

**Aluminiumtri-*n*-propyl-Ätherat,  $4\text{Al}(n\text{-C}_3\text{H}_7)_3 + 3(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ .**

Darstellung aus 17 g Elektronmetall und 80 g *n*-Propylchlorid unter 250 ccm absol. Äther. Hier ist, weil Alkylchlorid angewandt wird, Zugabe von etwas Jod nötig, um die Reaktion in Gang zu bringen, und mehrstündigtes Kochen am Rückflußkühler, um sie zu Ende zu führen.

Der nach dem Abdestillieren des Äthers hinterbleibende Rückstand wird hier zweckmäßig im Hochvakuum der Destillation unterworfen, weil sonst beträchtliche Zersetzung eintritt. Die erste Vorlage wird mit Eis-Kochsalz gekühlt; eine zweite mit flüssiger Luft gekühlte Vorlage ist hier natürlich unerlässlich. Ein Vakuum von 0.5—1 mm genügt. Ist die Verbindung einmal von den Magnesiumsalzen getrennt, so lässt sie sich auch im Vakuum der Wasserstrahl-Pumpe ohne Zersetzung destillieren; sie siedet bei 18 mm Druck bei 135° (unkorr.). Das Aluminiumtripropyl-Ätherat raucht stark an der Luft, ohne sich im allgemeinen zu entzünden.

0.2218 g Sbst.: 0.5502 g  $\text{CO}_2$ . — 0.6110 g Sbst.: 0.1490 g  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .  
 $\text{C}_{48}\text{H}_{114}\text{O}_3\text{Al}_4$  (847.55). Ber. C 67.99, Al 12.79.  
 Gef. » 67.65, » 12.93.

Versucht man, das Ätherat aus dem Rohprodukt statt im Hochvakuum bei 15 mm Druck abzudestillieren, so geht die Flüssigkeit trübe über. Hierbei steigt bei raschem Erhitzen der Druck infolge Bildung von Gasen schnell auf 80 mm und mehr, und die Apparatur füllt sich mit dichten weißen Nebeln von Aluminiumoxyd. Die Entstehung des letzteren trotz vollkommenen Ausschlusses von Luft ist sehr auffällig, da der Sauerstoff nur aus dem Äther stammen kann. Fraktioniert man das übergegangene, vollkommen trübe Produkt bei 18 mm, so findet keine weitere Zersetzung statt, und man erhält reines Aluminiumtripropyl-Ätherat wie vorhin. Ein Äther-Verlust hat also nicht stattgefunden. Beim Zersetzungspunkt zerfällt offenbar das gesamte Molekül.

---

**64. Eduard Zintl und Hermann Wattenberg: Potentiometrische Titration von Arsen und Antimon.**

[Aus d. Laborat. d. Bayer. Akad. d. Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 23. Dezember 1922.)

Die Györysche Titration des dreiwertigen Arsens und Antimons<sup>1)</sup> in salzsaurer Lösung mit Kaliumbromat ist eine der besten Methoden zur Bestimmung dieser Elemente. Sie erfordert nur die titratabilitätige Bromatlösung, und ihre Resultate sind von den Versuchsbedingungen, insbesondere der Salzsäure-Konzentration, innerhalb weiter Grenzen unabhängig<sup>2)</sup>.

Der Endpunkt ist an der Entfärbung von zugesetztem Methyloange oder Indigo durch freies Halogen scharf zu erkennen. Man darf nur die Oxydationslösung nicht zu rasch einfließen lassen, da die Oxydation der Salzsäure durch das überschüssige Bromat etwas Zeit in Anspruch nimmt. Die Nähe des Endpunktes lässt sich dagegen nicht gut beurteilen, so daß man einen orientierenden Vorversuch ausführen muß, wenn der tropfenweise Zusatz der ganzen Bromatmenge vermieden werden soll.

1) Györy, Fr. 32, 415 [1893].

2) vergl. Jannasch und Seidel, J. pr. [2] 91, 142 [1915].

Wir führten die Titration potentiometrisch durch, in der Absicht, speziell beim Antimon die Genauigkeit der Methode zu prüfen und festzustellen, ob der Verbrauch an Oxydationslösung bei der Überführung des dreiwertigen Antimons in den fünfwertigen Zustand mit dem derzeit angenommenen Atomgewicht  $Sb = 120.2$  vereinbar ist, sodann aber auch, um eine Reduktion des Arsen und Antimons zur dreiwertigen Stufe zu versuchen, falls sie in pentavalenter Form gegeben sind.

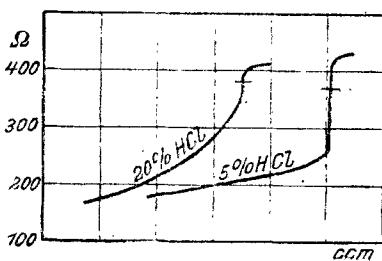
Die verwendete Apparatur wurde bereits an anderer Stelle beschrieben<sup>1)</sup>. Es erübrigte sich natürlich, in einer Kohlendioxyd-Atmosphäre zu arbeiten, die für die Titration luftempfindlicher Cuprosalze nötig war. An Stelle des Meßdrahtes und des Capillar-Elektrometers benützten wir einen Dekaden-Rheostaten und ein sehr empfindliches, aperiodisches Zeiger-Galvanometer. Letzterem war ein geeigneter Widerstand vorgelegt, der gegen den Endpunkt der Titration zu ausgeschaltet wurde. Nach Aufnahme der Titrationskurve ließen sich alle weiteren Bestimmungen sehr rasch und bequem in der Weise ausführen, daß das dem Endpunkt entsprechende Umschlagspotential einfach der Titrationskette (Platindraht-Kalomel-Elektrode) entgegengeschaltet wurde; im Endpunkt geht dann das Galvanometer durch Null. Die Bürette, von etwas kleinerem Lumen als die gebräuchlichen Instrumente, erlaubte eine Ablesung auf 0.01 ccm und war durch Auswägen mit Wasser sorgfältig geeicht.

**Reagenzien:** Reines Arsentrioxyd stellten wir durch Reduktion einer heißen Lösung von umkristallisiertem Natriumarsenat mit Schwefeldioxyd, Trocknen bei  $200^\circ$  und Sublimation im trocknen Sauerstoffstrom her. Die Einwage wurde in heißer, starker Kalilauge gelöst, mit Salzsäure angesäuert und zum Liter aufgefüllt.

Als Antimon-Standard diente garantiert reines Antimon »Kahlbaum«. Henz<sup>2)</sup> stellte fest, daß das Metall insgesamt nur 0.019% Verunreinigungen enthielt. Die Auflösung der abgewogenen Proben erfolgte durch Erhitzen mit destillierter Schwefelsäure. Nach dem Vertreiben des Schwefeldioxyds wurde die erkaltete Lösung verdünnt und mit einer hinreichenden Menge destillierter Salzsäure zum Liter aufgefüllt. Einige Reduktionsversuche führten wir mit einer Lösung von dreimal umkristallisiertem Brechweinstein aus; die abgemessene Menge wurde zuerst mit Bromatlösung auftitriert. Als Einwage ist der Brechweinstein unbrauchbar, da sein Wassergehalt wechselt und ein Bleigehalt durch Umkristallisieren nicht entfernt werden kann.

Zur Darstellung von reinem Kaliumbromat wurde das käufliche Salz viermal unter Anwendung einer Trichter-Zentrifuge umkristallisiert und bei  $130-150^\circ$  bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Ein Versuch ergab, daß sich bei  $165^\circ$  das Gewicht des bei  $100^\circ$  getrockneten Salzes um 0.1%, bei  $240^\circ$  um 0.2% verringerte. Unter  $200^\circ$  bildete sich keine mit Silberlösung nachweisbare Bromidmenge. Die unten angeführten Arsenbestimmungen zeigen, daß sich der Titer der Bromatlösung in aller Schärfe aus der zum Liter gelösten Einwage des bei  $130-150^\circ$  getrockneten Salzes berechnen läßt.

**Bestimmung des Arsen:**  
Bei der Titration von dreiwertigem Arsen mit Bromat in salzsaurer Lösung in der Kälte steigt die E. M. K. der Titrationskette zunächst nur langsam an; der Endpunkt ist durch einen plötzlichen und großen Potentialsprung scharf markiert, der fast ganz innerhalb eines einzigen Tropfens 0.1-n. Bromatlösung liegt. Fig. 1 gibt



<sup>1)</sup> B. 55, 3366 1922.

<sup>2)</sup> Z. a. Ch. 37, 1 (1903).

2 Titrationskurven wieder, die bei den Analysen 2 und 4 erhalten wurden. An Stelle der E. M. K. ist die ihr proportionale zur Kompensation nötige Ohmzahl aufgetragen (1 Ohm ca. 2 Millivolt).

Es ist ersichtlich, daß das Umschlagspotential als die Stelle des steilsten Kurvenanstieges praktisch in 5- und in 20-proz. Salzsäure den gleichen Wert hat und bei etwa 380 Ohm liegt. Diese Invarianz erlaubt die oben geschilderte bequeme Methode der Endpunktsindication. Man bemerkt aber auch, daß der Potentialsprung selbst mit steigender Säure-Konzentration kleiner wird; mit der Wasserstoffionen-Konzentration nimmt ja bekanntlich die oxydierende Kraft des fünfwertigen Arsens zu, weil die Hydrolyse des fünfwertigen Arsenions



geringer wird.

Die Potentiale stellen sich bei der Titration praktisch momentan ein. Nur kurz vor dem Endpunkt zeigt das Galvanometer nach jedem Tropfen Bromat zuerst einen großen Ausschlag, der jedoch sofort wieder zurückgeht; der Effekt beruht darauf, daß das zugesetzte Oxydationsmittel nicht sofort homogen mit der Lösung vermischt wird.

Die nachfolgende Tabelle gibt einige Analysen wieder:

Nr.	ccm As	ber. ccm	gef. ccm	U	V	% HCl
1	10	10.12	10.13	380—410	100	10
2	15	15.18	15.18	365—377	100	20
3	20	20.24	20.24	382—405	100	10
4	20	20.24	20.26	273—415	100	5
5	25	25.30	25.27	350—400	200	10
6	25	25.30	25.28	348—403	500	10
7	50	50.60	50.58	360—402	100	10

Unter U ist die Potentialänderung in kompensierenden Ohm angegeben, die der letzte Tropfen verursachte; V ist das Anfangsvolumen der Lösung. Die gefundenen Werte weichen von den berechneten maximal um 1% ab.

Ein Vergleich des potentiometrischen Endpunktes mit der Entfärbung von Methylorange ergab, daß beide praktisch zusammenfallen, so lange die Salzsäure-Konzentration unter 10% bleibt. In 20-proz. Säure ist die Farb-indication schon sehr undeutlich und tritt zu spät ein. Jannasch und Seidel<sup>1)</sup> finden gleichfalls, das man am besten in 5—10-proz. HCl titriert.

In der Hitze ist das Bild der Titrationskurve das gleiche; innerhalb der für eine Bestimmung nötigen Zeit verflüchtigt sich aus 5-proz. Säure kein Arsenthichlorid.

Bestimmung des Antimons. Antimon läßt sich in der Kälte unter den gleichen Bedingungen titrieren wie Arsen; der den Endpunkt indizierende Sprung liegt gleichfalls bei einem Potential, das etwa 380 kompensierenden Ohm entspricht.

Österheld und Honegger<sup>2)</sup> geben an, daß sich metallisches Antimon in konz. Schwefelsäure quantitativ dreiwertig löst. Wir versuchten dies durch Zusatz von Jodkalium und Stärke zu der mit viel konz. Salzsäure versetzten Lösung zu prüfen, konstatierten aber immer die Ausscheidung geringer Jodmengen. Da es schwierig ist, ohne größere apparative Vorkehrungen vollkommen luftfreie Reagenzien anzuwenden, wurde auf den direkten Nachweis der Abwesenheit von fünfwertigem Antimon in der Standardlösung verzichtet. Der Beweis, daß sie nur trivalentes An-

<sup>1)</sup> loc. cit. <sup>2)</sup> Helv. chim. acta 2, 398.

timon enthielt, konnte mit der weiter unten geschilderten Reduktionsmethode geführt werden.

Unsere Analysen zeigen nun ohne Ausnahme, daß das seit 1902 allgemein angenommene Atomgewicht  $Sb = 120.2$  um mehr als 1 % zu niedrig ist; sie stimmen dagegen vorzüglich auf den alten Wert von Dumas<sup>1)</sup>,  $Sb = 121.8$ , der neuerdings von Willard und Mc Alpine<sup>2)</sup> mit  $Sb = 121.77$  bestätigt wurde.

Man hat keine Veranlassung anzunehmen, daß dreiwertiges Antimon in saurer Lösung durch freies Chlor oder Brom nur unvollständig oxydiert wird, wie z. B. Bösek<sup>3)</sup>, sowie Kolb und Formhals<sup>4)</sup> behaupten; Youtz<sup>5)</sup> wies darauf hin, daß eine derartige Lösung nach dem Alkalisieren mit Bicarbonat kein Jod mehr verbraucht. Würden etwa merkliche Mengen von dreiwertigem Antimon neben freiem Brom im Gleichgewicht existieren, so dürfte sich am Ende der Titration kein solcher Potentialsprung zeigen, wie er tatsächlich zu beobachten ist, vorausgesetzt, daß die Oxydation nicht sehr langsam verläuft. Ein nennenswerter Potentialrückgang in der Nähe des Endpunktes war aber nie zu bemerken.

Weinsäure stört die Titration in keiner Weise; bei Analyse 8 wurden beispielsweise 5 g davon zugesetzt.

ccm Sb	ber. ccm		gef. ccm	HCl %
	Sb = 120.2	Sb = 121.8		
20	12.22	12.06	12.06	10
25	15.27	15.08	15.05	10
50	30.55	29.99	30.01	10
50	30.55	29.99	30.01	10
50	30.55	29.99	29.98	4
20	12.15	12.00	12.02	10
20	12.15	12.00	12.00	10
20	12.15	12.00	11.99	20
20	12.15	12.00	12.00	3

Youtz<sup>6)</sup> bemerkte schon bei der jodometrischen Antimonbestimmung ein ihm unerklärliches Minus von 1 %. Cohen<sup>7)</sup> fand das elektrochemische Äquivalent des Antimons aus Fluoridlösung größer als dem Atomgewicht 120 entsprechend und glaubte dies auf das Vorhandensein von zweiwertigen Antimon-Ionen zurückführen zu müssen.

Wiederholt wurden schon bei analytischen Arbeiten Zweifel an der Richtigkeit des Antimon-Atomgewichtes geäußert. Beckett<sup>8)</sup> untersuchte Antimontrisulfid und fand den Wert 120 viel zu niedrig, von dem Brauner<sup>9)</sup> behauptet, daß er höchstens um wenige Einheiten der ersten Dezimale falsch sein könnte. Treadwell<sup>10)</sup> bemerkte, daß die jodometrischen Bestimmungen zwar unter sich übereinstimmen, aber um etwa 1 % niedrigere Werte liefern als die gravimetrische Trisulfid-Methode, und glaubt deshalb, daß der alte Wert 122 der Wahrheit näher kommt. Das gleiche konstatierte v. Bacho<sup>11)</sup>.

Alle Verfahren zur Antimonbestimmung, die mit  $Sb = 120.2$  aus irgendwelchen Gründen scheinbar richtige Werte lieferten, bedürfen einer kritischen Nachprüfung. Besonders erwünscht ist dies bei der wichtigen Trisulfid-Methode. Der Fehler des Faktors  $2Sb/Sb_2S_3$  beträgt  $-0.28\%$ ; Vortmann und Metzel<sup>12)</sup> geben bei ihrer viel angewandten Methode der Fällung von schwarzem  $Sb_2S_3$  Belegzahlen, die mit

<sup>1)</sup> A. ch. [3] 55, 175 [1859]. <sup>2)</sup> Am. Soc. 43, 797 [1921].

<sup>3)</sup> Soc. 67, 515 [1895]. <sup>4)</sup> Z. a. Ch. 58, 202 [1908].

<sup>5)</sup> Z. a. Ch. 37, 337 [1903]. <sup>6)</sup> Z. a. Ch. 37, 337 [1903].

<sup>7)</sup> Ph. Ch. 50, 308 [1904]. <sup>8)</sup> Chem. N. 102, 101 [1909].

<sup>9)</sup> Abegg's Handbuch III<sub>3</sub>, 571. <sup>10)</sup> Lehrbuch II, 7. Aufl., S. 583.

<sup>11)</sup> M. 37, 103 [1916]. <sup>12)</sup> Fr. 44, 525 [1905].

der jodometrischen Bestimmung ausgezeichnet übereinstimmen, obwohl der Fehler des benutzten Antimon-Atomgewichtes — 1.33 % beträgt (Mittel von 15 Analysen 37.17 % Sb im Brechweinstein und 37.15 % jodometrisch).

Die Entfärbung von Methylorange fällt unter den beim Arsen angegebenen Bedingungen mit dem potentiometrischen Endpunkt zusammen.

In der Hitze ließ sich dreiwertiges Antimon gleichfalls gut potentiometrisch titrieren; der Umschlagspunkt liegt praktisch an der gleichen Stelle wie bei Zimmertemperatur. Es ist nur erforderlich, rasch zu arbeiten, da sich heiße Antimontrichlorid-Lösungen an der Luft oxydieren. Eine 45 Min. nahe am Siedepunkt gehaltene Lösung verbrauchte z. B. 7 % weniger Bromat. Daß es sich dabei nicht um Verflüchtigung handelte, konnte direkt nachgewiesen werden und ergab sich auch daraus, daß die Lösung nach Reduktion mit Titantrichlorid in der unten beschriebenen Weise wieder den richtigen Wert ergab.

Die potentiometrische Ausführung der Arsen- und Antimontitration mit Bromat unter Gegenschaltung des Umschlagspotentials besitzt gegenüber der Anwendung von Farbstoffindicatoren den Vorzug, daß man den Verlauf der Titration und das Herannahen des Endpunktes deutlich verfolgen und somit viel rascher und sicherer titrieren kann; die Resultate sind in noch weiteren Grenzen von der Salzsäure-Konzentration unabhängig und der »elektrische Indicator« spricht momentan an im Gegensatz zum Farbstoff.

Nach einigen vorläufigen Versuchen läßt sich auch Thallium in der gleichen Weise ausgezeichnet bestimmen<sup>1)</sup>; in heißer, 3-proz. Salzsäure ergab sich das gleiche Umschlagspotential wie für Arsen und Antimon, und an Stelle von 9.98 ccm Bromat verbrauchten wir 10.00, 10.01, 9.96 ccm. Schweflige Säure, Kaliumferrocyanid und Hydrazin zeigten gleichfalls große Potentialsprünge bei 380 Ohm; bei Hydrazin stellen sich die Potentiale jedoch sehr langsam ein, noch langsamer bei der Bromierung von Anilin, die keinen brauchbaren Sprung lieferte.

Reduktion des fünfwertigen Antimons: Um fünfwertiges Antimon der Bestimmung mit Bromat zugänglich zu machen, muß es zuerst quantitativ zum dreiwertigen Zustand reduziert werden. Als Reduktionsmittel dient vielfach schweflige Säure<sup>2)</sup>, deren Überschuß weggekocht wird. Abgesehen davon, daß diese Operation Zeit in Anspruch nimmt, kann sich bei unbehindertem Luftzutritt und zu langem Kochen wieder etwas Antimon oxydieren. Reduktion mit Jodwasserstoff kommt im vorliegenden Fall nicht in Betracht, da der Überschuß des Jodwasserstoffs durch das Bromat gleichfalls oxydiert wird.

Streng<sup>3)</sup> reduzierte fünfwertiges Antimon in salzsaurer Lösung mit überschüssiger, titrierter Zinnchlorür-Lösung bei 40° und bestimmte den Überschuß mit Bichromat unter Verwendung von Jodkalium und Stärke als Indicator. Jean<sup>4)</sup> setzte eine bekannte Menge Kupfersulfat-Lösung zu und titrierte direkt mit Zinnchlorür bis zum Verschwinden der Grünfärbung. Pinkhof<sup>5)</sup> konnte indes bei der Reduktion mit Zinnchlorür nur einige Male einen brauchbaren Sprung erhalten.

Wir versuchten, ein Reduktionsmittel zu finden, dessen Überschuß sich unter potentiometrischer Kontrolle mit Bromat fortoxydieren ließe. Es läuft dies darauf

<sup>1)</sup> Sponholz (Fr. 31, 520 [1892]) titrierte Thallosalz mit Bromwasser bis zur Gelbfärbung.

<sup>2)</sup> vergl. Nissenson und Siedler, Ch. Z. 1903, 750.

<sup>3)</sup> Pogg. Ann. 114, 493 [1855].

<sup>4)</sup> Bl. [3] 9, 256 [1893]. <sup>5)</sup> Dissertat., Amsterdam 1919.

hinaus, ob man diesen Überschuß und dreiwertiges Antimon nebeneinander titrieren kann, d. h. ob bei Beginn der Antimon-Oxydation und vollendetem Zerstörung des Reduktionsmittels ein brauchbarer Potentialsprung auftritt. Die von diesem Wendepunkt an bis zum Umschlag bei 380 Ohm verbrauchte Bromatmenge würde dann dem vorhandenen Antimon entsprechen. Auf diese Weise gelang es, Cuprosalz mit überschüssigem Titantrichlorid zu reduzieren und das Cuprosalz mit Bromat oder Bichromat zu bestimmen<sup>1)</sup>. Dazu ist offenbar erforderlich, daß der mehr horizontale Teil der Titrationskurve des Reduktionsmittels im ganzen wesentlich tiefer liegt als die entsprechende Partie in der Kurve des Antimons; es genügt nicht, daß die Normalpotentiale beider Oxydationsvorgänge stark differieren, weil nicht die aktuelle Ionen-Konzentration, sondern die Gesamtmenge des zu bestimmenden Stoffes von Bedeutung ist. Sodann muß aber auch das Reduktionsmittel kleine Mengen fünfwertigen Antimons praktisch momentan reduzieren, denn beim Wegoxydieren des Reduktionsmittels wird namentlich gegen den ersten Potentialsprung zu an der Einfallsstelle der Bromatropfen immer auch etwas Antimon mit oxydiert werden; bei langsamer Reduktion und Potentialbestimmung durch das Verhältnis  $Sb^5/Sb^3$  tritt dann dieser Sprung zu früh auf.

Tatsächlich scheint bei Verwendung von Zinchlorür in der Kälte das Potential im Ungleichgewicht durch  $Sn^4/Sn^2$  bestimmt zu werden; denn bei Zusatz einer ungenügenden Menge von  $SnCl_2$  zur Antimonpentachlorid-Lösung sinkt die E.M.K. der Titrationskette alsbald auf Werte, die der Titrationskurve des Zinchlorürs angehören. Selbst in konz. Salzsäure erfolgt die Reduktion in der Kälte langsam, und beim Aufoxidieren mit Bromat ist zwar ein erheblicher Sprung bei etwa 150 Ohm zu bemerken, doch sind die Resultate erwartungsgemäß viel zu niedrig. In der Hitze verläuft die Reduktion bei mindestens 10% HCl rasch, und die Titration mit Bromat ergibt zunächst einen großen Sprung, beispielsweise von 50–210 Ohm, denn schließlich jener bei 380 Ohm folgt, welcher das Ende der Antimon-Oxydation anzeigen. Die zwischen beiden Wendepunkten verbrauchte Bromatlösung entsprach nun in vielen Fällen dem vorhandenen Antimon, häufig wurden aber bis  $1/2\%$  zu hohe Resultate erhalten.

Die Anwendung von Titantrichlorid als Reduktionsmittel lieferte das gleiche Ergebnis. Schon in 5-proz. Salzsäure verläuft hier die Einwirkung rasch. Mit den zu hohen Werten standen offenbar gewisse Unregelmäßigkeiten in Zusammenhang, die am ersten Wendepunkt zu beobachten waren. Auf letzteren folgte nämlich oft ein kleinerer Sprung, der jedoch als Anfang der Antimon-Oxydation stets zu kleine Werte ergab. Vielleicht handelt es sich um eine ganz langsame Potentialeinstellung, hervorgerufen durch langsame Reduktion; in der Gegend des ersten Sprunges sind ja die Konzentrationen von fünfwertigem Antimon und Stannosalz klein.

Sehr gute Resultate erhielten wir dagegen durch Oxydation des überschüssigen Titantrichlorids an der Luft. Antimontrichlorid nimmt in der heißen Lösung nur verhältnismäßig langsam Sauerstoff auf, und solange dreiwertiges Titan zugegen ist, bildet sich begreiflicherweise kein fünfwertiges Antimon. Die Luftröpfchenempfindlichkeit des  $TiCl_3$  ist jedoch viel geringer, als aus manchen Literaturangaben<sup>2)</sup> hervorgeht, so daß es längere Zeit dauert, bis ein kleiner Überschuß entfernt ist. Wir fanden aber, daß kleine Mengen Kupfersulfat die Oxydation sehr erheblich beschleunigen, weil das gebildete Cuprosalz mit dem Luftsauerstoff rasch reagiert. Die Entfernung des Titantrichlorid-Überschusses läßt sich am Galvanometer leicht verfolgen: Die E. M. K. steigt rasch bis zu etwa 250 kompensierenden Ohm und wird dann praktisch konstant; bei längerem Warten erfolgt ein leichter Anstieg, bewirkt durch die Oxydation des Antimons.

Man verfährt zur Reduktion von fünfwertigem Antimon folgendermaßen: Die an HCl mindestens 5-proz. Lösung wird nahe zum Sieden erhitzt und

<sup>1)</sup> Zintl und Wattenberg, B. 55, 3366 [1922].

<sup>2)</sup> vergl. Moser, Z. a. Ch. 110, 130 [1920].

mit Titantrichlorid-Lösung (am besten aus einer Bürette) versetzt, bis das Galvanometer bei 150 Ohm durch Null geht. Dann steckt man 250 Ohm ab, setzt 3 Tropfen 1-proz. Kupfersulfat-Lösung zu und läßt unter gutem Rühren die Luft möglichst ungehindert zutreten. Nach einigen Minuten bleibt die Galvanometernadel stehen, worauf dann sofort mit Bromatlösung bis 380 Ohm titriert wird. Brechweinstein-Lösungen, die sicher nur dreiwertiges Antimon enthielten, verbrauchten so 19.54 und 19.55 ccm Bromat, während die direkte Titration 19.55 ccm erforderte. Daraus geht hervor, daß am Ende der Titan-Oxydation das Antimon quantitativ dreiwertig vorliegt. Die nachfolgenden Analysen wurden mit einer Standardlösung aus Antimon »Kahlbaum« ausgeführt; die abgemessenen Proben wurden jeweils zuerst mit Bromat oxydiert.

ccm Sb	ber. ccm	gef. ccm	HCl %
10	13.78	13.79	10
10	13.78	13.78	5
10	13.78	13.76	5
10	13.78	13.77	5
20	27.56	27.57	5
20	27.56	27.58	5

Die Titantrichlorid-Lösung wurde aus dem bei Kahlbaum käuflichen Präparat durch Verdünnen mit Salzsäure auf Fünftelnormalität hergestellt. Ihr Eisengehalt erforderte eine der verbrauchten Menge entsprechende kleine Korrektur am Resultat, die sich durch potentiometrische Titration einer größeren Menge der Lösung ergab.

Da einerseits die direkte Titration und andererseits diese Reduktionsmethode Werte liefern, die sehr gut mit dem Gewicht des in Schwefelsäure gelösten Antimons übereinstimmen, so folgt, daß sich metallisches Antimon quantitativ dreiwertig in heißer konz. Schwefelsäure löst.

Die geschilderte Methode zur Bestimmung von fünfwertigem Antimon läßt sich nun auch ohne Potentialmessungen ausführen, wenn man Phosphorwolframsäure als Indicator benutzt, die mit dreiwertigem Titan Wolframblau liefert. Die Reduktion von fünfwertigem Antimon durch das (kolloide) Wolframblau verläuft indessen etwas langsam, so daß bei Zusatz von Titantrichlorid zu heißer, salzsaurer Antimonpentachlorid-Lösung bei Gegenwart von wenig Phosphorwolframsäure eine schwache, bald wieder verschwindende Blaufärbung schon vor vollendetener Reduktion eintritt. Indigo oder Methylenblau eignen sich viel schlechter als Phosphorwolframsäure.

Man verfährt so: Die mindestens 5 % freie HCl enthaltende Lösung des fünfwertigen Antimons wird fast zum Sieden erhitzt und dann (nicht umgekehrt, da sonst die Phosphorwolframsäure unnötig hydrolysiert wird) mit 10 Tropfen einer 10-proz. Phosphorwolframsäure-Lösung versetzt. Nun wird unter beständigem Umschwenken aus einer Bürette Titantrichlorid-Lösung zugesetzt, bis eine kräftige Blaufärbung eintritt, die in etwa 2 Min. nicht verschwindet. Zweckmäßig ist die Titanlösung ebenfalls mindestens 5-proz. an HCl, damit in der Antimonlösung die Säure-Konzentration nicht zu stark sinkt. Nach Zugabe von 3 Tropfen 1-proz. Kupfersulfat-Lösung als Katalysator schwenkt man bei möglichst ungehindertem Luftzutritt um, wobei die blaue Farbe in 1—2 Min. verschwindet. Dann wird sofort mit Bromat und Methylorange als Indicator titriert.

Für den geringen Eisengehalt der Titanlösung ist eine Korrektur anzubringen. Ferrosalz reagiert nun so langsam mit Bromat, daß Methylorange schon entfärbt wird, ehe jenes noch vollständig oxydiert ist. Man

muß daher bei der Antimontitration nach der ersten Entfärbung nochmals einen Tropfen des Indicators zusetzen; ein paar Tropfen Bromat führen dann zum Endpunkt. Die Größe der Korrektur pro ccm Reduktionslösung ermittelt man am einfachsten so, daß man eine Brechweinstein-Lösung zuerst regulär mit Bromat titriert, dann in der beschriebenen Weise reduziert und wieder titriert.

Die folgenden Analysen zeigen die Genauigkeit der Methode:

ccm Sb	ber. ccm	gef. ccm
20	14.62	14.62
20	14.62	14.61
20	14.62	14.63
20	14.62	14.62
50	36.53	36.53
50	36.53	36.54

Stannosalz stört diese Antimonbestimmung und auch die potentiometrische in keiner Weise.

**Reduktion der Arsensäure.** Arsensäure ist gegen Reduktionsmittel ziemlich widerstandsfähig. Nissenson und Mittasch<sup>1)</sup> versuchten Arsensäure in schwefelsaurer Lösung durch Kochen mit Natriumsulfit zu reduzieren, erklären aber selbst die Methode für unzuverlässig, da man immer zu kleine Werte erhält.

Nach unseren Erfahrungen reduziert Zinnchlorür in  $1/4$  Stde. nur ganz geringe Mengen, auch in heißer, 20-proz. Salzsäure. Chromchlorür wirkt in verdünnterer Säure gleichfalls wenig ein; in der Hitze fällt gleich elementares Arsen als feinpulvriges Niederschlag aus. Titantrichlorid greift innerhalb kurzer Zeiten überhaupt nicht an<sup>2)</sup>. Nach 3-stündigem Erhitzen einer Lösung von Arsensäure in 15-proz. Salzsäure mit einem Überschuß von Titantrichlorid in der Druckflasche im Wasserbad waren erst etwa 80% reduziert.

**Titration von Antimon neben Arsen.** Die Tatsache, daß Arsensäure durch Titantrichlorid nur äußerst langsam, Antimonsäure aber in heißer salzsaurer Lösung praktisch momentan reduziert wird, läßt sich zur genauen potentiometrischen Titration des Antimons bei Gegenwart von 5-wertigem Arsen benützen. Wir konnten feststellen, daß bei der oben geschilderten potentiometrischen Methode zur Bestimmung von 5-wertigem Antimon ein Zusatz von Arsensäure die Resultate nicht beeinflußt. Wolframblau reduziert aber die Arsensäure viel rascher als  $TiCl_3$ ; die Anwendung von Phosphorwolframsäure als Indicator bei der Reduktion an Stelle der Potentialmessung lieferte infolgedessen unbrauchbare, bis 0.8% zu hohe Antimonwerte.  $TiCl_3$  allein wird vom Antimonpentachlorid sofort verbraucht, und der geringe Überschuß wirkt auf die Arsensäure in der kurzen Zeit nicht ein.

Liegt nun das Arsen quantitativ in der 3-wertigen Form vor, so lassen sich Arsen und Antimon in einer Portion nebeneinander titrieren. In praktischen Fällen handelt es sich häufig um die Bestimmung beider Elemente in ihrem Sulfidgemisch. Nissenson

<sup>1)</sup> Ch. Z. 28, 184.

<sup>2)</sup> Auch Jodlösung wird durch  $TiCl_3$  nicht entfärbt, desgleichen Methylorange; bei letzterem wirkt Phosphorwolframsäure katalytisch.

und Mittasch<sup>1)</sup> geben an, daß beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure Arsen und Antimon daraus 3-wertig in Lösung gehen.

Man bestimmt zunächst die Summe von Arsen und Antimon mit Bromat und titriert dann in der gleichen Lösung das Antimon allein, nachdem es in der geschilderten Weise unter potentiometrischer Kontrolle mit Titantrichlorid reduziert wurde. Diese Methode darf wohl als die einfachste und am wenigsten Zeit erfordern der bisherigen zur Bestimmung jener beiden Elemente in ihren Gemischen bezeichnet werden. Wie die folgenden Analysen zeigen, kann sie sich auch hinsichtlich ihrer Genauigkeit mit allen anderen messen.

As ccm	Sb ccm	Sb		As	
		ber. ccm	gef. ccm	ber. ccm	gef. ccm
20	10	9.97	9.95	21.66	21.87
20	10	9.26	9.28	20.10	20.09
10	20	19.95	19.96	10.83	10.82
10	10	9.26	9.28	10.05	10.04
10	10	9.26	9.26	10.05	10.03
10	40	9.26	9.27	40.20	40.19

Für rasche Näherungsanalysen, bei denen es nicht auf große Genauigkeit ankommt, kann wohl auch an Stelle der Potentialmessung Phosphorwolframsäure als Indicator benutzt werden.

Hrn. Prof. Höngschnid sind wir zu großem Dank verpflichtet; die Untersuchung wurde in seinem Laboratorium ausgeführt.

## 65. Margarete Krüger: Über Benzopyron-sulfonsäuren und Cumarinmercaptane.

(Eingegangen am 6. Dezember 1922.)

Die Darstellung von Benzopyron-sulfonsäuren nach der üblichen Sulfurierungsmethode aromatischer Verbindungen mittels konz. Schwefelsäure ist nicht durchführbar. Vielmehr bedarf die Einwirkung einer wesentlichen Verstärkung. Bei den Cumarinen vermag erst eine rauchende Schwefelsäure von 20% Anhydrid-Gehalt bei einer Temperatur von 70—80° eine SO<sub>3</sub>H-Gruppe dem Benzolkern anzugliedern, bei den Chromonen muß der Anhydrid-Gehalt der Schwefelsäure sogar auf 50% bzw. 70% gesteigert werden, wie Simonis und Mitarbeiter gezeigt haben.

Beim Sulfurieren des 4,7-Dimethyl-cumarins gelang es mir, die 4,7-Dimethyl-cumarin-6-sulfonsäure<sup>2)</sup> zu erhalten, die zum Unterschied von fast allen andern Sulfonsäuren zunächst als weißer Niederschlag in Wasser ausfiel und erst nach längerem Stehen in Lösung ging.

<sup>1)</sup> loc. cit.

<sup>2)</sup> Die Bezeichnung der im Folgenden behandelten Verbindungen ist unter Zugrundelegung der Schemata erfolgt:

