

lum-Reagenz und die Oxalsäure einander äquivalent sind, entspricht der Permanganat-Verbrauch dem vorgelegten Nitrat.

$$1 \text{ ml } 0,1 \text{ n Permanganat} = 6,3016 \text{ mg Salpetersäure} \\ = 6,2008 \text{ mg Nitrat}$$

Wegen der geringen Haltbarkeit der Thallium-Reagenzlösung ist es genauer, jeweils eine Kontrollbestimmung ohne Nitrat zu machen. In diesem Falle entspricht die Differenz im Permanganat-Verbrauch bei der Analyse mit und ohne Nitrat für ein Milliliter 0,1 Permanganat obiger Nitrat-Menge.

Vorgelegt Nitrat	Verbrauch n/10 KMnO ₄	Gef. g NO ₃	Ber. g NO ₃	Diffe- renz	% Fehler
20 ml 0,1 n HNO ₃	19,87	0,12319	0,12401	0,00082	-0,65
20 ml 0,1 n HNO ₃	19,92	0,12350	0,12401	0,00051	-0,41
0,1983 g KNO ₃	19,56	0,12126	0,12162	0,00036	-0,30

Tabelle 3
Maßanalytische Probenanalysen (Oxalat-Permanganatmethode)

C. Methode über die Thallium-Bestimmung nach der Zerstörung des Komplexes

Da das Molverhältnis Nitrat zu Thallium im Di-cyclohexyl-thallium(III)-nitrat nach der Analyse 1:1 ist, muß sich im Prinzip Nitrat auch über das Thallium bestimmen lassen, wenn eine restlose Zerstörung des Komplexes gelingt. Nimmt man die Zer-

Experimentelles

Darstellung von Di-cyclohexyl-thallium(III)-carbonat

Die Alkylierung des Thallium(III)-Ions geschieht nach der zuerst von R. J. Meyer und A. Bertheim¹) angewandten Methode der Umsetzung einer ätherischen Thallium(III)-chlorid-Lösung mit der entsprechenden Grignardschen Verbindung; zur Darstellung der Dicyclohexyl-Verbindung einer 0,1 molaren ätherischen Thallium(III)-chlorid-Lösung mit einer etwa 0,3 molaren Grignard-Lösung aus Cyclohexylchlorid und Magnesium in Äther. Das hierbei resultierende Gemisch von Thallium(I)-chlorid und Dicyclohexyl-thallium(III)-chlorid wird mit Silberfluorid oder -acetat umgesetzt und nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure das überschüssige Silber-Ion mit Schwefelwasserstoff gefällt. Im Filtrat vom Silberchlorid, -sulfid-Niederschlag befindet sich alles Di-cyclohexyl-thallium(III)-Ion und ein Teil des Thallium(I)-Ions als Fluorid. Aus dieser Lösung wird das Di-cyclohexyl-thallium(III)-carbonat nach dem Verkochen des überschüssigen Schwefelwasserstoffes mittels Soda gefällt, gewaschen bis zum Aufhören der Tl-J-Reaktion, nochmals in Schwefelsäure gelöst, mit Soda gefällt und gewaschen wie vorher und bei 105 °C im Trockenschrank getrocknet.

Eine einfachere Gewinnung des Di-cyclohexyl-thallium(III)-carbonates wird z. Zt. bearbeitet.

Vorgelegt jeweils 20 ml n/5 KNO ₃	Ber. Nitrat g	Auswaage C ₁₂ H ₂₂ TINO ₃ g	Gefunden NO ₃ g	Auswaage TlJ g	Gefunden NO ₃ g	Differenz NO ₃ aus C ₁₂ H ₂₂ TINO ₃ NO ₃ aus TlJ g	% Abweichung
Faktor der Lösung 0,99640	0,2475	1,7114	0,2453	1,3086	0,2449	0,0004	-0,16
		1,7103	0,2451	1,3078	0,2448	0,0003	-0,12
		1,7270	0,2475	1,3190	0,2468	0,0007	-0,29

Tabelle 4. Nitrat aus Thallium(I)-jodid (mit Vergleichswerten aus C₁₂H₂₂TINO₃)

störung mit rauchender Salpetersäure vor, so kann man das Nitrat einwandfrei aus dem nach der Vorschrift von F. Mach und W. Lepper²⁾ gefällten Thallium(I)-jodid berechnen.

Dieses Verfahren ist aber für die praktische Nitrat-Bestimmung ohne Bedeutung, denn einmal vermehrt die doppelte Fällung die Fehlerquellen, zum anderen ist der Faktor Di-cyclohexyl-thallium(III)-nitrat/Nitrat günstiger als der vom Thallium(I)-jodid zu Nitrat und endlich ist es mit einem bedeutenden Mehraufwand an Zeit und Arbeitskraft verbunden. Nur wenn es gelingt, das Thallium quantitativ volumetrisch zu erfassen, wird das Verfahren sinnvoll.

²⁾ F. Mach u. W. Lepper, Z. analyt. Chem. 68, 43 [1926].

Prüfung auf Reinheit

Di-cyclohexyl-thallium(III)-carbonat muß in Essigsäure vollkommen löslich sein. Zu dieser Prüfung wird etwa 1 g Salz mit 10 ml halbkonzentrierter Essigsäure bis zum Aufhören der Kohlensäureentwicklung gekocht und mit Wasser auf 100 ml aufgefüllt. Diese Lösung darf sowohl mit Schwefelwasserstoff als auch mit Kaliumjodid nur eine rein weiße Fällung geben, Silberacetat und Bariumacetat dürfen keine Fällung hervorrufen.

Eintrag am 15. November 1952 [A 480]

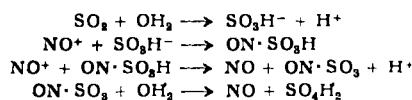
Versammlungsberichte

Marburger Chemische Gesellschaft und GDCh-Ortsverband Marburg

am 12. Dezember 1952

F. SEEL, Würzburg: Die Chemie des Nitrosyl-Ions¹⁾.

Unter besonderer Berücksichtigung neuester Ergebnisse gab Vortr. eine systematische Darstellung seiner Arbeiten über die Chemie des Nitrosyl-Ions NO⁺. In jüngster Zeit wurde insbes. das Verhalten von Verbindungen mit „dreiwertigem“ Stickstoff gegenüber Systemen mit „vierwertigem“ Schwefel untersucht. Das bemerkenswerteste Ergebnis ist die Aufklärung des Bleikammerprozesses. Für den Chemismus der Schwefelsäure-Darstellung nach dem Bleikammerverfahren läßt sich – in engster Anlehnung an die Raschigsche Hypothese – das folgende allgemeine Schema aufstellen:



Im Gloverturm werden die Nitrosyl-Ionen von der in der Schwefel-

¹⁾ Vgl. diese Ztschr. 61, 44 [1949]; 62, 457 [1950]; 64, 458 [1952].

säure gelösten Nitrosylschwefelsäure (= Nitrosyl-hydrogensulfat, NO⁺SO₄H⁻) geliefert, in den Bleikammern entstehen dieselben aus den vorhandenen Stickoxyden. Die blaue solvatisierte Form von ON⁺SO₃ ist beim Vorliegen bestimmter Konzentrationsverhältnisse im Gleichgewicht mit den Systemen, welche zu ihrer Bildung führen, NO⁺, SO₂, OH₂ und ihren Zerfallsprodukten, NO und SO₃ (bzw. H₂SO₄), beständig („blaue Säure“). Die sehr unbeständige rote Tieftemperaturform von ON⁺SO₃ kann nicht nur beim Abkühlen blauer Bleikammersäure, sondern auch beim Kondensieren von Stickoxyd auf Schwefeltetroxid beobachtet werden. Als Derivat der nicht isolierbaren Nitrososulfinsäure ON⁺SO₃H (welche ebenso wie die blaue Säure ein Zwischenprodukt der Schwefelsäuresynthese darstellt) wurde die Verbindung NOF-SO₂²⁾ (Nitrososulfurylfluorid, ON⁺SO₂F) erkannt. Ein Beweis dafür, daß „dreiwertiger“ Stickstoff beim Bleikammerverfahren das eigentliche Oxydationsmittel ist, ergibt sich aus dem Verhalten der Systeme N₂O₃–SO₂ und N₂O₄–SO₂: Flüssiges N₂O₃ oxydiert flüssiges SO₂ außerordentlich rasch, während reines N₂O₄ äußerst langsam auf SO₂ einwirkt. Die Bleikammersynthese beruht im Prinzip auf dem Prozeß N₂O₃ + SO₂ → 2 NO + SO₃ und nicht auf dem Vorgang NO₂ + SO₂ → NO + SO₃.

S. [VB 441]

²⁾ G. Balz u. E. Mailänder, Z. anorg. allg. Chem. 217, 161 [1934].