetal, das ebenfalls durch Substitution von α -ständigem Wasserstoff Zustand kommt.



Und schließlich paßt eine Beobachtung von *H. Wieland*¹⁵⁾ sehr gut

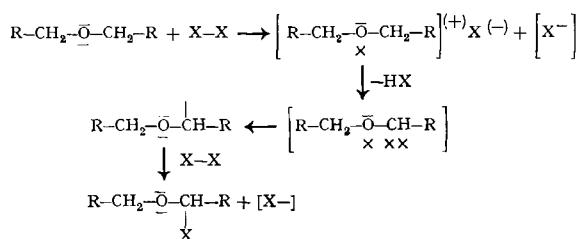
¹³⁾ Liebigs Ann. Chem. 1, 220 [1832].

¹⁴⁾ J. Amer. Chem. Soc. 69, 500 [1947].

¹⁵⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 54, 1782 [1921].

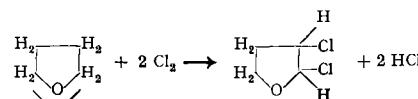
in diesen Rahmen hinein, der zeigen konnte, daß absoluter Diäthyläther unter peinlichem Ausschluß von Wasser und Alkohol durch Stickstoffdioxyl bei -15° bereits in Äthylnitrit übergeht.

Die ausschließliche Substitution in der α -Stellung mit den verschiedensten Reaktionspartnern weist auch bei den einfachen Äthern auf ein gemeinsames Reaktionsschema hin, das in Analogie zu den aliphatischen tertiären Aminen über folgende Stufen formuliert werden kann:



An die Stelle der Aminium-Radikale treten primär Radikale mit Elektronenseptett am Sauerstoff auf. Auch in diesem Fall soll ein Proton aus dem Kation abgespalten werden. Nach Umlagerung in ein Kohlenstoff-Radikal tritt dieses mit dem Reaktionspartner X-X im Sinne einer Übertragungsreaktion zu dem stabilen in α -Stellung substituierten Endprodukt zusammen unter gleichzeitiger Bildung eines neuen Durchgangsradikals X-, welches die Reaktionskette weiter führt. Aus stabilem Äther entstehen durch diese Umsetzungen Halbacetale, die je nach dem Substituenten X sowohl im sauren wie neutralen Milieu einem raschen Zerfall in Aldehyd und Alkohol unterliegen.

Mit diesen Überlegungen stimmen die Erfahrungen aufs Beste überein, die *W. Reppe*¹⁶⁾ bei der Chlorierung des Tetrahydrofuran gemacht hat. Dieser cyclische Äther geht bei der Einwirkung von Chlor in 2,3-Dichlor-tetrahydrofuran über, wobei ein Halogen — mit Sicherheit das zum Sauerstoff α -ständige — die Reaktivität eines Säurechlorids besitzt.



Auch Dioxan reagiert in der Dampfphase glatt unter Substitution zu 2,3-Dichlordioxan¹⁷⁾.

Eingeg. am 23. März 1950.

[A 263]

¹⁶⁾ Chem. Zbl. 1941, I, 3290.

¹⁷⁾ Ebenda 1941, II, 1211; 1942, II, 100.

Bestimmung kleiner Chlorid-Gehalte durch Extraktionstirration des im AgCl gebundenen Silbers

Von Dr. G. IWANTSCHEFF, Erlangen

Aus der Beratungs- und Untersuchungsstelle des Chemischen Laboratoriums der Universität Erlangen¹⁾

Die Methode erlaubt ohne besonderen apparativen Aufwand in kurzer Zeit wenige mg-% Chlorid zu bestimmen. Die Substanz wird bei Silber-Ionen-Überschuß in Salpetersäure gelöst, entstandenes AgCl abgetrennt, reduziert und erneut in HNO_3 gelöst. Die Ag-Ionen werden sodann mit Dithizon-Lösung titrimetrisch extrahiert. Das Verfahren kann abgewandelt auch für Bromide oder Jodide benutzt werden.

Die Extraktionstirration des Silber-Ions gestattet eine leicht und schnell durchführbare, indirekte Bestimmung von ca. 20 γ Cl mit 1 γ Cl Genauigkeit. Es gelingt wenige mg-% Chlorid in Reinsubstanzen zu bestimmen, ohne höhere Ansprüche an die Genauigkeit der Methodik und Geräte zu stellen, wie sie die Mikrogravimetrie oder die Mikromäbanalyse erfordern. Auch bei entsprechend größeren Einwaagen bei kleinen Chlor-Gehalten bereitet die Mikrogravimetrie bei manchen Substanzen unvermeidbare Umständlichkeiten, welche die Genauigkeit der Ergebnisse stark beeinträchtigen. Die relativ geringe AgCl-Fällung gegenüber der großen Substanzeinwaage ist durch wechselnde Mengen an „Staub“, Kieselsäure u. a. m. verunreinigt, so daß der AgCl-Niederschlag umgefällt werden muß.

Die Ermittlung des Chlorid-Gehaltes durch Extraktionstirration der dem Chlor äquivalenten Silber-Menge mit Dithi-

zon²⁾ wird mit einem Bruchteil der Einwaage, welche eine gravimetrische Mikroanalyse erfordern würde, innerhalb $1/2$ bis $1\frac{1}{2}$ h mit einfachen Laboratoriumsgeräten gut reproduzierbar durchgeführt. Drei bis vier Parallelbestimmungen in Kessel-speisewasser und Leichtmetall-Legierungen erfordern etwa $1/2$ bis $3/4$ h; bei Reinselen erhöht sich die Zeit infolge der langen Lösungsdauer auf etwa $1\frac{1}{2}$ h.

Prinzip des Verfahrens

Die Substanz wird mit konz. Salpetersäure bei gleichzeitiger Anwesenheit eines großen Überschusses an Silber-Ionen gelöst, wobei Silberchlorid als Sediment zurückbleibt. Das Silberchlorid wird nun zu metallischem Silber reduziert. Dieses wiederum wird in Salpetersäure gelöst, worauf die Silber-Ionen mit eingestellter Dithizon-Lösung titrimetrisch extrahiert werden.

¹⁾ Die Beratungs- und Untersuchungsstelle ist eine dem Chemischen Laboratorium der Universität Erlangen angegliederte Institution, welche Arbeiten für staatliche und industrielle Auftraggeber ausführt.

²⁾ H. Fischer, G. Leopoldi u. H. v. Ustar, Z. anal. Chem. 101, 1 [1935]; H. Fischer, W. Weyl, Wiss. Veröff. Siemens-Konz. 14, 41 [1935]; H. Fischer, diese Ztschr. 50, 919 [1935]; H. Fischer u. G. Leopoldi, Metall u. Erz 35, 119 [1938].

Alle Operationen (Lösen, Trennen, Waschen, Reduzieren usw.) werden in einem normalen Zentrifugenglas (15 cm³) an der Laboratoriumszentrifuge durchgeführt.

Dieses Verfahren hat sich mit jeweils geringen Variationen bezüglich der Herstellung der Probelösung allgemein bewährt. Ein Flüchtiggehen von Chlor bei Gegenwart eines Überschusses an Silber-Ionen trat nicht ein. Kieselsäure, „Staub“ und die meisten Konzentrationsniederschläge stören die Bestimmung nicht. Die Untersuchungslösung kann daher zur Erzielung eines gut flockenden Sedimentes von AgCl bis zur heißen Sättigung an Begleitsalzen konzentriert werden.

Als ausführliches Anwendungsbeispiel wird die aus lösungstechnischen Gründen kompliziertere Erfassung des Chlors in Reinselen mit 0,01 mg-% Cl dargelegt.

Analog der Chloridbestimmung kann auch die Bestimmung von Bromid durchgeführt werden. Bei Jodid ist in diesem Falle dagegen die leichte Oxydierbarkeit zu Jodat zu berücksichtigen.

Arbeitsvorschrift für Cl-Bestimmungen in Reinselen

Eine eingewogene Probe Reinselen mit einem Gesamtgehalt von etwa 20 γ Chlor (1) wird in ein 15 ml-Zentrifugenglas gebracht und mit einem Tropfen einer 30 proz. Silbernitrat-Lösung (2) und 1 ml reinster konz. Salpetersäure (3) pro 0,1 g Einwaage versetzt, auf dem warmen Sandbad schräg gestellt (4) und bis zur völligen Lösung des Selens mäßig erhitzt (5), wobei sich einige Flocken von weißem Silberchlorid abscheiden. Unter Aufwirbeln des Sedimentes (7) wird das Zentrifugenglas mit heißem destilliertem Wasser (8) auf 8 bis 10 ml aufgefüllt und etwa 1–2 min. zentrifugiert. Dann wird mittels einer Glaskapillare die Flüssigkeit bis auf ca. 0,2 ml abgesaugt (9). Diese Waschoperation wird viermal durchgeführt.

Nach Zugabe von vier Tropfen 50proz. Natronlauge und 0,5 ml n/10 Hydrazinsulfat-Lösung (10) wird das Reaktionsgefäß auf dem Sandbad mäßig aufgewärmt, bis die Reduktion des Chlorsilbers zu metallischem Silber vollzogen ist (11). Unter Aufwirbeln des Silberschlamms wird viermal mit je 8 ml heißem destilliertem Wasser gewaschen (12), wobei die Flüssigkeit jedesmal mittels einer Kapillare bis auf ca. 0,2 ml abgesaugt wird. Durch Hinzufügen von fünf Tropfen reiner konz. Salpetersäure und mäßiges Erwärmen wird das Feinsilber in Lösung gebracht (13) und mittels 10–30 ml destillierten Wassers in einer 100 ml-Schüttelbirne mit eingestellter verdünnter Dithizonlösung titrimetrisch extrahiert (14), bis die grüne Farbe des freien Dithizons bestehen bleibt.

Zur Arbeitsvorschrift

(1) Bei einem vermutlichen Gehalt von 5 mg-% Cl sollen ca. 500 mg Substanz und bei 50 mg-% ca. 50 mg Substanz eingewogen werden; doch kann die Einwaage in weiten Grenzen variieren. Bei Einwaagen, welche 0,5 g wesentlich überschreiten, ist das normale Zentrifugenglas zu klein, wodurch die Gefahr des Überschäumens besteht. Es ist dann zweckmäßig die Auflösung in einem Kölben vorzunehmen, dessen Inhalt auf mehrere Portionen in das Zentrifugenglas gespült wird; doch ist zu beachten, daß bei zu hohen Konzentrationen selenige Säure und Silbersalz auskristallisieren können.

(2) 1 Tropfen 30 proz. Silbernitrat-Lösung entspricht etwa 0,03 g AgNO₃ mit 20 mg Silber. Dies ist gegenüber 20 γ Cl der ca. 350-fache Überschuß an Ag-Ionen. Versuche haben ergeben, daß bei Gegenwart

dieses großen Silberüberschusses keine nachweisbaren Mengen an Halogen flüchtig gehen können.

(3) Die Salpetersäure muß absolut chlor-frei sein. Notfalls muß die verwendete Säure über Silbernitrat destilliert werden. Die Verwendung rauchender Salpetersäure verkürzt die Lösezeit.

(4) Die obere Hälfte des Zentrifugenglases soll nicht erhitzt werden, so daß sie als Rückflusskühler wirken kann.

(5) Solange noch ungelöstes Selen vorhanden ist, siedet die Lösung ohne Verzug unter Entwicklung von Stickoxyden. Zur Lösung von 0,1 g Selen sind etwa 15 min., für 0,5 g Selen etwa 25 min. erforderlich.

(6) Das Silberchlorid ist in wenigen Flocken koaguliert und bleibt auch im Lichte infolge der hohen Konzentration an Salpetersäure weiß; dunkle Punkte weisen auf ungelöstes Selen hin. Die erhaltene Lösung muß alsbald weiterverarbeitet werden, ehe noch selenige Säure und Silbersalze auskristallisieren können.

(7) Aufwirbeln mittels einer Spritzflasche oder einer luftdurchströmten Kapillare.

(8) Bei Zugabe von Wasser tritt keine Opaleszenz auf; ein Zeichen dafür, daß AgCl mit den Lösungsgenossen (konz. HNO₃, AgNO₃ und H₂SeO₄) nicht merklich gelöst wird. Das AgCl wird in der nun verdünnten Lösung alsbald dunkel.

(9) Der Silber-Überschuß wird bei einer Waschung von 20 mg auf 0,4 mg verringert, so daß nach vier Waschoperationen noch höchstens 0,01 γ Ag anwesend sind, was einem Gehalt von 0,003 γ Cl entspricht.

(10) Es können auch andere Reduktionsmittel, wie Formalin, Hydroxylamin usw. mit Erfolg verwendet werden.

(11) Das reduzierte Silber bildet einen zusammenhängenden dunkelgrauen Silber-Schwamm.

(12) Durch die Waschoperation wird die dem Silber äquivalente Menge Chlorid beseitigt.

(13) Normalerweise soll das Lösen in der Kälte prompt vor sich gehen ohne Hinterlassung eines dunklen Rückstandes (Se, AgCl usw.). Die Lösung darf nicht opaleszieren, was auf die Anwesenheit von Chlor-Ionen deuten würde.

(14) Bereitung von Dithizon-Lösung nach (2). 10 mg Dithizon werden durch Schütteln in 100 ml reinem Tetrachlorkohlenstoff gelöst. Gegebenfalls ist auch reines Chloroform als Solvens verwendbar. Die Lösung läßt man durch ein trockenes Filter laufen und verdünnt sie mit Tetrachlorkohlenstoff auf das Fünffache. Die erhaltene Dithizon-Lösung wird auf eine frisch bereitete schwach salpetersaure n/10000 Silbernitrat-Lösung eingestellt. Diese Lösung enthält 10,788 γ Ag pro ml, was 3,543 γ Cl entspricht. Das Silberdithizonat ist intensiv gelb. Störungen der Silber-Titration können auftreten bei Anwesenheit von Gold, Palladium, Platin und Quecksilber.

Beleganalysen

Se-Probe	Einwaage mg Se	a) Zugabe von γ Cl	Gefunden nach Subtraktion der Zugabe γ Cl	mg-% Cl	b) gravimetr. ermittl. mg-% Cl
V 28	200	0	19	9,5	10
	200	0	20	10	9,2
	150	5	19	9,3	
	100	10	20	10	
	50	15	20	10	
V 28 I	200	0	24	12	14
	200	0	26	13	13
	200	0	24	12	
V 28 II	100	0	29	29	28
	100	0	30	30	28
	100	0	30	30	
V 28 III	50	0	23	46	49
	50	0	24	48	50
	50	0	24	48	

a) Das Chlorid wurde mit der Salpetersäure, welche zur Lösung benötigt wurde, eingebracht.

b) Die gravimetrische Bestimmung wurde im Halbmikromästab mit 10 g Se Einwaage durchgeführt.

Eintrag am 26. Oktober 1949. [A 236]

Neue Methode zur Bestimmung des vergärbaren Zuckers in Sulfitablaugen

Von Dr. H. DOERING, Aschaffenburg

Zentrallaboratorium der Aschaffenburger Zellstoffwerke AG.

Das in einem Gärgefäß entwickelte CO₂ wird in einem Gärrohr, das Natronlauge enthält, absorbiert und mit Salzsäure titrimetrisch bestimmt. Mit Hilfe der Gay-Lussacschen Gärungsgleichung wird die vergärbare Zuckermenge erhalten.

Die volumetrisch arbeitenden „Präzisions-Gärungs-Saccharimeter“ geben bei der Bestimmung des vergärbaren Zuckers in Sulfitablaugen unzuverlässige, ungenaue Werte. Die gravimetrische Methode von Schepp und Kretzschmar¹⁾ liefert exakte Werte, ist aber kompliziert. Die Apparatur bedarf sorgfältiger Wartung und kann nur geschickten Händen anvertraut werden. Die vorliegende neue titrimetrische Methode ist genau und zeichnet sich durch eine sehr einfache Apparatur aus. Ihr Prinzip ist:

Der Zucker wird vergär, freiwerdendes CO₂ in Natronlauge aufgefangen, das gebildete Carbonat in Bicarbonat überführt und mit Salzsäure titriert.

Die Bestimmung der Kohlensäure in der nach der Vergärung aus einer soda-haltigen Natronlauge bestehenden Absorptions-

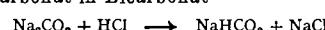
¹⁾ R. Schepp u. G. Kretzschmar, diese Ztschr. 51, 79 [1938].

flüssigkeit erfolgt also im Prinzip ebenso wie die Bestimmung der Soda bei der Ermittlung der „Natronzahl“ im Kesselwasser

Die Vorgänge bei der Bestimmung der Natronzahl sind bekanntlich: Zuerst wird alle Natronlauge durch die Salzsäure in Kochsalz

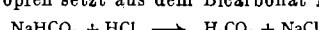


und darauf alles Carbonat in Bicarbonat



übergeführt.

Der nächste Tropfen setzt aus dem Bicarbonat Kohlensäure



frei, die Phenolphthalein entfärbt. Bis zum Umschlag des Phenolphthaleins wird also die ganze Natronlauge und das halbe Carbonat titriert, von da ab bis zum Umschlag des Methylorange die andere Hälfte des Carbonats bzw. das gebildete Bicarbonat. Bei verdünnten Sodalösungen, wie sie im Kesselwasser vorliegen, titriert man die mit Phenolphthalein versetzte Lösung auf farblos. Titriert man aber Carbonat-Lösungen größerer Konzentration bis zum Bicarbonat gegen Phenolphthalein, so